

Реферат

ВКРМ 94 стр., 38 рис., 11 табл., 85 источников.

ВКРМ состоит из введения, 3 частей, выводов и списка использованной литературы.

ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ВОДОРОДОМ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА ТИТАНА Ti_2AlNb .

Объектом исследования является сплав на основе интерметаллида Ti_2AlNb , ВТИ-4, влияние температуры нагрева под закалку на изменение фазового состава и структуры материала, дополнительно легированного водородом.

В процессе работы исследовались образцы, которые подвергали нагреву под закалку, наводороживающему отжигу, металлографическому и рентгеноструктурному фазовому анализу.

Проведенные исследования показали, что наводороживающий отжиг сплава ВТИ-4 до 0,1-0,2 масс.% водорода приводит к формированию двухфазной ($\beta+O$)-структуры при комнатной температуре, а после наводороживания до 0,3-0,4 масс.% структура сплава является однофазной и представлена O-фазой. Установлено, что дополнительное легирование водородом сплава ВТИ-4 способствует появлению α_2 -фазы и повышению стабильности O-фазы вследствие снижения термодинамической устойчивости B_2 -фазы, приводя к ее разупорядочению в процессе фазовых превращений при снижении температуры нагрева. Построен участок температурно-концентрационной диаграммы системы «сплав ВТИ-4 – водород» в интервале концентраций водорода от 0,006 до 0,4 масс.% и температур 800-1200°C, определяющий границы фазовых областей в этой системе в зависимости от концентрации водорода и температуры нагрева.

Ключевые слова: интерметаллид титана, Ti_2AlNb , орто-фаза, термоводородная обработка, структура, фазовый состав.

Содержание

Введение.....	5
1. Сплавы на основе орторомбического интерметаллида титана и возможности водородных технологий для их обработки.....	7
1.1. Интерметаллиды титана в системе Ti-Al.....	7
1.2. Состав, структура, свойства жаропрочных сплавов на основе интерметаллида титана Ti_2AlNb	13
1.2.1. Структура и легирование интерметаллида Ti_2AlNb	13
1.2.2. Фазовый состав и свойства сплавов на основе интерметаллида Ti_2AlNb	19
1.3. Термоводородная обработка жаропрочных титановых сплавов.....	34
1.3.1. Взаимодействие титана и его сплавов с водородом.....	34
1.3.2. Основы термоводородной обработки титановых сплавов и взаимодействие водорода с алюминидами титана.....	39
Цель и задачи исследований.....	44
2. Объекты и методы исследований.....	46
2.1. Объекты исследований.....	46
2.2. Методы исследований.....	47
3. Исследование влияния дополнительного легирования водородом на фазовый состав и структуру жаропрочного титанового сплава на основе интерметаллида Ti_2AlNb	50
3.1. Формирование фазового состава и структуры в сплаве на основе интерметаллида Ti_2AlNb после наводороживающего отжига.....	50
3.2. Исследование влияния температуры нагрева под закалку на изменение фазового состава и структуры сплава на основе интерметаллида Ti_2AlNb в исходном состоянии и дополнительно легированного водородом.....	57
Выводы.....	86
Список использованной литературы.....	87

Введение

Развитие авиационно-космической техники требует постоянного совершенствования существующих или создания новых материалов, обладающих повышенным уровнем свойств. В настоящее время особый интерес представляют сплавы на основе алюминидов титана, так как данный класс материалов обладает более высокими значениями прочности, жаропрочности и жаростойкости по сравнению с промышленными жаропрочными титановыми сплавами, а также меньшим удельным весом, что позволяет, например, повысить тяговесовые характеристики двигателя при замене ими деталей из жаропрочных сталей.

Сплавы на основе интерметаллида титана Ti_2AlNb (орто-сплавы) являются перспективными материалами для изготовления деталей газотурбинных двигателей и силовых установок, работающих при температурах до $650^{\circ}-700^{\circ}C$. По сравнению с другими алюминидами титана Ti_3Al и $TiAl$ орто-сплавы обладают лучшей технологической пластичностью. Несмотря на более высокую плотность, отдельные механические свойства орторомбических алюминидов титана превосходят свойства конкурирующих сплавов на основе титана.

В настоящее время идет освоение опытно-промышленного производства различных видов полуфабрикатов из орто-сплавов разного химического состава. На конечные механические и технологические свойства полуфабрикатов из орто-сплавов большое влияние оказывают фазовый состав и структура, которые можно регулировать с помощью применения определенных режимов термомеханической и термической обработок. Существующие на сегодняшний день методы производства изделий из сплавов на основе алюминидов титана являются достаточно энергоемкими, так как требуют применения высокомоощного оборудования. Но возможности повышения пластических свойств сплавов на основе алюминидов титана не ограничиваются традиционными методами обработки. Эффективным способом снижения трудоемкости изготовления полуфабрикатов за счет снижения

усилий и/или температуры деформации является использование технологий, основанных на эффекте обратимого легирования водородом. Высокая диффузионная подвижность атомов водорода, его сильное влияние на кинетику и температурные интервалы фазовых превращений, стабильность фаз, процессы упорядочения могут эффективно использоваться для управления структурным состоянием орто-сплавов.

Для достижения требуемого уровня прочностных и пластических характеристик жаропрочных сплавов на основе орто-фазы с помощью водородных технологий необходимо изучение взаимосвязи их фазового состава и структуры при термическом воздействии и дополнительном легировании водородом, что является актуальной задачей в свете разработки на этой основе технологий получения полуфабрикатов и деталей из орто-сплавов.

1. Сплавы на основе орторомбического интерметаллида титана и возможности водородных технологий для их обработки

1.1. Интерметаллиды титана в системе Ti-Al

Перспективными материалами, которые могли бы заменить существующие жаропрочные сплавы при температурах 600-700°C, являются интерметаллидные соединения (ИС) – Ti_3Al (α_2 -фаза) и $TiAl$ (γ -фаза), которые обладают повышенными характеристиками удельной жаропрочности и стойкостью к окислению [1, 2].

Из алюминидов титана могут изготавливаться детали газотурбинного двигателя (лопатки, диски, элементы сопла), детали автомобильных двигателей (клапаны, шатуны, поршни, диски турбокомпрессора), теплозащитные наружные панели с ячеистым наполнителем (термоэкраны) для сверхзвуковых летательных аппаратов и др. [3]. Применение деталей из интерметаллидов титана в газотурбинном двигателе взамен применяемых материалов снизит общую массу двигателя ($\rho = 3,7 \dots 4,2 \text{ г/см}^3$) и увеличит его тяговооруженность [1].

Алюминид $TiAl$ (γ -фаза) обладает упорядоченной тетрагонально-искаженной гранцентрированной структурой типа LI, аналогичной сверхструктуре $CuAu$, в которой слои, упакованные атомами титана, чередуются со слоями, занятыми атомами алюминия (рис. 1.1). Периоды решетки γ -фазы: $a=0,3984-0,3949 \text{ нм}$; $c= 0,4065-0,4089 \text{ нм}$; $c/a= 1,020-1,035$. Периоды решетки и соотношение c/a возрастают с увеличением содержания алюминия [4, 5]. Из-за высокого содержания алюминия плотность алюминида $TiAl$ невелика ($3,8 \text{ г/см}^3$).

Область гомогенности γ -фазы довольно велика и при комнатной температуре простирается от 48 до 66 % ат. (рис. 1.2). Интерметаллид титана $TiAl$ сохраняет упорядоченную структуру до температуры плавления ($\sim 1450 \text{ }^\circ\text{C}$) [6].

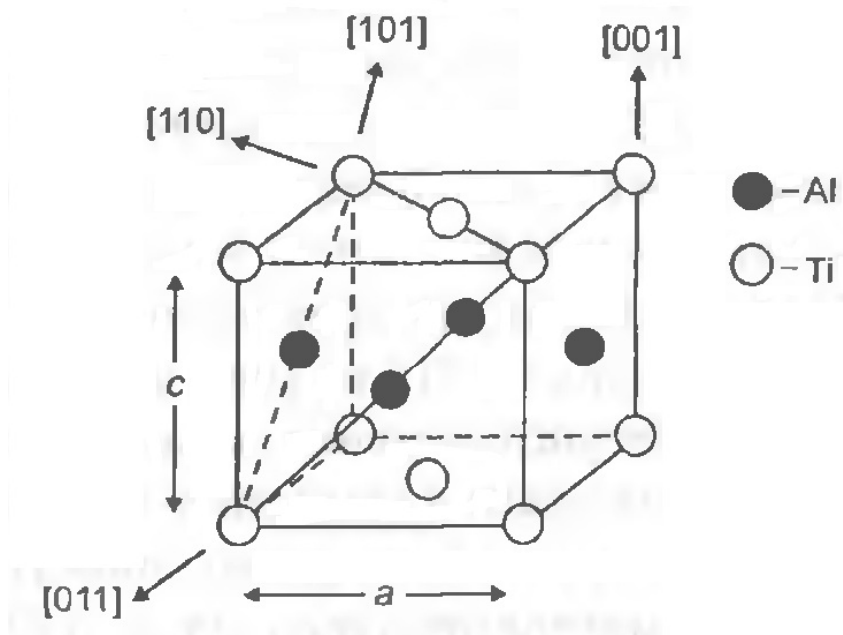


Рисунок 1.1 – Кристаллическая решётка интерметаллида TiAl (γ -фаза) [5]

