

## УПРАВЛЕНИЕ ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ, СТРУКТУРОЙ И КОМПЛЕКСОМ СВОЙСТВ ВЫСОКОМОДУЛЬНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА МЕТОДАМИ ТЕРМОВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКИ

© 2018 г. А.М. Мамонов, С.С. Слезов, О.Н. Гвоздева

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет) (МАИ (НИУ))

*Статья поступила в редакцию 21.03.17 г., доработана 19.05.17 г., подписана в печать 29.09.17 г.*

Рассмотрены возможность и эффективность применения термоводородной обработки (ТВО) высокомодульного титанового сплава Ti–8,7Al–1,5Zr–2,0Mo с содержанием алюминия, превышающим предельную растворимость в  $\alpha$ -титане. Получены экспериментальные данные о влиянии водорода на фазовый состав и структуру сплава. Проанализированы закономерности фазовых превращений в водородсодержащем сплаве при различных термических воздействиях. Построена фазовая диаграмма системы сплав–водород в интервале концентраций водорода от исходной до 1,0 мас.% и температур от 20 до 1100 °С. Показано, что при концентрации введенного водорода 0,6 % и более закалкой из  $\beta$ -области фиксируется однофазная  $\beta$ -структура. Насыщение водородом до 0,8–1,0 % приводит к реализации сдвигового гидридного  $\beta \rightarrow \delta$ -превращения при закалке с температур ниже 750 °С, а при медленном охлаждении – к частичному эвтектичному превращению  $\beta$ -фазы. Установлено, что водород расширяет область стабильности  $\beta$ -фазы, снижая температуру  $\beta / \alpha + \beta$ -перехода на 210 °С (при 1,0 % Н), и повышает температуру устойчивости  $\alpha_2$ -фазы на 50 °С. Разработаны и опробованы на образцах сплава технологические схемы и режимы ТВО, формирующие два типа структур – субмикроструктурную и бимодальную. Проанализированы механизмы образования этих структур в процессе ТВО. Определены механические свойства образцов сплава. Установлено, что ТВО приводит к увеличению прочности и твердости по сравнению с исходным состоянием. Термоводородная обработка, формирующая микроструктурную структуру, обуславливает снижение характеристик пластичности при максимальной твердости.

**Ключевые слова:** титановый сплав, водород, термоводородная обработка, фазовый состав, структура, механические свойства, объемный эффект.

**Мамонов А.М.** – докт. техн. наук, профессор кафедры материаловедения и технологии обработки материалов (МиТОМ) МАИ (НИУ) (121552, г. Москва, ул. Оршанская, 3). E-mail: mitom@implants.ru.

**Слезов С.С.** – аспирант кафедры МиТОМ МАИ (НИУ). E-mail: slezov93@mail.ru.

**Гвоздева О.Н.** – канд. техн. наук, доцент кафедры МиТОМ МАИ (НИУ). E-mail: gon7133@mail.ru.

**Для цитирования:** Мамонов А.М., Слезов С.С., Гвоздева О.Н. Управление фазовым составом, структурой и комплексом свойств высокомодульного титанового сплава методами термоводородной обработки // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 1. С. 53–63. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-1-53-63.

*Mamonov A.M., Slezov S.S., Gvozdeva O.N.*

### **Control of high-modulus titanium alloy phase composition, structure and complex of properties using thermohydrogen processing methods**

This paper considers the possibility and efficiency of thermohydrogen processing of the high-modulus Ti–8,7Al–1,5Zr–2,0Mo titanium alloy with aluminum content exceeding its solubility limit in  $\alpha$ -titanium. Experimental data on the effect of hydrogen on the alloy phase composition and structure are obtained. Regularities of phase transformations in the hydrogen-containing alloy are analyzed under different thermal effects. An alloy–hydrogen system is diagramed in the hydrogen concentration range from the initial content up to 1,0 wt.% and temperature range from 20 up to 1100 °С. It is shown that a  $\beta$  single-phase structure forms in the alloy via quenching from the temperatures of  $\beta$  range at a hydrogen content of 0,6 wt.% or more. Hydrogen saturation up to 0,8–1,0 wt.% causes  $\beta \rightarrow \delta$  hydride shear transformation during quenching from the temperatures below 750 °С and results in partial eutectoidal  $\beta$  phase transformation at slow cooling. It is stated that hydrogen extends the region of  $\beta$  phase stability by decreasing the temperature of  $\beta / (\alpha + \beta)$  transition by 210 °С (at 1,0 wt.% of hydrogen) and increases the temperature of  $\alpha_2$  phase stability by 50 °С. Technological schemes and modes of thermohydrogen processing are developed and tested using the alloy specimens in order to form the two types of structure – submicrocrystalline and bimodal, and formation mechanisms of these structures under thermohydrogen processing are analyzed as well. Mechanical properties of the alloy specimens are determined. It is stated that thermohydrogen processing results

in growth of strength and hardness as compared with the initial state. The thermohydrogen processing forming submicrocrystalline structure leads to decrease of plasticity characteristics at maximum hardness.

**Keywords:** titanium alloy, hydrogen, thermohydrogen processing, phase composition, structure, mechanical properties, volume effect.

**Mamonov A.M.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of material science and materials processing technology, Moscow Aviation Institute (National Research University) (MAI (NRU)) (121552, Russia, Moscow, Orshanskaya str., 3).

E-mail: mitom@implants.ru.

**Slezov S.S.** – postgraduate student of Department of material science and materials processing technology, MAI (NRU).

E-mail: slezov93@mail.ru

**Gvozdeva O.N.** – Cand. Sci. (Tech.), associate prof., Department of material science and materials processing technology, MAI (NRU). E-mail: gon7133@mail.ru.

**Citation:** *Mamonov A.M., Slezov S.S., Gvozdeva O.N. Upravlenie fazovym sostavom, strukturoi i kompleksom svoistv vysokomodul'nogo titanovogo splava metodami termovodorodnoi obrabotki. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2018. No. 1. P. 53–63. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-1-53-63.*

## Введение

Разработки новых титановых сплавов с повышенным содержанием алюминия, а также сплавов на основе алюминидов титана традиционно рассматривались в плане создания высокожаропрочных и жаростойких материалов для производства ответственных деталей газотурбинных двигателей [1–7]. К одним из основных проблем при разработке сплавов с высокой объемной долей интерметаллидной  $\alpha_2$ -фазы — твердого раствора на основе алюминидов  $Ti_3Al$  относятся низкая термическая стабильность при температурах 500–600 °С и недостаточная технологичность при обработке давлением [8, 9]. Перспективным путем решения этих проблем является применение водородных технологий — в частности, термоводородной обработки (ТВО), основанной на сочетании обратимого легирования водородом с термическим воздействием [10–14].

Однако весьма перспективными могут оказаться и области использования таких сплавов, не связанные с длительным воздействием высоких температур в сочетании с окислительной средой, когда проблема термической нестабильности структуры и свойств не будет лимитирующей. Одной из таких областей является производство изделий медицинского назначения, в частности высоконагруженных имплантатов и хирургических инструментов для ортопедии и травматологии. Для изготовления имплантатов традиционно применяются титановые сплавы с нормальным или пониженным модулем упругости [15–19].