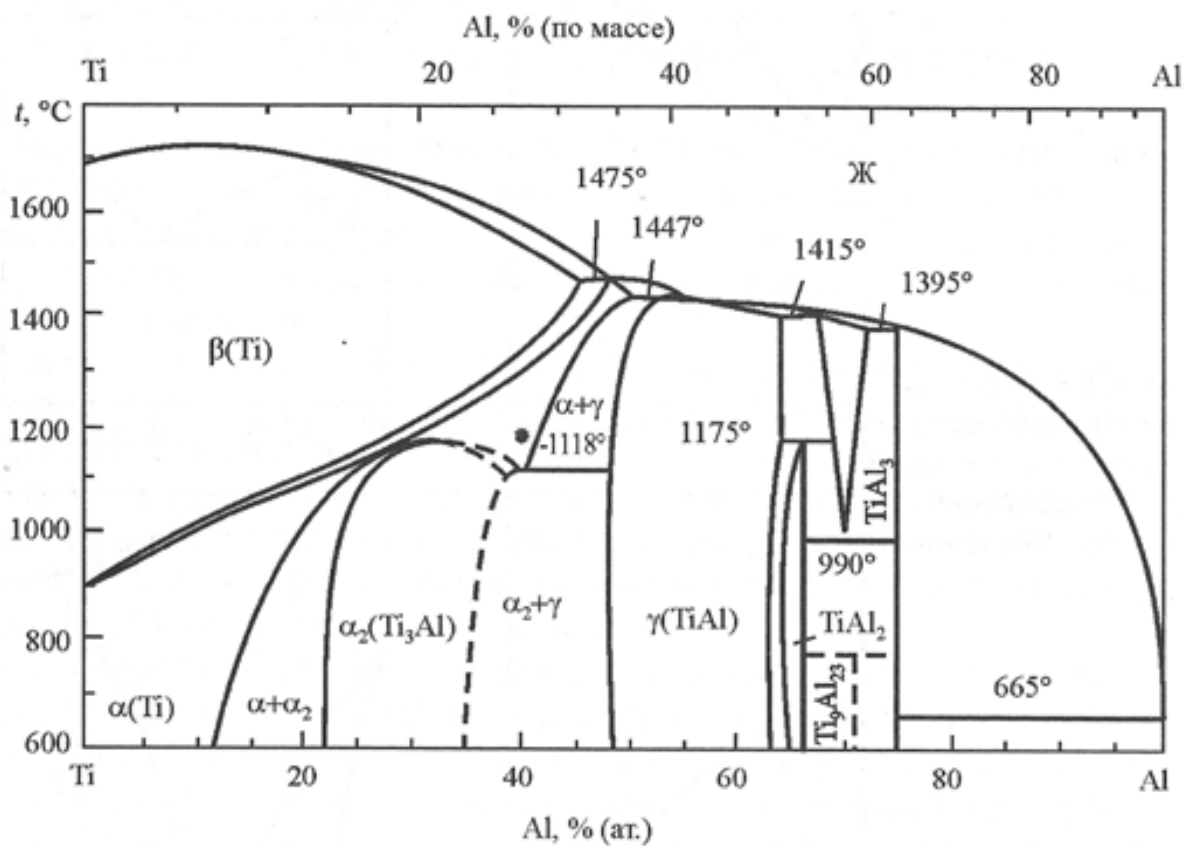


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния системы Ti–Al [6]

Область гомогенности алюминидов титана Ti_3Al при комнатной температуре простирается от 22 до 35 % ат. (см. рис. 1.2) и сохраняет упорядоченную структуру до температуры $1090^{\circ}C$ [6]. Фаза α_2 (Ti_3Al) имеет ГПУ кристаллическую структуру типа DO_{19} , близкую к решетке α -фазы, но отличается от нее упорядоченным расположением атомов титана и алюминия (рис. 1.3). Периоды решетки α_2 -фазы: $a_{\alpha_2}=0,577$ нм; $c_{\alpha_2}=0,460$ нм; $c/a=0,797$ [5]; плотность алюминидов Ti_3Al равна $4,20$ г/см³.

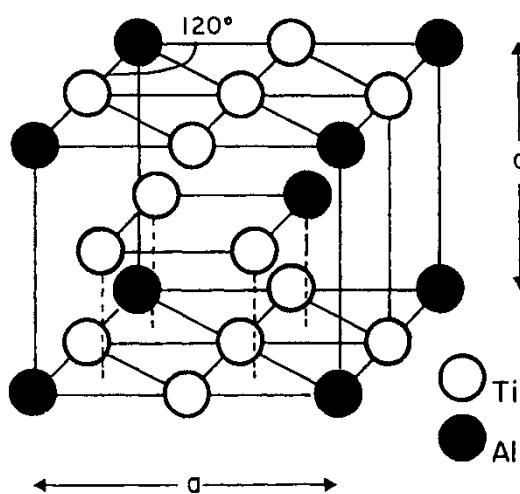


Рисунок 1.3 – Кристаллическая решётка интерметаллида Ti_3Al (α_2 -фаза) [5]

При комнатной температуре пластичность алюминидов Ti_3Al ничтожно мала ($\delta < 1\%$), что обусловлено особенностями его дислокационного строения и свойствами дислокаций. При комнатной температуре пластическая деформация алюминидов Ti_3Al осуществляется в основном скольжением по плоскости призмы $\{10\bar{1}0\}$ спаренных сверхдислокаций с вектором Бюргера $\bar{b} = \bar{a} = 1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$, каждая из которых расщеплена на частичные дислокации $1/6\langle 11\bar{2}0 \rangle$ с антифазной границей между ними [7, 8]. Остальные дислокации мало подвижны из-за их блокировки. В итоге число независимых плоскостей скольжения оказывается меньше пяти, что не обеспечивает сплошности металла по критерию Мизеса. В процессе деформации происходит метастабильный сдвиг в локальных объемах, что приводит к скоплению дислокаций и зарождению микротрещин [7, 8].

Для сплавов на основе Ti_3Al максимально рабочие температуры не должны превышать $650^{\circ}C$ при работе без защитных покрытий, $700^{\circ}C$ – с защитой от окисления.

Интерметаллидные соединения (ИС) Ti_3Al и $TiAl$ в деформированном состоянии с мелким размером зерна имеют высокую жаропрочность: при температуре $700^{\circ}C$ для Ti_3Al она равна 220 МПа и для $TiAl$ – 290 МПа (табл. 1.1 и 1.2). Представленные результаты показывают, что, как литые так и деформируемые ИС Ti_3Al и $TiAl$ при температуре $20^{\circ}C$ обладают весьма низкими прочностными и пластическими свойствами, что можно говорить не о истинных, а о разрушающих напряжениях. Следует отметить, что при температурах $700^{\circ}C$ в ИС Ti_3Al и $TiAl$ реализуются истинные пределы прочности и пластичности.

Таблица 1.1 – Температурная зависимость механических свойств деформированного ИС $TiAl$ [Ti-36Al (масс.%)] [9, 10].

Свойства	Температура испытаний, $^{\circ}C$			
	20 $^{\circ}$	600 $^{\circ}$	700 $^{\circ}$	800 $^{\circ}$
σ_B , МПа *	450	448	420	320
δ , %	1,0	1,5	2,5	12
σ_{100} , МПа	-	-	290	230
* до температуры $800^{\circ}C$ – разрушающие напряжения. литьё + экструзии + термообработка: $950^{\circ}C$, 8 часов, печь. Размер зерна ~ 100мкм				

Таблица 1.2 – Температурная зависимость механических свойств деформированного ИС Ti_3Al [Ti-27Al (ат.%)] [4, 9].

Свойства	Температура испытаний, $^{\circ}C$			
	20 $^{\circ}$	600 $^{\circ}$	700 $^{\circ}$	800 $^{\circ}$
σ_B , МПа ^{*1}	552,3	569,5	521,0	459,9
δ , %	2,0	3,0	4,7	5,5
σ_{100} , МПа ^{*2}	-	~ 350(экст.)	~ 220	~ 140
*1 – Сплав Ti-27Al (ат.%), экструзия + термообработка $940^{\circ}C$, 1 час, охл. с печью. Размер зерна – 100 мкм. *2 – Сплав Ti-28Al (ат.%), гранулы + экструзия + термообработка $1000^{\circ}C$, закалка в масло.				

Сравнительные испытания на жаростойкость жаропрочного Ti-сплава, ИС Ti₃Al и TiAl и Ni-сплава проведенные при температурах 600-800°C за 100 часов в воздушной среде представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Жаростойкость (привес 1 г/м² за 100 часов) Ti-сплава, ИС Ti₃Al и TiAl и Ni-сплава в воздушной среде [6, 9].

Сплавы	Температура испытаний, °С		
	600	700	800
Ti-сплав	1 (550°) и 3,0	-	-
Ti ₃ Al	0,5	1,4	-
TiAl	0,32	0,76	1,8
Ni-сплав	0,18	0,22	0,3

Повышенная жаростойкость ИС Ti₃Al и TiAl, по сравнению с титановыми сплавами, связывается с наличием прочных связей Ti–Al и Ti–Ti, обеспечивающих низкие коэффициенты диффузии и небольшую растворимость кислорода в матрицах [~ 20 (ат.%) у Ti, ~ 3 (ат.%) у Ti₃Al, 0,3 (ат.%) у TiAl]. При дальнейшем увеличении содержания Al свыше 55 (ат.%) жаростойкость практически не увеличивается, поскольку скорость диффузии атомов титана и пористость окисной пленки близки к значениям для сплава TiAl. Было установлено, что окисление ИС TiAl определяется кинетикой образования окислов титана и зависит от скорости подвода катионов титана к границам разделов “металл-окисел-газ”.

Ограниченная технологичность нелегированных интерметаллидов Ti₃Al и TiAl проявляется в высокой зависимости прочности и пластичности от температуры, величины и скорости деформации [11]. Кроме того эти интерметаллиды имеют повышенную чувствительность к поверхностным дефектам.