Что касается медицинских инструментов для операций эндопротезирования, то в качестве основных требований должны рассматриваться их коррозионная стойкость, твердость, удельная проч-

ность, износостойкость, жесткость конструкции. Последняя определяется геометрией инструмента и модулем упругости материала. Известно, что алюминий повышает модуль упругости титановых сплавов за счет роста прочности межатомных связей в ГП-решетке титана. Так, при легировании алюминием до 10 мас.% модуль нормальной упругости  $\alpha$ -титана увеличивается почти на 20 % [20]. В этом плане использование высокомодульных титановых сплавов с повышенным содержанием алюминия весьма перспективно для изготовления крупногабаритных ортопедических режущих инструментов. Это позволит создавать надежный, легкий, эргономичный, высокоресурсный хирургический инструментарий.

С другой стороны, проблемы повышения усталостной прочности, трещиностойкости, поверхностной твердости могут быть успешно решены применением инновационных технологий обработки.

Одной из наиболее перспективных комплексных технологий для данной группы титановых сплавов является технология, состоящая в последовательном использовании термоводородной обработки и вакуумного ионно-плазменного азотирования с управляемыми энергетическими, концентрационными и кинетическими параметрами [21, 22].

Проектирование технологических схем и выбор режимов ТВО основаны на построении и анализе диаграмм фазового состава системы сплав—водород, установлении закономерностей фазовых и структурных превращений в этой системе при различных температурно-кинетических параметрах обработки [10].

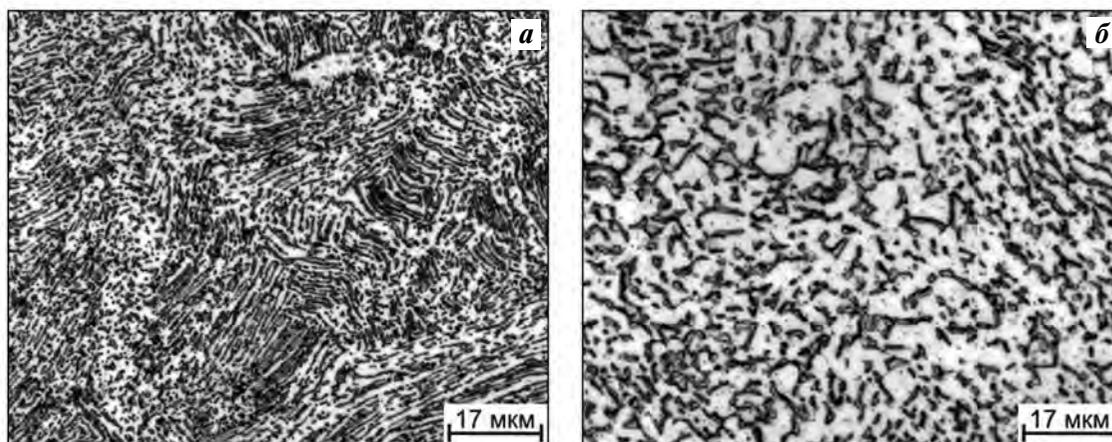


Рис. 1. Структура сплава Ti–8,7Al–1,5Zr–2,0Mo в исходном состоянии (а) и после отжига (б)

Цель настоящей работы — исследование влияния водорода и термических воздействий на фазовый состав, структуру и свойства опытного титанового сплава с высоким содержанием алюминия, превышающим его предельную растворимость в  $\alpha$ -титане, а также разработка и опробование технологических схем ТВО, формирующих микрокристаллическую или бимодальную структуру.

## Материалы и методы исследования

Исследования были проведены на образцах, вырезанных из горячекатаного прутка диаметром 15 мм опытного сплава Ti–8,7Al–1,5Zr–2,0Mo<sup>1</sup>.

Опытная партия прутков была получена по технологии, принятой для жаропрочных титановых сплавов. Содержание алюминия в сплаве превышает предельную растворимость при нормальной температуре в равновесном состоянии, поэтому в его структуре после отжига следует ожидать присутствия упорядоченной  $\alpha_2$ -фазы (см., например, [1, 10, 23, 24]). По коэффициенту  $\beta$ -стабилизации сплав можно отнести к псевдо- $\alpha$ -классу с интерметаллидной  $\alpha_2$ -фазой на основе Ti<sub>3</sub>Al.

Термоводородную обработку проводили в установке Сиверса (МиТОМ, г. Москва, 1990)[10] и вакуумной печи «Вега-3» (ООО «ЭФТ», г. Москва, 2009). Для термической обработки (заковки) использовали лабораторные печи типа СНОЛ-1,6,2,5.1/9-И4 (НПФ «ТерМИКС», г. Москва, 2011).

Рентгеноструктурный анализ выполняли на

<sup>1</sup> Здесь и далее концентрации легирующих элементов и водорода указаны в мас. %.

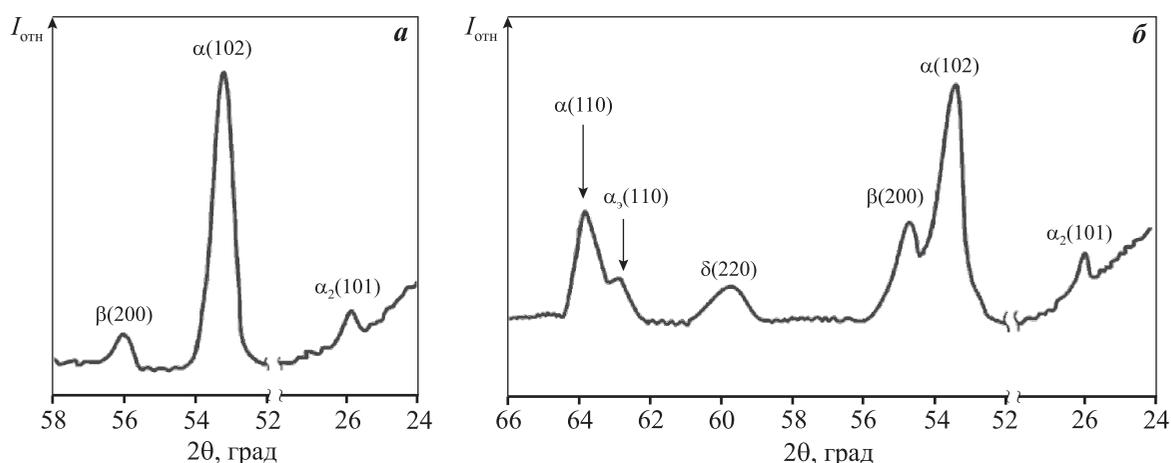
дифрактометрах ДРОН-4 (НПП «Буревесник», г. Ленинград, 1989) и ДРОН-7 (НПП «Буревесник», г. Санкт-Петербург, 2009) в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Микроструктуру исследовали с помощью металлографического микроскопа «Zeiss Axio-Observer» (Carl Zeiss MicroImaging GmbH, Германия, 2009) с системой анализа изображения «ImageExpert Pro 3». Механические свойства при растяжении определяли по ГОСТ 1497-84 на испытательной машине «Tiratest-2300» (Veb Thuringer Industrierwerk Rauenstein, Германия, 1990).

## Результаты и их обсуждение

Для приведения сплава в равновесное состояние исходные образцы подвергали отжигу в вакуумной печи при температуре 950 °С в течение 1 ч. Структура сплава в исходном состоянии и после отжига приведена на рис. 1. Отжиг приводит к рекристаллизации исходной пластинчатой структуры сплава и формированию типичной для рекристаллизованных псевдо- $\alpha$ -сплавов структуры с полиэдрической  $\alpha$ -фазой размером 3–8 мкм и прослойками  $\beta$ -фазы по границам  $\alpha$ -зерен.