Фундаментально низкая технологичность обусловлена направленным (ковалентным) типом межатомной связи, что характерно для обеих интерметаллидных фаз. Для повышения пластичности подобных сплавов необходимо ослабить ковалентную связь между Ti и Al путем легирования

элементами с большим атомным радиусом или с возможно большим числом валентных электронов. К таким элементам относятся цирконий, гафний, ниобий, молибден, ванадий, тантал, вольфрам, которые повышают упругие и прочностные свойства тройных сплавов, снижают окисляемость, а также способствуют фиксированию некоторого количества пластичной β -фазы [10].

При легировании Ti_3Al ниобием в количествах более 10 (ат.%) в структуре сплавов появляется новая упорядоченная фаза Ti_2AlNb (орто-фаза с орторомбической решеткой) (рис. 1.4).

Орто-сплавы более технологичны по сравнению со сплавами на основе Ti_3Al и $TiAl$ при достаточном уровне жаропрочности (табл. 1.4).

Однако до сих пор не освоен в опытно-промышленном масштабе какой-либо орто-сплав. Это связано с тем, что подобные сплавы оказались достаточно сложными в металлургическом производстве вследствие большего содержания тугоплавких легирующих элементов [12].

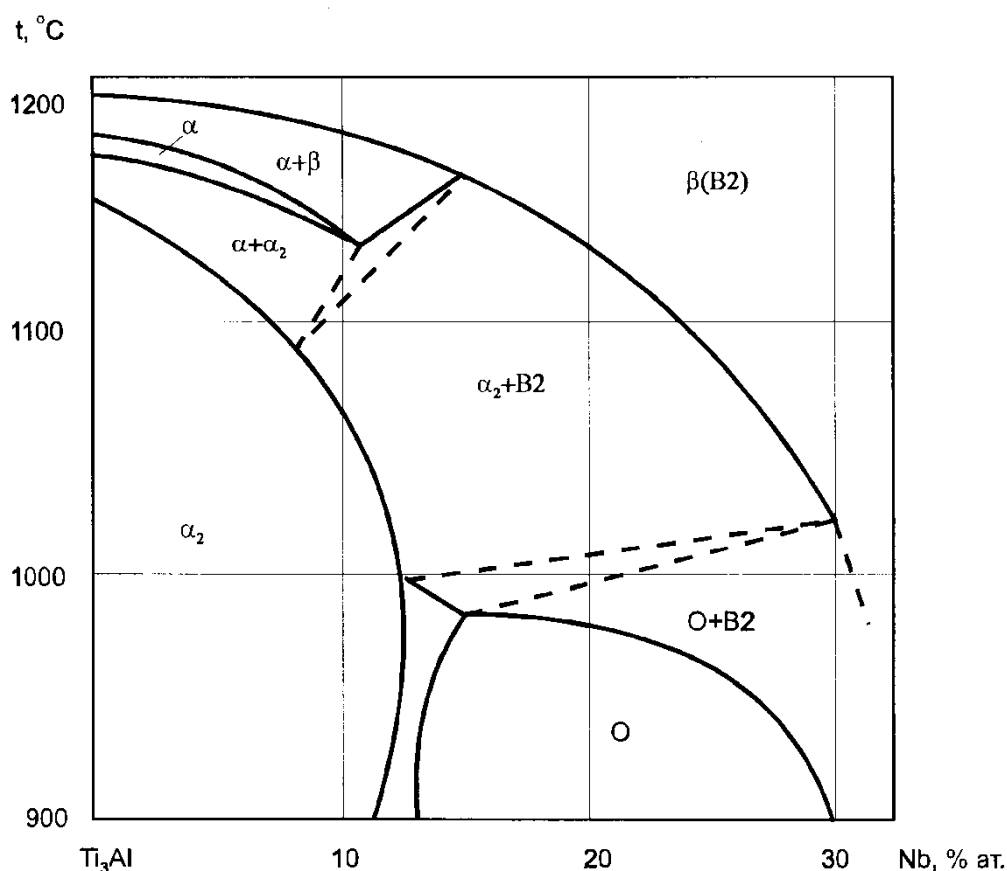


Рисунок 1.4 – Вертикальный разрез системы Ti_3Al-Nb [5].

Таблица 1.4 – Сравнительные механические свойства полуфабрикатов из сплавов на основе интерметаллидов титана [5, 12]

Сплав	Состав*	Интерметаллид (основа)	Температура испытания, °C	Свойство**		
				σ_B , МПа	δ , %	σ_{100} , МПа
ВТИ-2	(Ti-24Al-10Nb- 3V-1Mo)	Ti ₃ Al	20	1000	4	-
			650	780	12	400
ВТИ-4	Ti-22Al-27Nb- (1-5 V+Mo+Zr)	Ti ₂ AlNb	20	1050	8	-
			650	830	18	580
АВВ	(Ti-47Al-2W- 0,5Si)	TiAl	20	590	1,0	-
			760	460	2,5	350

* в ат.%

** в отожженном состоянии

1.2 Состав, структура, свойства жаропрочных сплавов на основе интерметаллида титана Ti₂AlNb

1.2.1 Структура и свойства интерметаллида Ti₂AlNb

Орторомбические алюминиды титана появились в начале 1990-х гг. в результате обширного изучения сплавов альфа-2 в 1980-х гг. [13]. В конце 1970-х гг. ниобий был признан как наиболее эффективный легирующий элемент для повышения пластичности при комнатной температуре сплава альфа-2, основанного на хрупком интерметаллиде Ti₃Al. Первое поколение сплавов на основе Ti₃Al, псевдо α_2 -сплавы, имели Nb-эквивалент в интервале 10-12 ат. %. Дальнейшие изучения ясно показали, что повышенный Nb-эквивалент (13-20 ат.%) благоприятно сказывается на балансе свойств при комнатной и повышенной температурах.

Интерметаллид Ti₂AlNb [Ti-25Al-25Nb (ат.%) или Ti-12,5Al-43Nb (мас.%)] имеет упорядоченную орторомбическую решетку (описание структуры: A₂BC; пространственная группа: CmCm; символ Пирсона: oC16) с параметрами: a = 0,608 нм, b = 0,960 нм, c = 0,467 нм. Элементарная ячейка содержит 4 атома: 2 атома Ti и по одному атому Al и Nb (рис. 1.5).

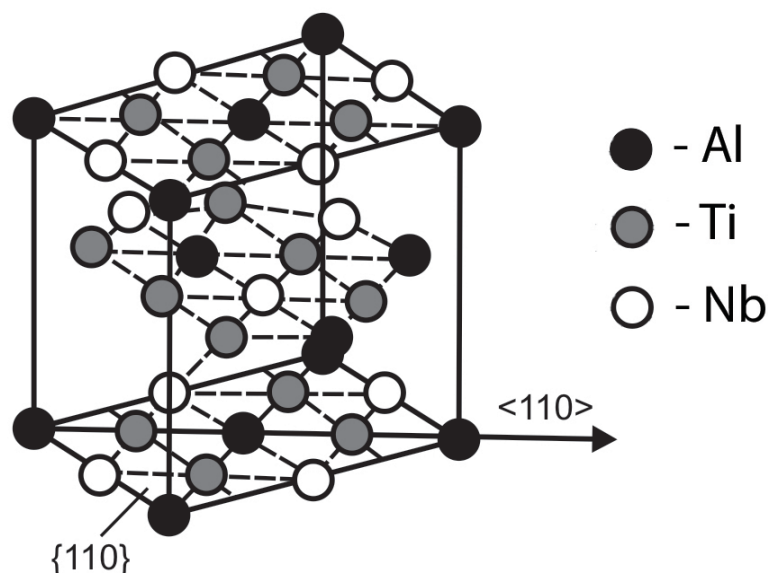


Рисунок 1.5 – Кристаллическая решетка орторомбического интерметаллида Ti_2AlNb (O-фаза) [9].

Орторомбическую фазу Ti_2AlNb можно рассматривать как структуру с трехкомпонентным упорядочиванием ГПУ решетки α_2 -фазы [9]. Температура разрушения дальнего порядка $\sim 900-925^\circ C$ (в зависимости от состава), а исчезновение ближнего порядка не наблюдается до температур $1600^\circ C$.

Орто-фаза обладает важными физико-механическими свойствами (табл. 1.5). Из-за высокого количества β -стабилизирующих элементов, необходимых для стабилизации O-фазы в орторомбических алюминидах титана, плотность гораздо выше, чем у титана и, в частности, чем у γ -TiAl-сплавов, однако почти на 40% ниже, чем у сплавов на основе Ni. Следовательно, отдельные механические свойства орторомбических алюминидов титана должны превосходить свойства конкурирующих сплавов на основе титана благодаря их более высокой плотности [9, 13].

Сплавы на основе интерметаллида Ti_2AlNb (O-фазы) дополнительно легируют такими элементами, как W, V, Mo, Zr и Si. Mo, V и W являются β -стабилизаторами, причем их β -стабилизирующая способность гораздо сильнее, чем Nb: согласно данным работы [14], введение в сплав на основе O-фазы 1 ат.% Mo, W или V эквивалентно введению 4,25, 3,36 и 1,58 ат. % Nb, соответственно.

Таблица 1.5 – Физические и механические свойства интерметаллида Ti₂AlNb [5, 13]

	Свойства	Параметры
1.	Плотность, г/см ³	5,27
2.	Температура солидуса, °С	1850
3.	КТР, 10 ⁻⁶ , 1/К (20-700°С)	8-12
4.	Коэффициент теплопроводности, Вт/м К (20-700°С)	12-18
5.	Модуль упругости при 20°С, ГПа	135,9
6.	Модуль сдвига при 20°С, ГПа	51,63
7.	Коэффициент Пуассона	0,33
8.	Предел прочности (20°С), МПа	700
9.	Относительное удлинение (20°С), %	3,3-5

Введение в сплав Mo значительно улучшает свойства ползучести, повышает прочность при комнатной и повышенной температурах, что связано с его малой диффузионной подвижностью. Распределение V в сплаве более равномерное, чем распределение Mo, в связи с чем более целесообразно легирование двумя β-элементами (V и Mo), так как при снижении содержания Mo уменьшается неравномерность его распределения в сплаве [15].

Введение Zr повышает жаропрочность сплава, поскольку Zr имеет высокую температуру плавления, и, следовательно, понижает диффузионную подвижность атомов. Также Zr обеспечивает небольшое твердорастворное упрочнение титана и повышает термическую стабильность сплава, увеличивает предел ползучести, понижает склонность к хладноломкости [15, 16].

Добавка Si, не превышающая предела его растворимости в сплаве, также повышает жаростойкость и жаропрочность. В последнем случае за счет образования атмосфер на дислокациях, что ограничивает их подвижность. Вследствие большого параметра размерного несоответствия с титаном (более 20 %), Si обеспечивает эффективное твердорастворное упрочнение, однако в количестве нескольких десятых долей процента, превышающем его растворимость в твердом растворе, он резко снижает ударную вязкость из-за

выделения на межфазных границах хрупких силицидов. Оптимальное содержание Si составляет 0,15-0,35 ат. % [15, 16].

Влияние легирующих элементов на физико-механические характеристики О-фазы было рассмотрено в работе [17]. Отмечается, что Nb, Mo и Si повышают модуль упругости, при этом Si и V понижают коэффициент Пуассона. Упругие свойства О-фазы в сплавах с различными легирующими добавками при комнатной температуре приведены на рис. 1.6 [17].

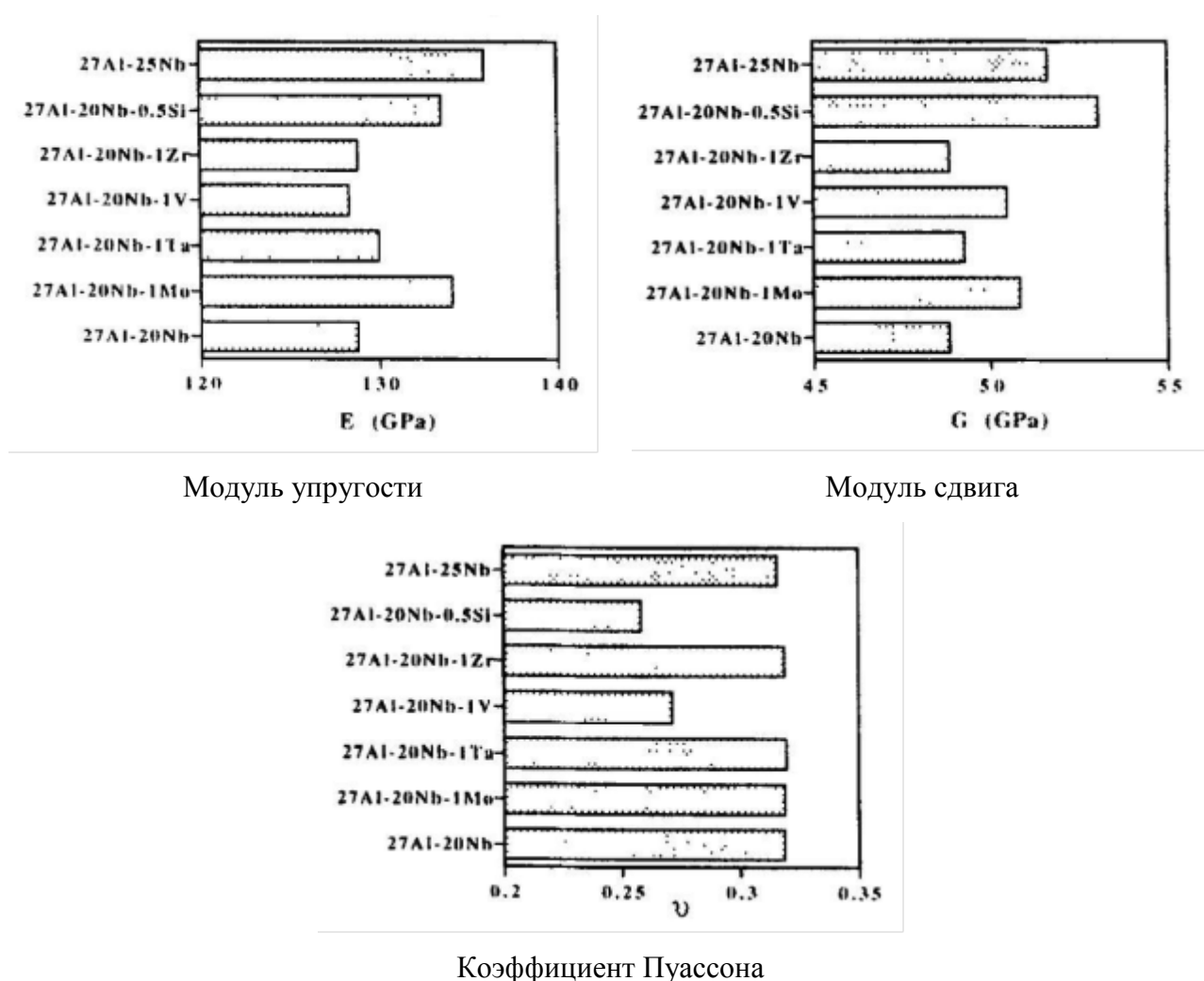


Рисунок 1.6 – Упругие свойства О-фазы при комнатной температуре [17].

Модуль упругости О-фазы (136 ГПа) ниже, чем α_2 -фазы (161 ГПа), но близок к модулю упругости сплава на основе Ti_3Al , легированного 5 ат.% Nb [18] и показывает аналогичную зависимость от температуры: при комнатной

температуре он составляет порядка 120...130 ГПа, при температуре 800°C он равняется 80...85 ГПа. При температурах 650-750°C темп снижения модуля упругости значительно меньше, чем у супер- α_2 -сплавов, что может свидетельствовать о его хороших жаропрочных свойствах.

В целом сочетание более низких по сравнению с α_2 -фазой коэффициента Пуассона ($\nu=0,33$) и модуля упругости O-фазы свидетельствует об ослаблении направленных межатомных связей, что и приводит к увеличению пластичности этого интерметаллида по сравнению с Ti_3Al .

Содержание Nb в орто-сплавах варьируется в пределах 15-30 ат.%, причем чем выше содержание Nb, тем выше количество β (B2)-фазы и меньше количество α_2 -фазы, что в свою очередь улучшает пластические свойства сплавов как при комнатной, так и при повышенных температурах. Также Nb способствует эффективному зернограничному скольжению вследствие увеличения подвижности дислокаций как в пластичной β фазе, так и в менее пластичной α_2 -фазе [10].

Как отмечалось выше, β -стабилизирующая способность Mo, W и V сильнее, чем у Nb, в связи с чем часть Nb может быть заменен этими элементами. При исследовании сплавов на основе O-фазы, в которых часть Nb была заменена другими β -стабилизаторами, было показано, что только в сплавах, содержащих до 4 ат.% V и до 2 ат. % Mo и W после закалки и старения фиксируется (O+ β)-структура (табл. 1.6). Повышение содержания Mo и W приводит к появлению в структуре сплава α_2 -фазы и/или увеличению его плотности [15]. Поскольку одним из основных преимуществ интерметаллидных сплавов является малый вес конструкций, изготовленных из них, легирование этих сплавов большим количеством W нецелесообразно. Также в работе [15] было показано, что из всех исследованных орто-сплавов максимальные значения предела прочности при растяжении при комнатной температуре имеют сплавы, содержащие V. Ванадий также увеличивает пластические свойства при комнатной температуре.

Таблица 1.6 – Плотность и фазовый состав сплавов после закалки с 1050°C и старения при 730°C [15]

Состав сплава, ат. %	Плотность, г/см ³	Фазовый состав
Ti-22Al-24Nb- 2V	5,27	O+β
Ti-22Al-21Nb- 4V	5,17	O+β
Ti-22Al-19Nb- 2Mo	5,15	O+β
Ti-22Al-11Nb- 4Mo	4,92	α ₂ + O+β
Ti-22Al-20Nb- 2W	5,35	O+β
Ti-22Al-14Nb- 4W	5,38	α ₂ + O+β
Ti-22Al-27Nb	5,39	O+β

В работе [19] на примере двух орто-сплавов Ti-22Al-27Nb и Ti-22Al-20Nb-2W было показано, что легирование вольфрамом приводит к уменьшению размера исходного β(B2) зерна, и как следствие, к уменьшению размеров пластин O-фазы в β(B2) матрице. Измельчение структурных составляющих в сплаве Ti-22Al-20Nb-2W, обусловленное легированием вольфрамом, приводит к улучшению жаропрочных характеристик (сопротивление ползучести) при температурах испытаний выше 700°C по сравнению со сплавом Ti-22Al-27Nb. W способствует эффективному твердорастворному упрочнению, вследствие чего улучшаются прочностные характеристики при повышенных температурах.