Фазовый состав сплава после отжига представлен  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами и малым количеством  $\alpha_2$ -фазы (рис. 2, а). Последнюю идентифицировали по наличию сверхструктурных рефлексов  $\alpha_2$ -фазы на дифрактограмме на малых брэгговских углах. Объемная доля  $\beta$ -фазы, определенная по соотношению интегральных интенсивностей рефлексов (10.2)  $\alpha$ -фазы и (200)  $\beta$ -фазы, составила 5–10 %.

Насыщение образцов водородом проводили при температуре 800 °С до концентраций  $X_H = 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$  и 1,0 % с абсолютной погрешностью



**Рис. 2.** Фрагменты дифрактограмм сплава Ti–8,7Al–1,5Zr–2,0Mo после отжига при  $t = 950\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч (**а**) и после насыщения водородом до концентрации 0,8 % (**б**)

до 0,02 %. После гидрирования образцы охлажда-ли с печью.

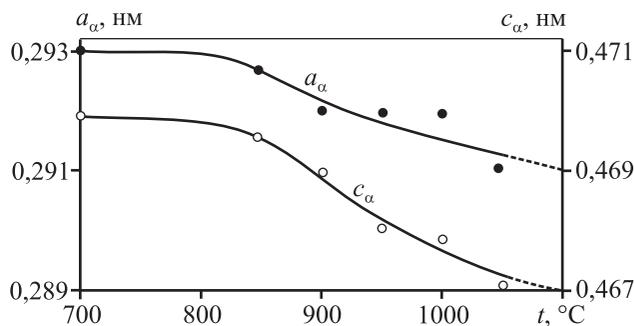
Легирование водородом до концентрации 0,8 % не изменяет фазового состава, но приводит к увеличению при нормальной температуре объемной доли  $\beta$ -фазы. Так, при  $X_H = 0,6\%$  доля  $\beta$ -фазы повышается до 40–45 об.%. При содержании водорода 0,8 % и более в сплаве в процессе охлаждения от температуры гидрирования протекает частичное эвтектоидное превращение  $\beta \rightarrow \alpha_3 + \delta$  с выделением гидридной  $\delta$ -фазы с составом, близким к  $TiH_2$  (см. рис. 2, б). При нормальной температуре структура сплава с концентрацией водорода от 0,8 до 1,0 % состоит из  $\beta$ -,  $\alpha$ -,  $\alpha_2$ -фаз и эвтектоидной смеси ( $\alpha_3$ - и  $\delta$ -фаз). Количество эвтектоида увеличивается с ростом содержания водорода.

Для определения температуры  $\alpha + \beta / \beta$ -перехода ( $A_{C_3}$ ), фазового состава и структуры сплава, легированного водородом, при повышенных температурах образцы нагревали до  $t = 700 \div 1100\text{ }^\circ\text{C}$  (с интервалами 10–50  $^\circ\text{C}$ ) в печи с воздушной атмосферой и после выдержки в течение 0,5–2,0 ч (в зависимости от температуры) охлаждали в воде. Нагрев до  $t = 800\text{ }^\circ\text{C}$  образцов с исходным содержанием водорода не приводит к изменению фазового состава. При закалке с температур 800  $^\circ\text{C}$  и выше  $\alpha_2$ -фаза не фиксируется. Это подтверждается отсутствием сверхструктурного максимума (10.1) на дифрактограммах, а также уменьшением периода решетки  $\alpha$ -фазы при закалке с температуры 850  $^\circ\text{C}$  и выше (рис. 3). Уменьшение периода решетки  $\alpha$ -фазы объясняется тем, что при растворении  $\alpha_2$ -фазы  $\alpha$ -матрица обогащается алюминием. Закалкой с температуры 1100  $^\circ\text{C}$  фиксируется только

мартенсит  $\alpha'$ , что позволяет определить температуру  $A_{C_3}$  для сплава с исходным содержанием водорода равной  $\approx 1080\text{ }^\circ\text{C}$ .

Легирование сплава водородом приводит к повышению термодинамической стабильности  $\beta$ -фазы, снижению температуры  $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ -перехода ( $A_{C_3}$ ) и увеличению температуры существования упорядоченной  $\alpha_2$ -фазы. Температуру  $A_{C_3}$  определяли по данным рентгеновской дифрактометрии и металлографического анализа закаленных образцов, а именно по наличию рефлексов первичной  $\alpha$ -фазы на дифрактограммах и ее частиц в микроструктуре, с точностью  $\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ . Температура  $A_{C_3}$  при концентрации водорода 0,4 % снижается до 1000  $^\circ\text{C}$ , а при  $X_H = 1,0\%$  — до 870  $^\circ\text{C}$ .

При закалке сплава с содержанием водорода 0,1 % из  $\beta$ -области высокотемпературная  $\beta$ -фаза претерпевает полное, а при концентрациях водорода от 0,2 до 0,4 % — частичное мартенситное



**Рис. 3.** Температурная зависимость периодов кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы сплава Ti–8,7Al–1,5Zr–2,0Mo с исходным содержанием водорода

превращение  $\beta \rightarrow \alpha''$  с формированием, соответственно,  $\alpha''$ - и  $(\beta + \alpha'')$ -структур. При содержании водорода от 0,6 до 1,0 % мартенситное превращение при закалке из  $\beta$ -области не реализуется и при нормальной температуре фазовый состав сплава представлен только метастабильной  $\beta$ -фазой.

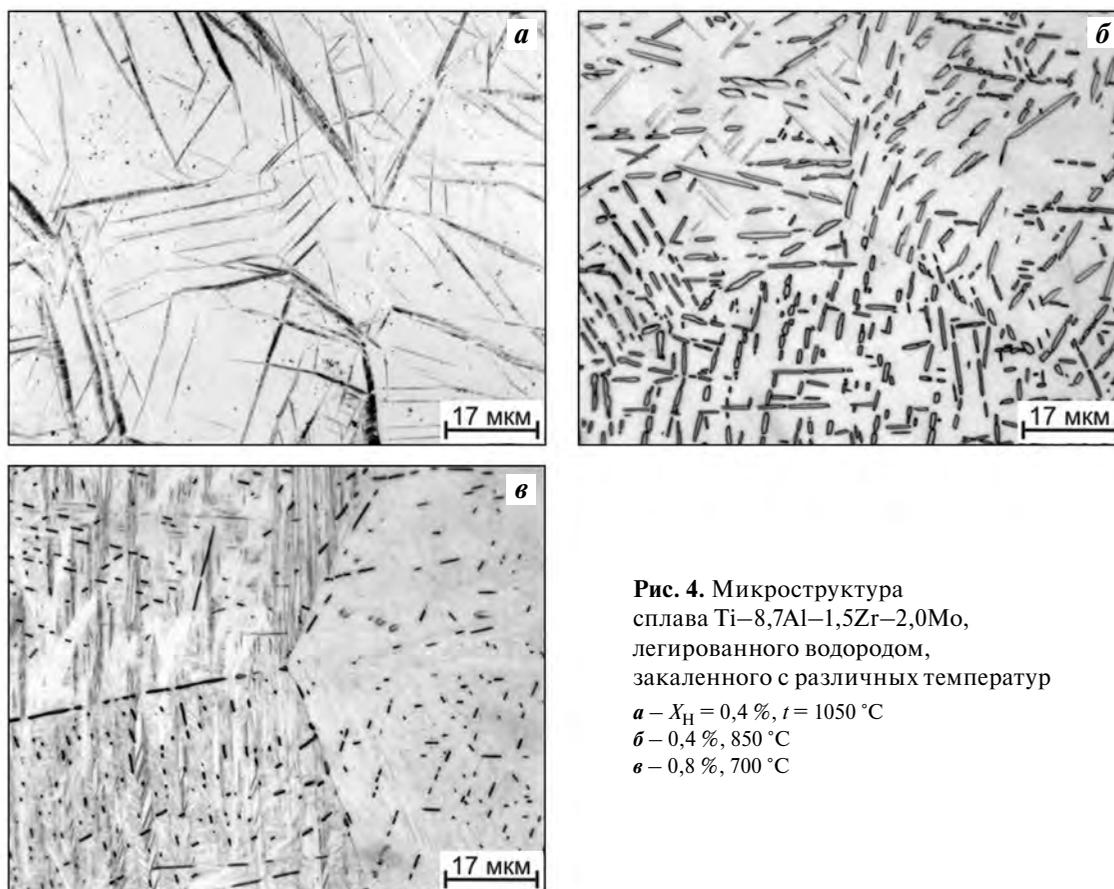
При  $X_H = 0,4$  % температура растворения  $\alpha_2$ -фазы составляет 850 °С, что на 50 °С выше данной температуры для сплава с исходным содержанием водорода. Увеличение температуры существования  $\alpha_2$ -фазы при легировании водородом обусловлено повышением ее устойчивости к разупорядочению, что согласуется с данными работы [23], в которой исследовано влияние водорода на процессы упорядочения в двухкомпонентных сплавах системы Ti—Al.