Сплавы на основе интерметаллида Ti₂AlNb также легируют Ta. Добавление небольшого количества Ta взамен некоторого количества ниобия приводит к повышению температуры превращения β(B2)-фазы в O-фазу, что позволяет проводить термическую и термомеханическую обработку сплава при более высоких температурах, не опасаясь получения грубой Видманштеттеновой структуры O-фазы, которая в процессе рекристаллизации обретает тонкопластинчатое строение. Такое преобразование микроструктуры позволяет получить оптимальное сочетание предела текучести и пластичности сплава при комнатной температуре [20]. Вследствие большой плотности Ta легирование им орто-сплавов производится в небольших количествах, как и в случае с W.

Легирование бором также приводит к измельчению структуры и повышению механических свойств орто-сплавов. По данным работы [21] добавки 0,1 масс.% В повышают относительное удлинение образцов сплава Ti-22Al-11Nb-2Mo-1Fe как при испытаниях при комнатной температуре, так и при температуре 650°C: с 0,3% до 4,3 и с 8,2% до 30,3% соответственно. Характеристики сплава при испытаниях на многоцикловую усталость также повышались при легировании сплава бором [21].

Ввиду вышесказанного, комплексное легирование интерметаллидных сплавов является наиболее рациональным, поскольку каждый из элементов, выполняя свою функцию, усиливает положительное действие другого, в целом повышая комплекс свойств.

К настоящему времени известны несколько сплавов на основе интерметаллида Ti_2AlNb . Это сплавы: ВТИ-4 (РФ) [22], Ti-22-23 (США), Ti-22-20-3 (Китай), Ti-22-20-2 (Япония) и Ti-22-25-2-0,5 (Франция). Основа сплавов состоит из $Ti-(20-23)Al-(20-25)Nb-(1-5)$ (ат.%) и других элементов: (V+Mo+Zr) (ВТИ-4), Ta (Китай), W (Япония), (Mo+Si) (Франция).

1.2.2 Фазовый состав и свойства сплавов на основе интерметаллида Ti_2AlNb при термическом и термомеханическом воздействии

На конечные механические и технологические свойства полуфабрикатов оказывают влияние система легирования сплавов, содержание примесей, фазовый состав и структура, которые в свою очередь регулируются с помощью применения определенных режимов термомеханической и термической обработок. Важным фактором, обуславливающим проведение процессов деформации для изготовления полуфабрикатов из титановых сплавов, а особенно интерметаллидов титана, является технологическая пластичность сплавов.

В процессе обработки полуфабрикатов необходимо также учитывать, будет ли направлена данная обработка на получение готовых свойств (например, для прутков) или же основной задачей является повышение

технологической пластичности в сочетании с высокой прочностью (например, для листов и плит) для проведения последующих операций формоизменения. На условия получения механических свойств полуфабрикатов также влияют геометрические параметры. Например, к прочностным свойствам плит толщиной 11-60 мм и 60-150 мм одинаковы, но характеристики пластичности плит большой толщины могут быть несколько ниже, чем для более тонких [3].

В настоящее время разработаны и применяются различные режимы изготовления полуфабрикатов из титановых сплавов разных классов и их последующей термической обработки. Что касается изготовления и обработки полуфабрикатов из интерметаллидов титана, к которым предъявляются особые требования по обеспечению термостабильных структур и высокого комплекса прочностных и пластических свойств для применения их в авиакосмической технике, вопрос выбора режимов обработки остается актуальным.

Разработка режимов термической обработки сплавов на основе титана и интерметаллидов титана производится, прежде всего, на основе диаграмм состояния, которые в настоящее время построены для различных систем легирования, в том числе и для сплавов на основе О-фазы Ti_2AlNb .

О-фаза формируется при концентрациях Nb выше, чем предел его растворимости в Ti_3Al , который при температурах ниже $900^{\circ}C$ составляет 9...12 ат. % [23, 24]. Таким образом, количество Nb в сплавах на основе О-фазы может варьироваться в интервале 12,5...27 ат. %. К настоящему моменту для сплавов, содержащих 20...30 ат. % Al и 15...30% Nb, были построены диаграммы фазового равновесия и изотермические и политермические разрезы (рис. 1.7, 1.8, 1.9), а также проведены исследования их структуры и свойств [23, 25, 26].

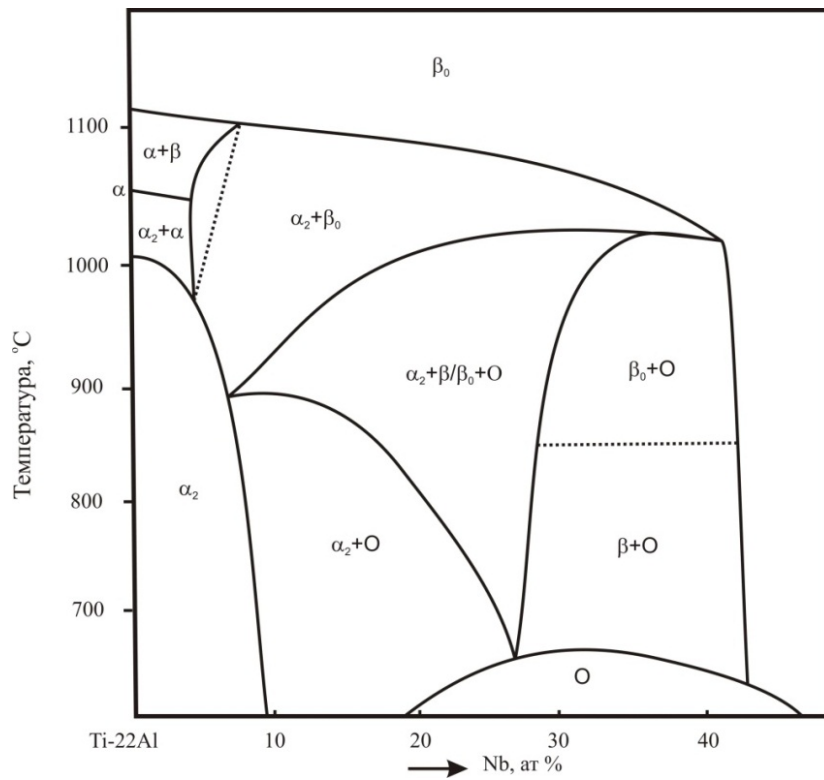


Рисунок 1.7 - Политермический разрез Ti–22Al (ат.%) системы Ti–Al–Nb [23-26]

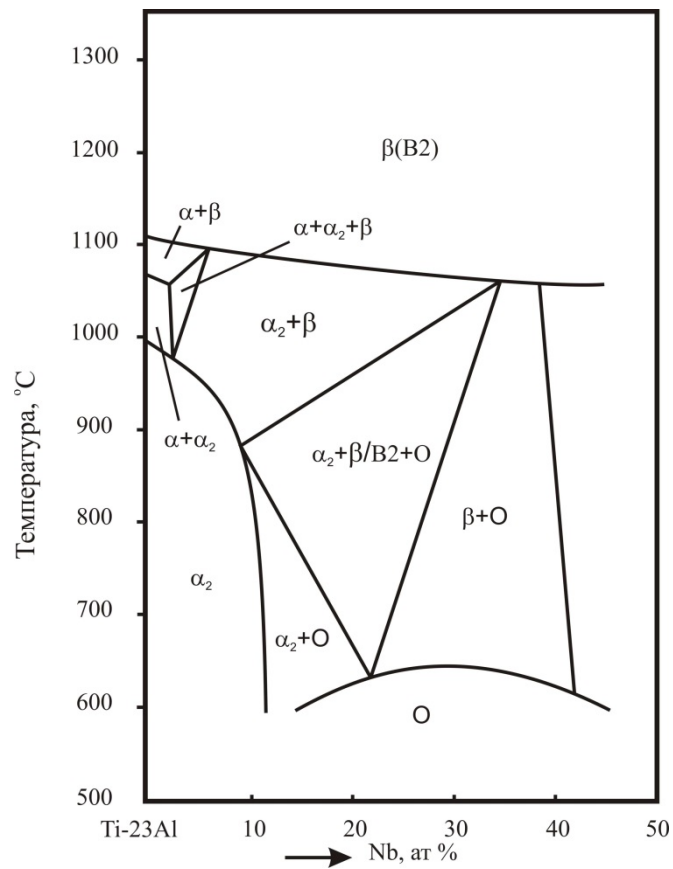


Рисунок 1.8 - Политермический разрез Ti–23Al (ат.%) системы Ti–Al–Nb [23-26]