На рис. 4 в качестве примера приведена микроструктура образцов сплава, легированного водородом, после закалки с различных температур. Так, при закалке сплава с 0,4 % водорода с температуры 1050 °С (см. рис. 4, а) реализуется частичное мартенситное превращение  $\beta \rightarrow \alpha''$  и формируется  $\beta + \alpha''$ -структура с тонкопластинчатым  $\alpha''$ -мартенситом в  $\beta$ -матрице. При закалке образцов с тем же

содержанием водорода от температуры 850 °С мартенситное превращение подавлено вследствие более высокого содержания в  $\beta$ -фазе водорода [10, 25] и структура сплава представлена частицами первичной  $\alpha$ -фазы (частично фрагментированными пластинами толщиной 1—2 мкм) в теле и по границам зерен  $\beta$ -матрицы (см. рис. 4, б).

На рис. 5 показано изменение объемной доли и периода кристаллической решетки  $\beta$ -фазы в зависимости от температуры нагрева под закалку. С ростом этой температуры период решетки  $\beta$ -фазы образцов, легированных водородом до концентраций 0,1—0,4 %, уменьшается, что обусловлено увеличением количества  $\beta$ -фазы и обеднением ее водородом.

При закалке сплава с содержанием водорода 0,8 и 1,0 % от температуры 750 °С и ниже происходит гидридное  $\beta \rightarrow \delta$ -превращение мартенситоподобного сдвигового характера. Его причиной являются, по-видимому, сильное обогащение  $\beta$ -фазы водородом (особенно вблизи межфазных  $\beta / \alpha$ -границ) и снижение ее устойчивости по отношению к гидриду. Гидридная фаза выделяется в виде тонких пластин преимущественно вблизи  $\beta / \alpha$ -гра-

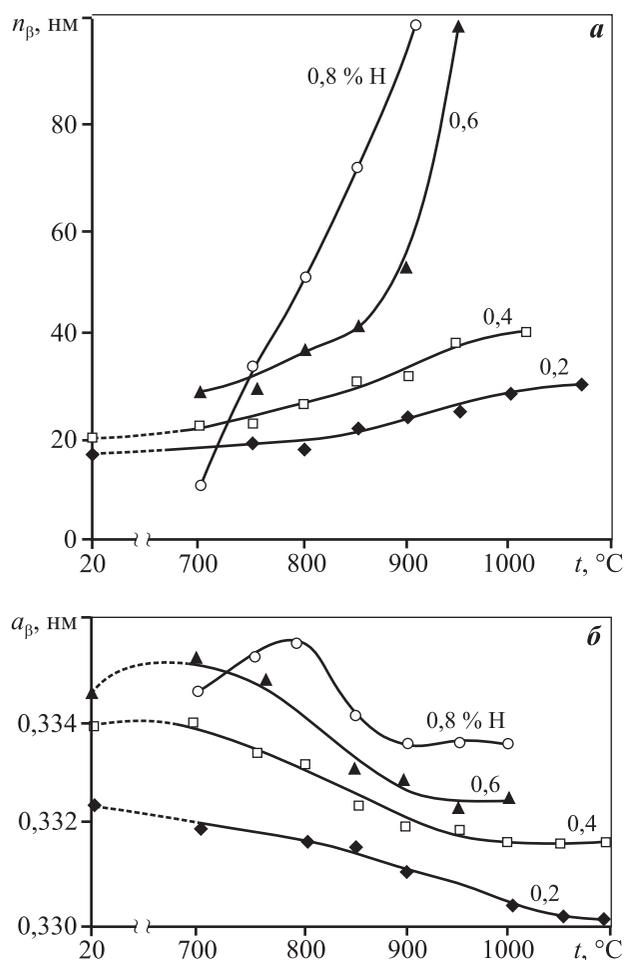


**Рис. 4.** Микроструктура сплава Ti—8,7Al—1,5Zr—2,0Mo, легированного водородом, закаленного с различных температур

*a* —  $X_H = 0,4$  %,  $t = 1050$  °С

*б* — 0,4 %, 850 °С

*в* — 0,8 %, 700 °С



**Рис. 5.** Влияние температуры нагрева под закалку и концентрации водорода на объемную долю (а) и период кристаллической решетки (б)  $\beta$ -фазы в сплаве Ti–8,7Al–1,5Zr–2,0Mo

ниц (см. рис. 4, в) и четко идентифицируется на рентгенограммах. Гидридное превращение приводит к резкому уменьшению количества  $\beta$ -фазы и

периода ее решетки вследствие перехода водорода в  $\delta$ -фазу (см. рис. 5).

Развитие  $\beta \rightarrow \delta$ -превращения в процессе закалки не позволяет определить этим методом температурно-концентрационную границу существования гидридной фазы в сплаве с содержанием водорода от 0,8 до 1,0 %. Поэтому для сплава с  $X_H = 0,8$  и 1,0 % были проведены высокотемпературные рентгеновские исследования. Образцы нагревали в высокотемпературной камере дифрактометра ДРОН-4 до температур 200–450 °С с интервалом 50 °С и проводили съемку дифрактограмм при этих температурах. Их анализ показал, что в сплаве с  $X_H = 0,8$  и 1,0 % обратное эвтектидное превращение при нагреве завершается при температурах 350 и 400 °С соответственно, что определялось по отсутствию дифракционных максимумов гидридной фазы на дифрактограмме при температуре съемки.

Данные о фазовом составе сплава с разным содержанием водорода после закалки с различных температур обобщены в табл. 1. Идентификацию фаз на дифрактограммах проводили по наличию и положению следующих рефлексов:  $\alpha$ -фазы — (10.0), (10.1), (10.2), (11.0), (10.3) и др.;  $\beta$ -фазы — (200), (211); гидридной  $\delta$ -фазы ( $TiH_2$ ) — (220); мартенситной  $\alpha''$ -фазы — (11.2), (02.2), (11.3) и др.; упорядоченной  $\alpha_2$ -фазы — по сверхструктурным рефлексам (10.1) и (11.0) под соответствующими брегговскими углами с учетом смещения их углового положения вследствие наличия легирующих элементов замещения и водорода.

По результатам проведенных экспериментов и с учетом классических представлений о формировании фазового состава и структуры титановых сплавов при термической [24] и термоводородной

Таблица 1

**Фазовый состав сплава Ti–8,7Al–1,5Zr–2,0Mo с разным содержанием водорода после закалки**

$X_H$ , мас.%	Температура нагрева под закалку, °С							
	1100	1050	1000	950	900	850	800	≤ 750
Исходное	$\alpha'$	$\alpha + \alpha'$	$\alpha + \alpha'' + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta + \alpha_2$	$\alpha + \beta + \alpha_2$	—
0,1	$\alpha''$	$\alpha + \alpha''$	$\alpha + \alpha'' + \beta$	$\alpha + \beta + (\alpha'')$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta + \alpha_2$	—
0,2	—	$\alpha'' + \beta$	$\alpha + \alpha'' + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta + \alpha_2$	—
0,4	—	$\alpha'' + \beta$	$\alpha'' + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta + \alpha_2$	$\alpha + \beta + \alpha_2$	—
0,6	—	—	—	$\beta$	$\beta$	$\alpha + \beta + \alpha_2$	$\alpha + \beta + \alpha_2$	$\alpha + \beta + \alpha_2$
0,8	—	—	—	—	$\beta$	$\alpha + \beta + \alpha_2$	$\alpha + \beta + \alpha_2$	$\alpha + \beta + \alpha_2 + (\delta)$
1,0	—	—	—	—	$\beta$	$\alpha + \beta + \alpha_2$	$\alpha + \beta + \alpha_2$	$\alpha + \beta + \alpha_2 + \delta$

Примечание. В скобках указаны фазы, идентифицированные по очень слабым рефлексам.

[25] обработках была построена диаграмма фазового состава сплава Ti—8,7Al—1,5Zr—2,0Mo, легированного водородом (рис. 6). Ее анализ позволяет сделать следующие выводы. Повышение концентрации водорода от исходной до 1,0 % приводит к снижению температуры  $\beta + \alpha \rightarrow \beta$ -перехода на 210 °С и увеличению объемной доли  $\beta$ -фазы при температурах  $\beta + \alpha(\alpha_2)$ -области. Температура существования в структуре сплава  $\alpha_2$ -фазы при легировании водородом увеличивается на 50 °С. В сплаве с содержанием водорода свыше 0,8 % в процессе закалки с температур ниже 750 °С реализуется частичное гидридное превращение  $\beta \rightarrow \delta$ , имеющее сдвиговой характер. Обратное эвтектическое превращение  $\alpha + \delta \rightarrow \beta$  при нагреве сплава с 0,8—1,0 % водорода завершается при температурах 350—400 °С.

Построенная диаграмма является основным «инструментом» для проектирования технологических схем ТВО сплава. При выборе схемы и параметров наводороживающего (НО) и вакуумного (ВО) отжига необходимо также учитывать изменение объемных эффектов  $\beta \leftrightarrow \alpha$ -превращений, протекающих в сплаве при этих операциях. Полученные данные о периодах кристаллических решеток фаз (см. рис. 3 и 5, б) позволяют по известным соотношениям [10] рассчитать атомные объемы

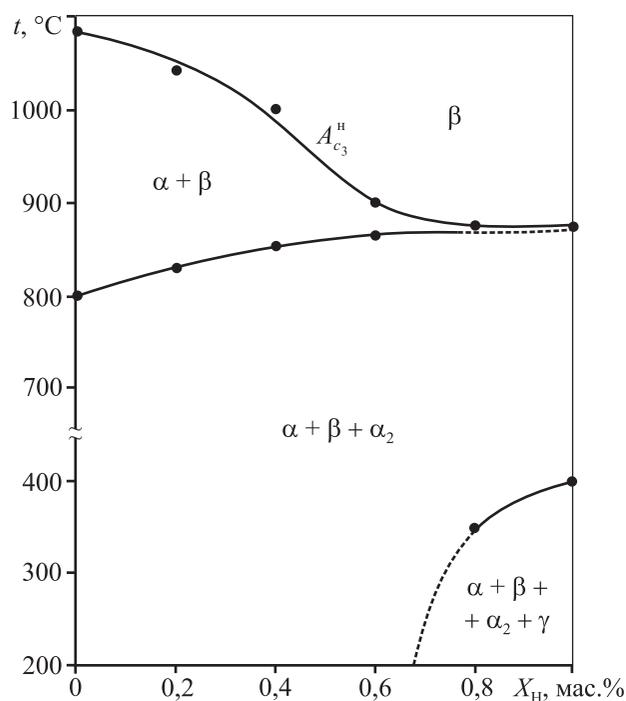


Рис. 6. Температурно-концентрационная диаграмма фазового состава сплава Ti—8,7Al—1,5Zr—2,0Mo, легированного водородом

мы фаз и объемные эффекты превращений. Они в значительной степени определяют размеры и морфологию  $\alpha$ -частиц, образующихся в результате изотермического  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в процессе вакуумного отжига при постоянной температуре и непрерывно уменьшающемся содержании водорода в сплаве и  $\beta$ -фазе, а также атермического  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения при охлаждении после окончания процесса гидрирования [10, 25].

В сплаве без водорода атомный объем  $\beta$ -фазы больше атомного объема  $\alpha$ -фазы. Объемный эффект  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения (при охлаждении) составляет около 3,5 %. Легирование водородом приводит к увеличению атомного объема  $\beta$ -фазы. Возрастание объемной доли  $\beta$ -фазы в  $(\alpha + \beta)$ -области (см. рис. 5, а) и, соответственно, снижение доли  $\alpha$ -фазы обуславливают рост содержания  $\alpha$ -стабилизатора алюминия в последней. Это вызывает уменьшение атомного объема  $\alpha$ -фазы, поскольку алюминий снижает периоды ГП-решетки  $\alpha$ -фазы. Поэтому повышение концентрации водорода в сплаве должно приводить к росту объемных эффектов  $\beta \leftrightarrow \alpha$ -превращений. Расчеты показали, что при содержании водорода в сплаве 0,1 и 0,6 (0,8) % объемные эффекты  $\beta \leftrightarrow \alpha$ -превращений при температуре 700 °С составляют, соответственно, 4,5—4,8 и 8,0—8,8 %. Большие значения объемного эффекта  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения при дегазации сплава приводят к высоким упругим напряжениям на когерентной границе  $\alpha$ -зародыша с  $\beta$ -матрицей и потере когерентности этой границы («отрыву» зародыша) на ранних этапах роста. Дальнейший рост  $\alpha$ -частицы связан с диффузионным перераспределением основных легирующих элементов между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами, которое при сравнительно низких температурах вакуумного отжига (650—700 °С) идет медленно, затрудняя диффузионный рост  $\alpha$ -частиц. Таким образом, при сочетании высоких объемных эффектов с низкой температурой изотермического фазового  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, инициированного удалением водорода при вакуумном отжиге, процессы зарождения  $\alpha$ -фазы доминируют над процессами ее роста. Это приводит к формированию мелкодисперсной «вторичной»  $\alpha$ -фазы пластинчатой морфологии [26, 27].