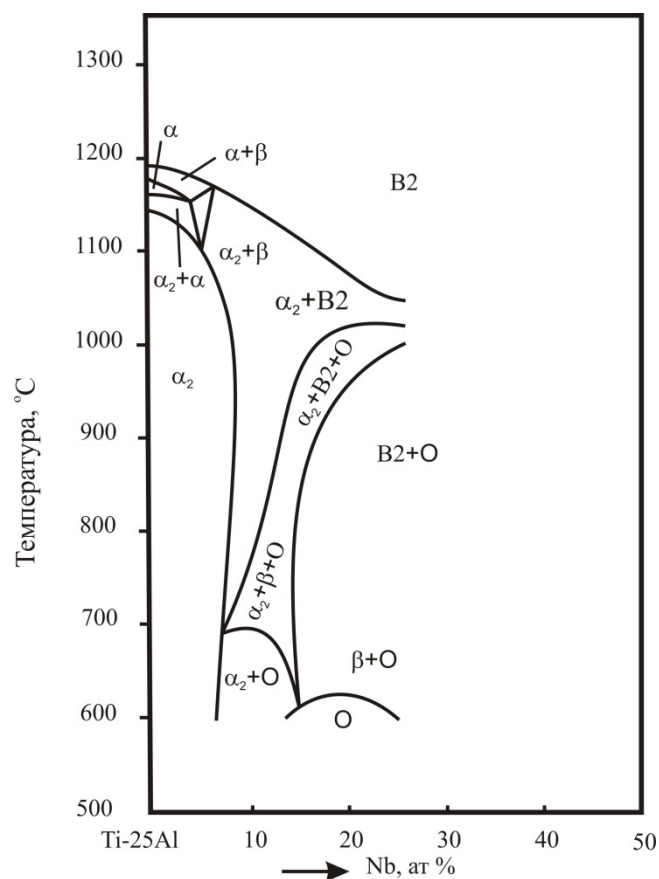
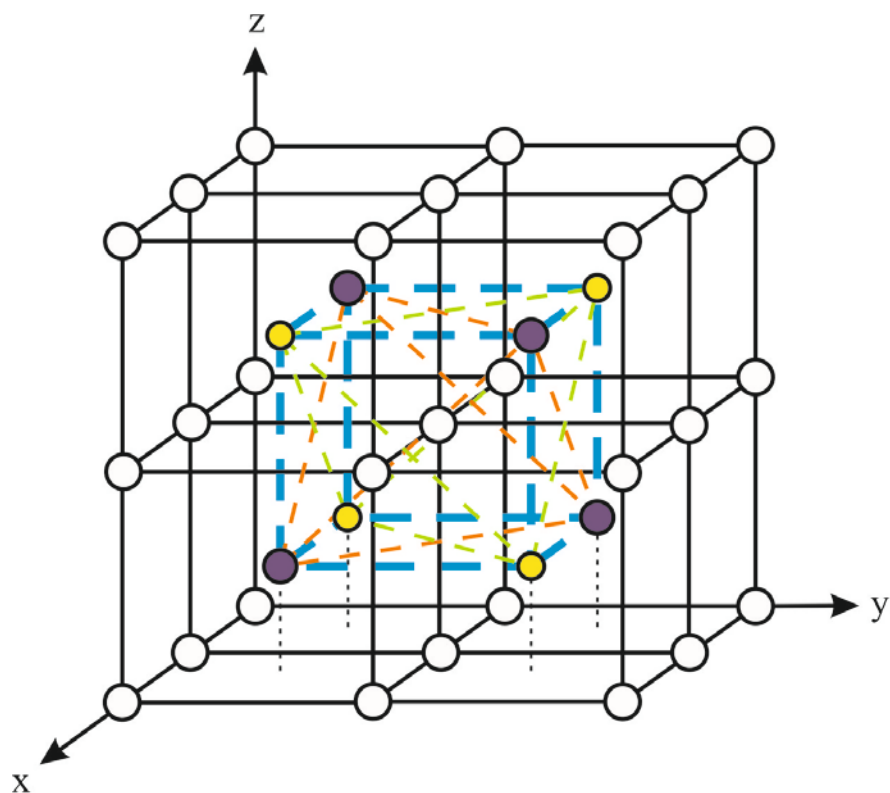


Рисунок 1.9 - Политермический разрез Ti–25Al (ат.%) системы Ti–Al–Nb [23-26]

В результате исследований было показано, что оптимальный комплекс свойств может быть получен для сплавов состава Ti–(22-25)Al–(25-30)Nb (ат.%). Присутствующие на диаграммах фазы имеют следующие характеристики [23-26]:

- неупорядоченная β -фаза (обозначается β) – твердый раствор на основе титана с ОЦК-структурой, структурный тип А2 (вольфрама), пространственная группа симметрии (ПГС) – $Im\bar{3}m$;

- упорядоченная β -фаза (обозначается В2 или β_0) – упорядоченный твердый раствор на основе титана с ОЦК- решеткой, в центре элементарной ячейки которой располагаются либо атомы ниобия, либо атомы алюминия. Атомы титана располагаются на вершинах ячейки, образуя свою подрешетку (рис. 1.10) [26, 27]. Структурный тип В2 (CsCl), ПГС – $Pm\bar{3}m$, период кристаллической решетки $a_\beta = 0,324$ нм.



○ Ti ● Al ● Nb

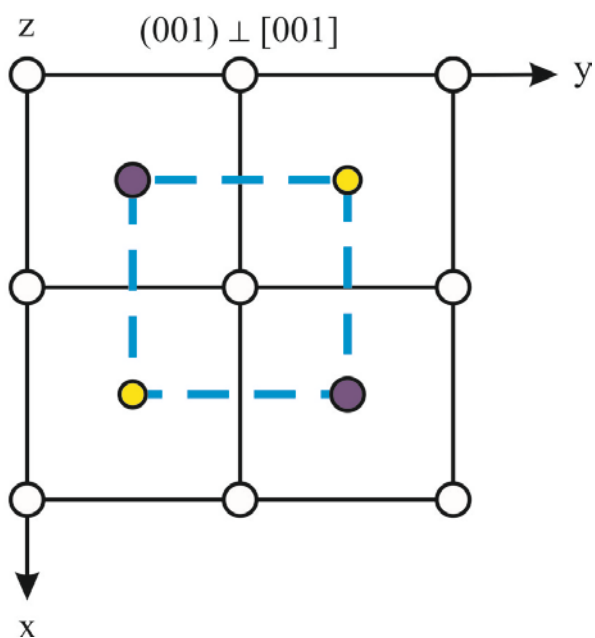


Рисунок 1.10 – Схематическое изображение решетки B2-фазы системы Ti-Al-Nb

Аналогичным расположением центров тяжести атомов характеризуется также тройная сверхструктура Cu_2MnAl , так называемый сплав Гейслера, середины октантов в которой попеременно заняты атомами Mn и Al [28];

– упорядоченная α_2 -фаза – интерметаллид Ti_3Al с упорядоченной гексагональной решеткой, в узлах которой атомы алюминия расположены закономерным образом. Структурный тип DO_{19} , ПГС – $\text{P63}/\text{mmc}$, периоды кристаллической решетки $a = 0,579$ нм, $c = 0,467$ нм;

– упорядоченная O-фаза – интерметаллид Ti_2AlNb с орторомбической решеткой, характеризующейся упорядоченным расположением атомов всех трех элементов, входящих в состав фазы. ПГС – Cmcm , периоды кристаллической решетки $a=0,608$ нм, $b=0,950$ нм, $c=0,467$ нм.

Фаза O имеет довольно большую область гомогенности (рис.1.9), которая при температурах ниже 1000°C простирается от $\text{Ti}-25\text{Al}-12,5\text{Nb}$ до $\text{Ti}-25\text{Al}-30\text{Nb}$.

Согласно исследованиям, проведенным в работах [29, 30] образование O-фазы может происходить по двум механизмам: $\text{B2} \rightarrow \text{O}$ -превращение с образованием промежуточной фазы и $\alpha_2 \rightarrow \text{O}$ превращение, которое реализуется диффузионным путем без формирования промежуточных метастабильных фаз.

По данным работы [29] фазовое превращение $\text{B2} \rightarrow \text{O}$ включает два последовательных полиморфных превращения: $\text{B2} \rightarrow \text{B19}$ (промежуточная метастабильная фаза) и $\text{B19} \rightarrow \text{O}$. Первоначально происходит образование псевдодвойника с ромбической сингонией (фаза B19) и только потом происходит упорядочение, при котором образующиеся домены O-фазы заполняют тонкий двойник B19, сохраняя его границы. Также авторы работы [29] указывают, что при высоких температурах, где диффузионная подвижность всех элементов высока, вышеописанные процессы могут протекать достаточно быстро.

Авторы работы [23] указывают, что непосредственное образование O-фазы из B2-фазы происходит без изменения состава при охлаждении сплава стехиометрического состава $\text{Ti}-25$ ат. % $\text{Al}-25$ ат. % Nb . При отклонении от стехиометрического состава O-фазу можно получить из α_2 -фазы. В этом случае

параметры решетки орторомбической фазы меняются в зависимости от содержания ниобия в сплаве.

При изменении состава сплава и термической обработке можно получить О-фазу с различной морфологией. Для формирования равноосных зерен О-фазы необходимо содержание алюминия не менее 25 ат.%, а также достаточно высокие температуры отпуска сплава (выше 875°C) [31], при меньшем содержании алюминия наблюдается образование игольчатой О-фазы [24, 31-34].

Фазовым составом и структурой сплавов и, следовательно, их механическими характеристиками можно управлять как с помощью легирования, так и с помощью термомеханической обработки. Исходя из того, какие свойства необходимо получить в материале, применяется определенная термическая обработка, направленная на создание и управление фазовым составом и структурой данного материала.

В зависимости от технологии получения полуфабрикатов и режимов термической обработки в сплавах на основе алюминида титана Ti_2AlNb наблюдаются следующие типы микроструктур: пластинчатые, глобулярные, бимодальные (рис. 1.11) [5, 9].

Пластинчатые структуры формируются при фасонном литье, обработкой давлением и термической обработкой в β -области. Глобулярные структуры образуются в тех случаях, когда обеспечены условия достаточно полной рекристаллизации и сфероидизации ранее возникших пластин.

В качестве основной операции для получения бимодальных структур служит нагрев при температурах $(\alpha_2+O+\beta)$ -области, в условиях которых обеспечивается заданное соотношение первичных глобулярных фаз и фазы, приобретающей пластинчатое строение при дальнейшей обработке [9].