На основе полученных результатов были разработаны и опробованы на образцах размерами  $\varnothing 12 \times 20$  мм два режима наводороживающего отжига сплава Ti—8,7Al—1,5Zr—2,0Mo:

1) наводороживающий отжиг при  $t = 880$  °С до концентрации водорода 0,8 % с последующим

Таблица 2

**Механические свойства сплава Ti–8,7Al–1,5Zr–2,0Mo после ТВО**

Режимы обработки	Механические свойства				
	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	HRC
ТВО-1 НО: $t = 880\text{ }^\circ\text{C}$ , $X_H = 0,8\%$ ВО: $t = 500\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч + $680\text{ }^\circ\text{C}$ , 7 ч	1100	1060	4	9	43
ТВО-2 НО: $t = 900 \rightarrow 800\text{ }^\circ\text{C}$ , $X_H = 0,6\%$ ВО: $t = 500\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч + $680\text{ }^\circ\text{C}$ , 7 ч	1080	1020	11	25	38
Отжиг $t = 950\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч	1020	960	14	30	32

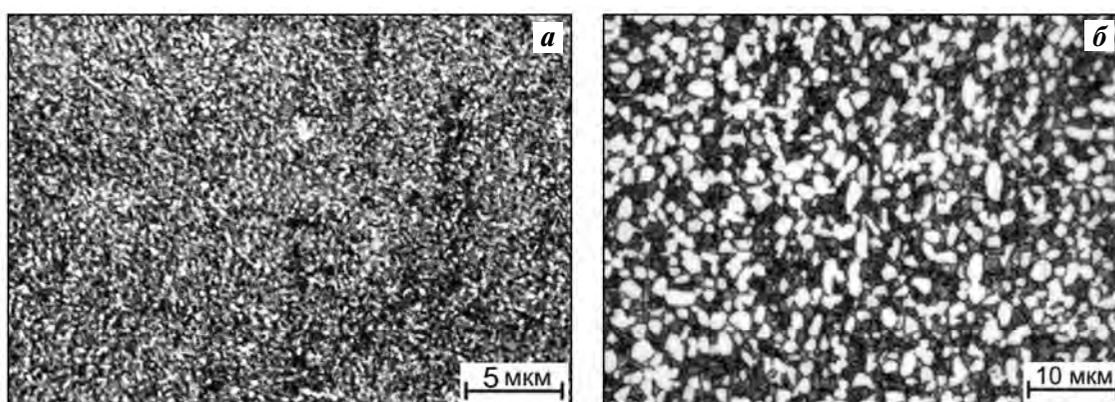


Рис. 7. Структура сплава Ti–8,7Al–1,5Zr–2,0Mo после ТВО по схемам 1 (а) и 2 (б)

ускоренным охлаждением в установке Сивертса ( $V_{охл} \approx 1\text{ К/с}$ ) для подавления эвтектоидного превращения;

2) наводороживающий отжиг при  $t = 900\text{ }^\circ\text{C}$  с понижением до  $800\text{ }^\circ\text{C}$  до концентрации водорода 0,6 %, охлаждение с той же скоростью, что и в первой схеме.

В первом случае окончание процесса гидрирования соответствовало  $\beta$ -области (см. рис. 6) и после охлаждения фазовый состав сплава был представлен только метастабильной  $\beta$ -фазой. При второй схеме наводороживание происходило в  $(\alpha + \beta)$ -области (см. рис. 6) и после охлаждения структура сплава содержала первичную  $\alpha$ -фазу,  $\beta$ -фазу и небольшое количество  $\alpha_2$ -фазы, образовавшейся в микрообъемах первичной  $\alpha$ -фазы вследствие ее обогащения алюминием [26].

Вакуумный отжиг образцов, наводороженных по обеим схемам, проводили по ступенчатому режиму:  $t = 500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1\text{ ч}$ , нагрев до  $680\text{ }^\circ\text{C}$ , выдержка 7 ч. Концентрация водорода в образцах после вакуумного отжига, определенная спектральным методом на приборе ИСП-51

(ООО «МОРС», г. Троицк, 2000), составила не более 0,008 %.

Первая схема ТВО была направлена на получение мелкодисперсной структуры сплава с микроструктурной  $\alpha$ -фазой [10], вторая — на получение бимодальной структуры с глобулярной первичной  $\alpha(\alpha_2)$ -фазой и мелкодисперсной вторичной  $\alpha$ -фазой в  $\beta$ -матрице. Микроструктуры сплава после ТВО по описанным схемам и режимам приведены на рис. 7.

Анализ структур показывает, что при обработке по первой схеме получена структура с мелкодисперсной  $\alpha$ -фазой в объеме  $\beta$ -зерен без  $\alpha$ -оторочки (см. рис. 7, а). Вторая схема ТВО формирует структуру бимодального типа с глобулярной  $\alpha(\alpha_2)$ -фазой размером 2–5 мкм и мелкодисперсной смесью  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз (рис. 7, б). Аналогичные структуры были получены, например, в работах [13, 27] в результате ТВО с низкотемпературным ( $650\text{—}700\text{ }^\circ\text{C}$ ) вакуумным отжигом. По этим режимам были обработаны заготовки цилиндрических образцов для испытаний на растяжение. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Анализ механических свойств показал, что ТВО по обоим режимам приводит к увеличению прочностных характеристик и твердости. Однако показатели пластичности снижаются, особенно при применении режима 1.

## Выводы

Экспериментально установлено влияние легирования водородом и термической обработки на фазовый состав и структуру опытного титанового сплава Ti—8,7Al—1,5Zr—2,0Mo. Показано, что при концентрации введенного водорода 0,6 % и более закалкой из  $\beta$ -области фиксируется однофазная  $\beta$ -структура. Насыщение водородом до 0,8—1,0 % приводит к реализации сдвигового гидридного  $\beta \rightarrow \delta$ -превращения при закалке с температур ниже 750 °С, а при медленном охлаждении — к частичному эвтектоидному  $\beta \rightarrow \alpha + \delta$ -превращению.

Построена температурно-концентрационная диаграмма фазового состава системы сплав—водород. Установлено, что водород расширяет область стабильности  $\beta$ -фазы, снижая температуру  $\beta / \alpha + \beta$ -перехода на 210 °С (при  $X_H = 1,0$  %), и повышает температуру существования упорядоченной  $\alpha_2$ -фазы на 50 °С.

Разработаны и опробованы на образцах сплава технологические схемы и режимы термоводородной обработки. Определены механические свойства образцов сплава. Установлено, что ТВО приводит к увеличению прочности и твердости по сравнению с отожженным состоянием.

## Литература

1. *Полькин И.С., Колачев Б.А., Ильин А.А.* Алуминиды титана и сплавы на их основе // Технол. легких сплавов. 1997. No. 3. С. 32—39.
2. *Ночовная Н.А., Иванов В.И.* Интерметаллиды на основе титана. Анализ состояния вопроса // Титан. 2007. No. 1. С. 44—48.
3. *Lutjering G., Proske G., Terlinde G.* Influence of microstructure, texture and environment on tensile properties of super alpha 2 // Titanium-95. Science and Technology: Proc. 8th World conf. on titanium (Birmingham, UK, 22—26 Oct. 1995). Institute of Materials, 1996. Vol. 1. P. 332—339.
4. *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: Proc. 11th World conf. on titanium (Kyoto, Japan, 3—7 June 2007). The Japan Institute of Metals, 2007. Vol. 1. P. 671—674.
5. *Roth-Fagaraseanu D., Appel F.* TiAl — new opportunity in the aerospace industry // Ti-2003. Science and Technology: Proc. 10th World conf. on titanium (Hamburg, Germany, 13—18 July 2003). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. Vol. 5. P. 2899—2907.
6. *Hervier Z., Belaygue P., Alexis J., Petit J.-A., Uginet J.-F.* Titanium alloys for high temperature applications // Ti-2007. Science and Technology: Proc. 11th World conf. on titanium (Kyoto, Japan, 3—7 June 2007). The Japan Institute of Metals, 2007. Vol. 2. P. 1349—1353.
7. *Heritier P.* Titanium for high strength aerospace forgings // Ti-2007. Science and Technology: Proc. 11th World conf. on titanium (Kyoto, Japan, 3—7 June 2007). The Japan Institute of Metals, 2007. Vol. 2. P. 1313—1317.
8. *Wang Bin, Jia Tiancong, Zou Dunxue.* A study on long-term stability of Ti3Al-Nb-V-Mo alloy // Mater. Sci. Eng. A. 1992. Vol. 153. No. 1-2. P. 422—426.
9. *Froes F.H., Suryanarayana C., Eliezer D.* Production, characteristics and commercialization of titanium aluminides // ISIJ Intern. 1991. Vol. 31. No. 10. P. 1235—1247.
10. *Ильин А.А., Колачев Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М.* Водородная технология титановых сплавов. М.: МИСиС, 2002.
11. *Senkov O.N., Jonas J.J.* Solute softening of alpha titanium — hydrogen alloys // Advances in the science and technology of titanium alloy processing: Proc. Int. symp. (Anaheim, California, 5—8 Febr. 1996). TMS, 1996. P. 109—116.
12. *Ilyin A.A., Polkin I.S., Mamonov A.M., Nosov V.K.* Thermohydrogen treatment — base of hydrogen treatment of titanium alloys // Titanium-95. Science and Technology: Proc. 8th World conf. on titanium (Birmingham, UK, 22—26 Oct. 1995) Institute of Materials, 1996. P. 2462—2469.
13. *Ilyin A.A., Mamonov A.M., Kusakina Y.N.* Thermohydrogen treatment of shape casted titanium alloys // Advances in the science and technology of titanium processing: Proc. Int. symp. (Anaheim, California, 10—12 Oct. 1997). TMS, 1997. P. 639—646.
14. *Apgar L.S., Yolton C.I., Sagib M.* Microstructure and property modification of vCast alpha-2 titanium alloys by thermochemical processing with hydrogen // Titanium-92. Science and Technology: Proc. 7th World titanium conf. (San-Diego, California. 29 June—2 July 1992). Warrendale, Pa.: Minerals, Metals and Materials Society, 1993. Vol. 2. P. 1331—1335.
15. *Niinomi M.* Titanium alloys for biomedical, dental and healthcare applications // Ti-2007. Science and Technology: Proc. 11th World conf. on titanium (Kyoto, Japan,

- 3—7 June 2007). The Japan Institute of Metals, 2007. Vol. 2. P. 1417—1425.
16. *Tahara M., Kim H.Y., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S.* Effect of addition on mechanical properties of Ti—20Nb—4Zr—2Ta (at%) biomedical superelastic alloy // Ti-2007. Science and Technology: Proc. 11th World conf. on titanium (Kyoto, Japan, 3—7 June 2007). The Japan Institute of Metals, 2007. Vol. 2. P. 1453—1454.
  17. *Jelliti Sami, Richrd Caroline, Retraint Delphine, Demangel Clemence, Landoulsi Jessem.* Surface modification of low-modulus Ti<sub>35</sub>NbXZr alloys with nanotube arrays // Ti-2011: Proc. 12th World conf. on titanium (Beijing, China, 19—24 June 2011). The Japan Institute of Metals, 2011. Vol. 3. P. 2042—2046.
  18. *Dongyan Ding, Hegang Liu, Congqin Ning, Zhaohui Li.* Development of biomedical Ti—Cr alloys with changeable young's modulus via deformation-induced transformation // Ti-2011: Proc. 12th World conf. on titanium (Beijing, China, 19—24 June 2011). The Japan Institute of Metals, 2011. Vol. 3. P. 2046—2050.
  19. *Mi Gong, Minjie Lai, Bin Tang, Hongchao Kou, Jinshan Li, Lian Zhou* Young's modulus of Ti—Cr—Sn—Zr alloys with meta-stable beta phase // Ti-2011: Proc. 12th World conf. on titanium (Beijing, China, 19—24 June 2011). The Japan Institute of Metals, 2011. Vol. 3. P. 2180—2184.
  20. *Коллингз Е.В.* Физическое металловедение титановых сплавов / Пер. с англ. М.: Металлургия, 1988.
  21. *Мамонов А.М., Скворцова С.В., Спектор В.С.* Принципы построения комплексных технологических процессов производства имплантатов из титановых сплавов, включающих вакуумные ионно-плазменные нанотехнологии // Титан. 2012. No. 3. С. 45—50.
  22. *Itoh Y., Itoh A., Azuma H., Hioki T.* Improving the tribological properties of Ti—6Al—4V alloy by nitrogen-ion implantation // Surf. Coat. Technol. 1999. Vol. 111. P. 172—176.
  23. *Белов С.П., Ильин А.А., Мамонов А.М., Александрова А.В.* Теоретический анализ процессов упорядочения в сплаве на основе Ti<sub>3</sub>Al. Влияние водорода на устойчивость интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al // Металлы (РАН). 1994. No. 2. С. 76—80.
  24. *Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А.* Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСИС, 2005.
  25. *Ильин А.А.* Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М.: Наука, 1994.
  26. *Мамонов А.М., Кусакина Ю.Н., Ильин А.А.* Закономерности формирования фазового состава и структуры в жаропрочном титановом сплаве с интерметаллидным упрочнением при легировании водородом // Металлы (РАН). 1999. No. 3. С. 84—87.
  27. *Мамонов А.М., Скворцова С.В., Агаркова Е.О., Умарова О.З.* Физико-химические и технологические основы формирования термостабильных структур биомодального типа в жаропрочных титановых сплавах и сплавах на основе алюминида титана при обратимом легировании водородом // Титан. 2013. No. 3. С. 9—16.

## References

1. *Pol'kin I.S., Kolachev B.A., Il'in A.A.* Alyuminidy titana i splavy na ikh osnove [Aluminides of titanium and alloys on their basis]. *Tekhnologiya legkikh splavov*. 1997. No. 3. P. 32—39.
2. *Nochovnaya N.A., Ivanov V.I.* Intermetallidy na osnove titana. Analiz sostoyaniya voprosa [Intermetallic compounds based on titanium. Analysis of the state of the question]. *Titan*. 2007. No. 1. P. 44—48.
3. *Lutjering G., Proske G., Terlinde G.* Influence of microstructure, texture and environment on tensile properties of super alpha 2. In: *Titanium-95. Science and Technology: Proc. 8th World conf. on titanium* (Birmingham, UK, 22—26 Oct. 1995). Institute of Materials, 1996. Vol. 1. P. 332—339.
4. *Egry I., Brooks R., Holland-Mozitz D., Novakovic R., Matsushita T., Ricci E., Seetharaman S., Wunderlich R.* Temperophysical properties of titanium aluminides. In: *Ti-2007. Science and Technology: Proc. 11th World conf. on titanium* (Kyoto, Japan, 3—7 June 2007). The Japan Institute of Metals, 2007. Vol. 1. P. 671—674.
5. *Roth-Fagaraseanu D., Appel F.* TiAl — new opportunity in the aerospace industry. In: *Ti-2003. Science and Technology: Proc. 10th World conf. on titanium* (Hamburg, Germany, 13—18 July 2003). WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. Vol. 5. P. 2899—2907.
6. *Hervier Z., Belaygue P., Alexis J., Petit J.-A., Uginet J.-F.* Titanium alloys for high temperature applications. In: *Ti-2007. Science and Technology: Proc. 11th World conf. on titanium* (Kyoto, Japan, 3—7 June 2007). The Japan Institute of Metals, 2007. Vol. 2. P. 1349—1353.
7. *Heritier P.* Titanium for high strength aerospace forgings. In: *Ti-2007. Science and Technology: Proc. 11th World conf. on titanium* (Kyoto, Japan, 3—7 June 2007). The Japan Institute of Metals, 2007. Vol. 2. P. 1313—1317.
8. *Wang Bin, Jia Tiancong, Zou Dunxue.* A study on long-term stability of Ti<sub>3</sub>Al-Nb-V-Mo alloy. *Mater. Sci. Eng. A*. 1992. Vol. 153. No. 1-2. P. 422—426.
9. *Froes F.H., Suryanarayana C., Eliezer D.* Production, characteristics and commercialization of titanium alu-