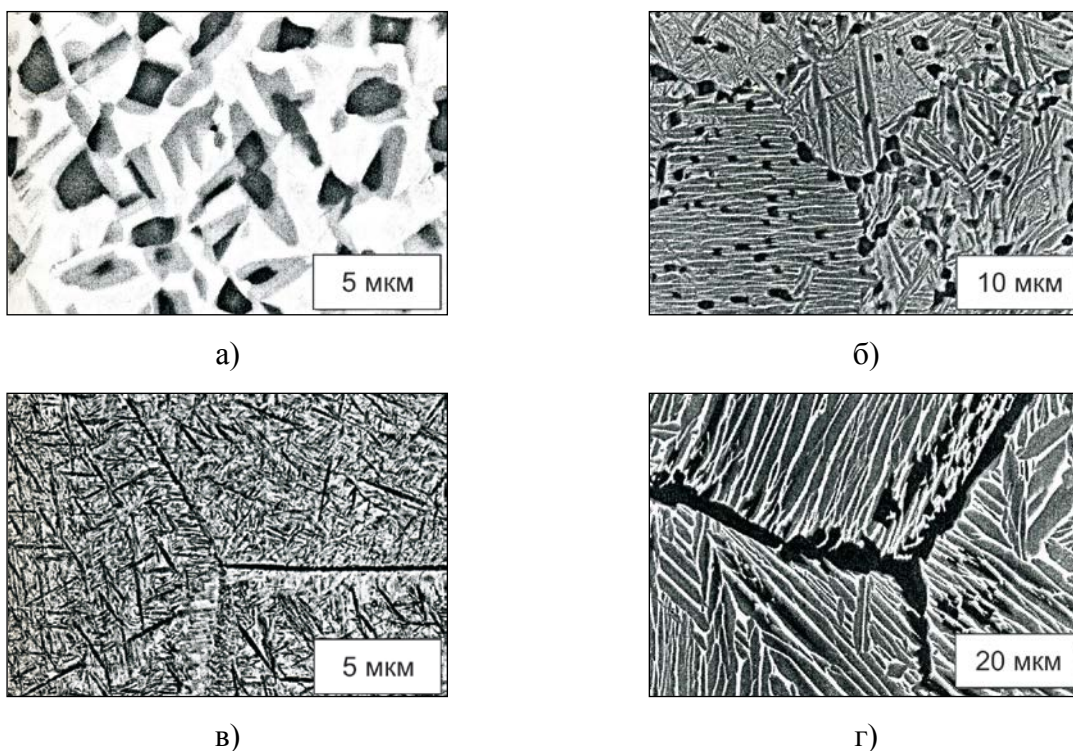


Рисунок 1.11 – Типичные микроструктуры орторомбического алюминиды титана (сплав на основе $Ti_2AlNb - Ti-22Al-25Nb$ ат.%), получаемые после деформации в горячем состоянии и рекристаллизации:

(а) равноосная, (б) бимодальная, (в) пластинчатая, (г) пластинчатая с крупными пластинами вторичной О-фазы и крупнозернистой α_2 -фазой на межзеренной границе [9].

Во всех случаях структура сплавов представлена О-, α_2 - и В2 (β)-фазами, но морфология и количество фаз определяется режимами термомеханической обработки (ТМО). На рисунке 1.12 приведена схема термомеханической обработки поковок из сплавов на основе алюминиды Ti_2AlNb [5].

Исходная β -структура формируется в процессе пластической деформации в ($\alpha_2 + B2$)-области. Температура отжига после деформации определяет количество первичной α_2 -фазы; скорость охлаждения от температуры T_1 до T_2 регулирует толщину пластин первичной O^I -фазы, а скорость охлаждения от температуры T_2 до $650^\circ C$ – толщину вторичной O^{II} -фазы; на последней стадии в В2-матрице выделяются ультратонкие нанометрической толщины пластины O^{II} -фазы. В итоге конечная структура сплавов состоит из первичных равноосных частиц α_2 -фазы размером от 0,2 до 1,0 мкм, первичных пластин О-фазы (O^I) толщиной 0,1-0,6 мкм и превращенной В2-матрицей ($B2_I$).

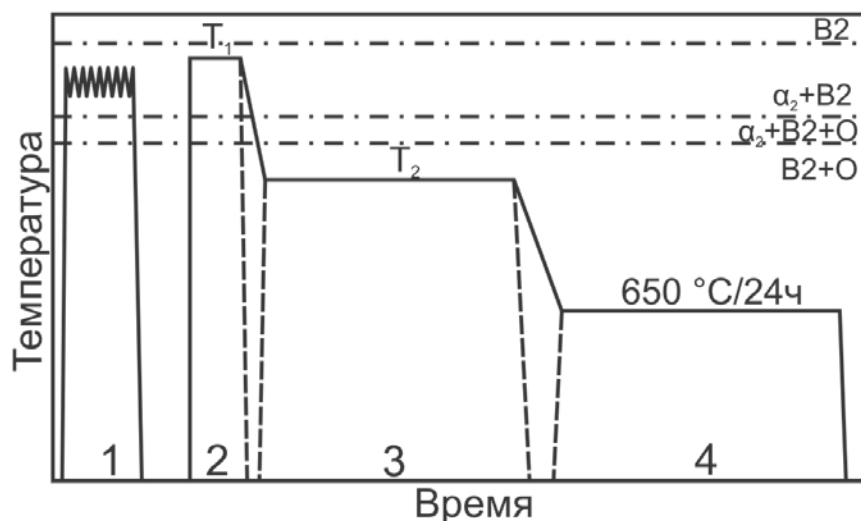


Рисунок 1.12 – Схема термомеханической обработки сплавов на основе интерметаллида

Ti_2AlNb : 1 – ковка; 2 – отжиг; 3 – первое старение;
4 – второе старение (стабилизация) [5]

В зависимости от структуры O-сплава, величина его удлинения до разрушения при комнатной температуре может варьироваться от 0 до 16%, а предел текучести может изменяться от 1600 до 650 МПа. Термически стабильная двухфазная (O+ β)-бимодальная структура может обеспечить предел текучести при комнатной температуре 1100 МПа при сохранении пластичности порядка 4%. O-сплавы с двухфазной мелкозернистой равноосной или грубой пластинчатой структурой имеют предел текучести при комнатной температуре порядка 700...950 МПа [5].

Одним из важных параметров контроля механических свойств сплавов на основе O-фазы является количество β -фазы в структуре. В работе [35] показано, что двухфазная (O+ β)-структура с объемной долей β -фазы от 40 до 55% обеспечивает высокие значения упругости и трещиностойкости сплава. Там же показано, что сплав с (O+ β)-структурой имеет лучшие механические свойства при растяжении как при комнатной температуре, так и при температуре 650°C, чем сплав с (α_2 +O)-структурой.

На механические свойства большое влияние также оказывает размер исходного β (B2)-зерна. В работе [36] проводилось исследование влияния размера исходного β (B2)-зерна на механические свойства при комнатной и

повышенных температурах в сплаве Ti-22Al-27Nb. Размер исходных β (B2)-зерен определялся режимами ТМО.

Горячую прокатку проводили при температуре 1000°C в двухфазной (B2+ α_2)-области, после чего материал подвергали отжигу при температурах 1020°C и 1050°C. Структура сплава после прокатки в (B2+ α_2)-области состояла из B2 матрицы с дисперсными частицами α_2 -фазы, вытянутыми вдоль направления прокатки. После отжига частицы α_2 -фазы располагались главным образом по границам исходных B2 зерен. Регулируя температуру и время отжига, меняли распределение и размер α_2 -частиц, а также размер B2 зерна, который успешно регулировался в пределах 8-49 мкм с помощью эффекта закрепления α_2 -частицами границ зерен B2-фазы при их росте [36].

После охлаждения с температур 1020°C и 1050°C до комнатной температуры со скоростью 0,03 К/с в образцах с большим размером исходного B2 зерна (16 и 49 мкм) наблюдалась двухфазная (O+B2) пластинчатая микроструктура с небольшим количеством дисперсных частиц α_2 -фазы. Исходные зерна B2-фазы были разделены на колонии одинаково ориентированных пластин O-фазы. Размер колонии уменьшается с уменьшением размера B2-зерна. Структура образца с наименьшим размером исходных B2 зерен – 8 мкм – значительно отличается от структур с более крупным размером структурных составляющих – частицы O-фазы имеют глобулярную (равноосную) морфологию, образования пластин O-фазы не наблюдалось [36].

Испытания на растяжение показали, что предел прочности на растяжение возрастал с уменьшением размера зерна исходной B2-фазы до 20 мкм. Однако, образцы с наименьшим размером исходных B2 зерен (8 мкм) показали более низкие значения предела прочности, чем образцы с размером B2 зерен 16 мкм (рис. 1.13), что по-видимому обусловлено наличием равноосной микроструктуры образцов. Относительное удлинение также возрастало с уменьшением размеров исходного B2 зерна, в том числе и для зерен B2-фазы с размеров 8 мкм (рис. 1.13). Для сравнения испытаниям подверглись образцы,

отожженные при температуре 1150°C (однофазная В2-область), которые после отжига имели размер исходного В2-зерна 164 мкм и крупные пластины О-фазы.