- minides. *ISIJ Intern.* 1991. Vol. 31. No. 10. P. 1235—1247.
10. *Il'in A.A., Kolachev B.A., Nosov V.K., Mamonov A.M.* Vodородnaya tekhnologiya titanovykh splavov [Hydrogen technology of titanium alloys]. Moscow: MISIS, 2002.
  11. *Senkov O.N., Jonas J.J.* Solute softening of alpha titanium — hydrogen alloys. In: *Advances in the science and technology of titanium alloy processing*: Proc. Int. symp. (Anaheim, California, 5—8 Febr. 1996). TMS, 1996. P. 109-116.
  12. *Ilyin A.A., Polkin I.S., Mamonov A.M., Nosov V.K.* Thermohydrogen treatment — base of hydrogen treatment of titanium alloys. In: *Titanium-95. Science and Technology*: Proc. 8th World conf. on titanium (Birmingham, UK, 22—26 Oct. 1995). P. 2462—2469.
  13. *Ilyin A.A., Mamonov A.M., Kusakina Y.N.* Thermohydrogen treatment of shape casted titanium alloys. In: *Advances in the science and technology of titanium processing*: Proc. Int. symp. (Anaheim, California, 10—12 Oct. 1997). TMS. P. 639—646.
  14. *Apgar L.S., Yolton C.I., Sagib M.* Microstructure and property modification of vCast alpha-2 titanium alloys by thermochemical processing with hydrogen. In: *Titanium-92. Science and Technology*: Proc. 7th World titanium conf. (San-Diego, California. 29 June—2 July 1992). Warrendale, Pa.: Minerals, Metals and Materials Society, 1993. Vol. 2. P. 1331—1335.
  15. *Niinomi M.* Titanium alloys for biomedical, dental and healthcare Applications. In: *Ti-2007. Science and Technology*: Proc. 11th World conf. on titanium (Kyoto, Japan, 3—7 June 2007). The Japan Institute of Metals, 2007. Vol. 2. P. 1417—1425.
  16. *Tahara M., Kim H.Y., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S.* Effect of addition on mechanical properties of Ti—20Nb—4Zr—2Ta (at%) biomedical superelastic alloy. In: *Ti-2007. Science and Technology*: Proc. 11th World conf. on titanium (Kyoto, Japan, 3—7 June 2007). The Japan Institute of Metals, 2007. Vol. 2. P. 1453—1454.
  17. *Jelliti Sami, Richrd Caroline, Retraint Delphine, Demangel Clemence, Landoulsi Jesse.* Surface modification of low-modulus Ti<sub>35</sub>NbXZr alloys with nanotube arrays. In: *Ti-2011*: Proc. 12th World conf. on titanium (Beijing, China, 19—24 June 2011). The Japan Institute of Metals, 2011. Vol. 3. P. 2042—2046.
  18. *Dongyan Ding, Hegang Liu, Congqin Ning, Zhaohui Li.* Development of biomedical Ti—Cr alloys with changeable young's modulus via deformation-induced transformation. In: *Ti-2011*: Proc. 12th World conf. on titanium (Beijing, China, 19—24 June 2011). The Japan Institute of Metals, 2011. Vol. 3. P. 2046—2050.
  19. *Mi Gong, Minjie Lai, Bin Tang, Hongchao Kou, Jinshan Li, Lian Zhou* Young's modulus of Ti—Cr—Sn—Zr alloys with meta-stable beta phase. In: *Ti-2011*. Proc. 12th World conf. on titanium (Beijing, China, 19—24 June 2011). The Japan Institute of Metals, 2011. Vol. 3. P. 2180—2184.
  20. *Collings E.W.* The physical metallurgy of titanium alloys. ASM International (OH), 1984.
  21. *Mamonov A.M., Skvortsova S.V., Spektor V.S.* Printsipy postroeniya kompleksnykh tekhnologicheskikh protsessov proizvodstva implantatov iz titanovykh splavov, vkluchayushchikh vakuurnye ionno-plazmennye nanotekhnologii [Principles of construction of complex technological processes for the production of implants made of titanium alloys including vacuum ion-plasma nanotechnologies]. *Titan*. 2012. No. 3. P. 45—50.
  22. *Itoh Y., Itoh A., Azuma H., Hioki T.* Improving the tribological properties of Ti—6Al—4V alloy by nitrogen-ion implantation. *Surf. Coat. Technol.* 1999. Vol. 111. P. 172—176.
  23. *Belov S.P., Il'in A.A., Mamonov A.M., Aleksandrova A.V.* Teoreticheskii analiz protsessov uporyadocheniya v splave na osnove Ti<sub>3</sub>Al. Vliyanie vodoroda na ustoychivost' intermetallida Ti<sub>3</sub>Al [Theoretical analysis of ordering processes in an alloy based on Ti<sub>3</sub>Al. The influence of hydrogen on stability of Ti<sub>3</sub>Al intermetallic compound]. *Metally (RAN)*. 1994. No. 2. P. 76—80.
  24. *Kolachev B.A., Elagin V.I., Livanov V.A.* Metallovedenie i termicheskaya obrabotka tsvetnykh metallov i splavov [Metallurgy and thermal processing of non-ferrous metals and alloys]. Moscow: MISIS, 2005.
  25. *Il'in A.A.* Mekhanizm i kinetika fazovykh i strukturnykh prevrashchenii v titanovykh splavakh [The mechanism and kinetics of phase and structural transformations in titanium alloys]. Moscow: Nauka, 1994.
  26. *Mamonov A.M., Kusakina Yu.N., Il'in A.A.* Zakonomernosti formirovaniya fazovogo sostava i struktury v zharoprochnom titanovom splave s intermetallidnym uprochneniem pri legirovanii vodorodom [Regularities of phase composition and structure formation in heat-resistant titanium alloy with intermetallic hardening at hydrogen alloying]. *Metally (RAN)*. 1999. No. 3. P. 84—87.
  27. *Mamonov A.M., Skvortsova S.V., Agarkova E.O., Umarova O.Z.* Fiziko-khimicheskie i tekhnologicheskie osnovy formirovaniya termostabil'nykh struktur bimodal'nogo tipa v zharoprochnykh titanovykh splavakh i splavakh na osnove alyuminida titana pri obratimom legirovanii vodorodom [Physicochemical and technological principles of thermo-stable bimodal structure type formation in heat-resistant titanium alloys and titanium aluminide based alloys at reversible hydrogen alloying]. *Titan*. 2013. No. 3. P. 9—16.