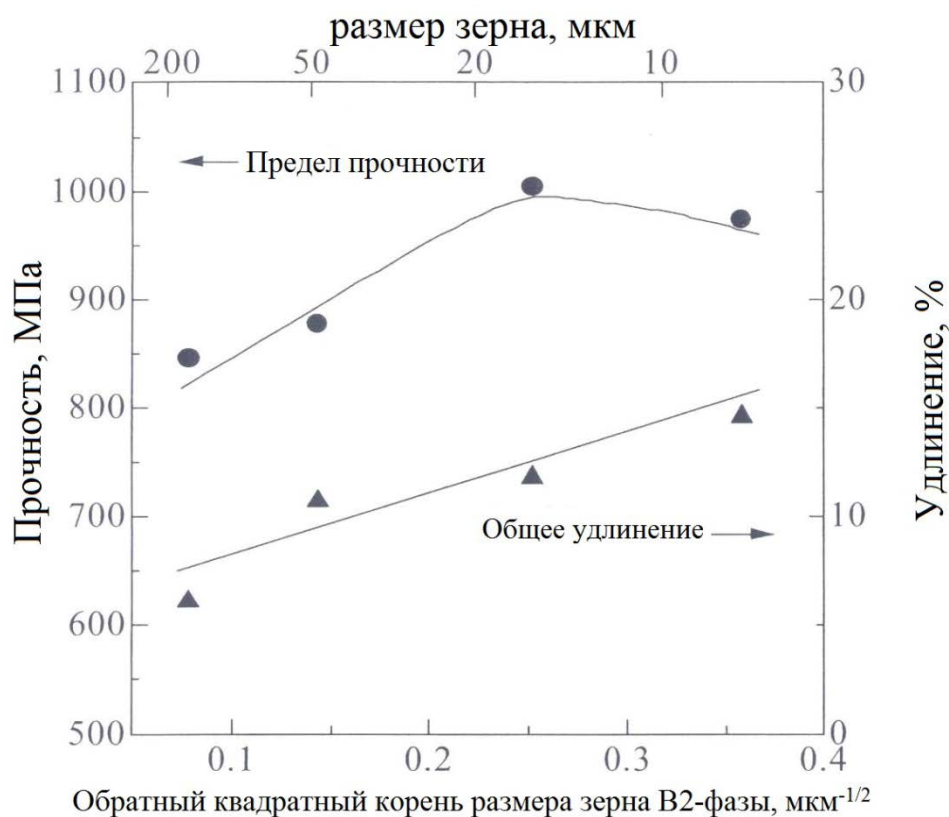


Рисунок 1.13 – Влияние размера исходного зерна В2-фазы на механические свойства при растяжении при комнатной температуре [36]

Высокотемпературные испытания на растяжение показали, что до температуры 650°C предел прочности и относительное удлинение возрастают с уменьшением размера исходного зерна В2-фазы, однако при более высоких температурах эффект уменьшения размера В2-зерна нивелируется, и при температуре 800°C все образцы показывают близкие значения механических характеристик (рис. 1.14).

Температура закалки также оказывает большое влияние на характеристики сплавов. В работе [37] показано, что большие исходные значения $\sigma_{0.2}$ демонстрируют сплавы, закаленные с более высокой температуры, соответствующей однофазной β -области, чем сплавы, закаленные с температуры двухфазной области. Повышение прочности при растяжении с

температурой в сплавах, закаленных из однофазной области, также более значительно.

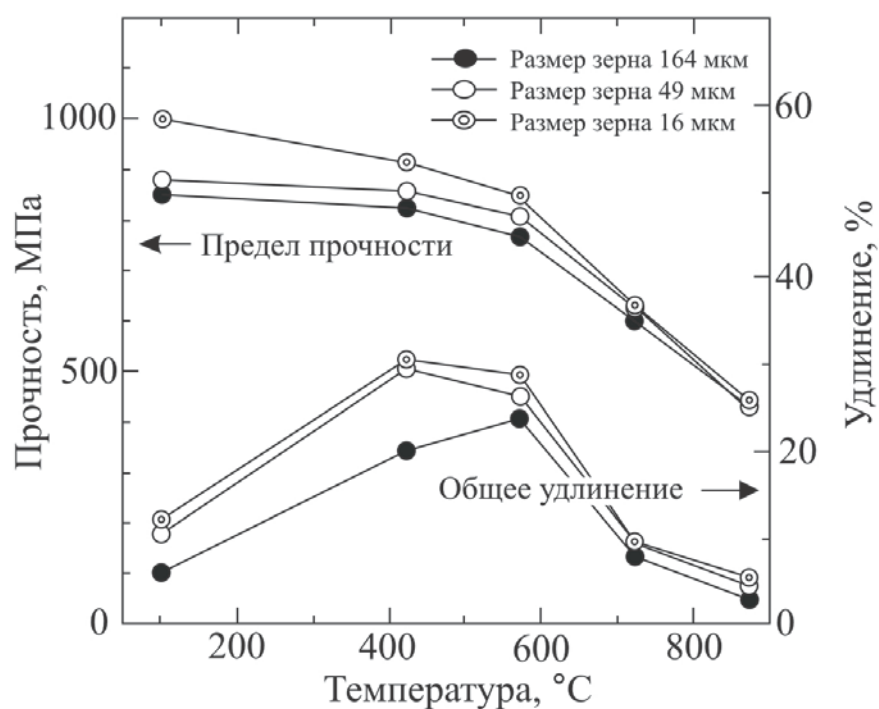


Рисунок 1.14 – Влияние размера исходного В2-зерна механические свойства при растяжении при повышенной температуре [36]

В работе [38] было изучено влияние различных режимов термомеханической обработки на структуру (рис. 1.15) и свойства (табл. 1.7) сплава на основе интерметаллида Ti_2AlNb (Ti-22Al-25Nb). Образцы сплава подвергали 5 различным режимам ТМО.

Ковку проводили при температурах, отвечающих различным фазовым областям: $(\alpha_2 + B2)$ -область (1000-1060°C), (α_2+B2+O) -область (970-1000°C), $(O+B2)$ -область (ниже 970°C), а также в верхней границе $(\alpha_2 + B2)$ -области вблизи температуры полиморфного превращения, которая по результатам предварительных исследований составила в данном сплаве 1060°C. Термическая обработка заключалась в отжиге в двухфазной $(O+B2)$ -области, либо проводилась закалка с температур $(O+B2)$ - или (α_2+B2+O) -области с последующим старением в области $(O+B2)$.

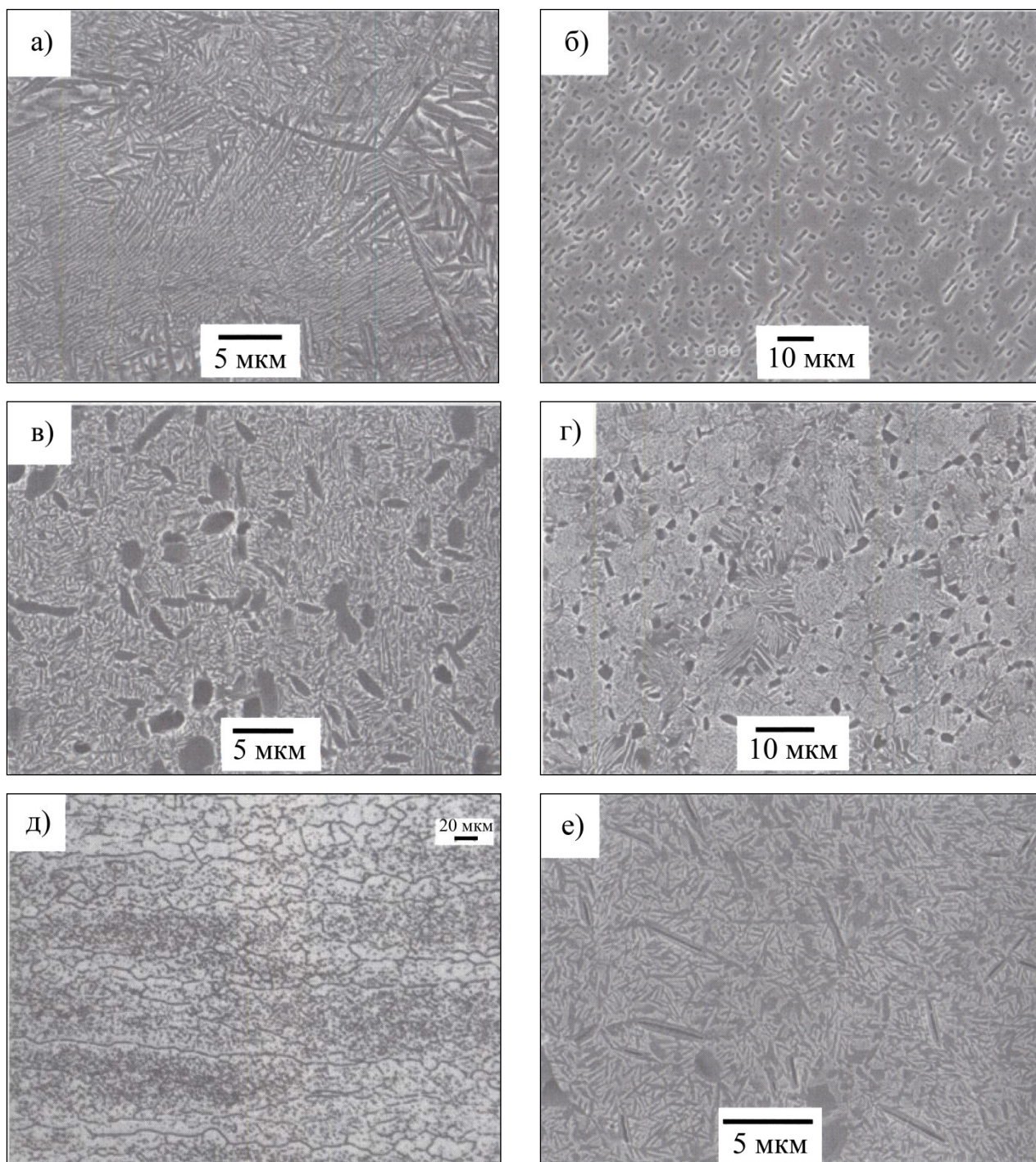


Рисунок 1.15 – Микроструктуры сплава Ti-22Al-25Nb, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа после различных режимов ТМО:
а) грубопластинчатая структура (ТМО-1); б) равноосная структура (ТМО-2);
в) бимодальная структура (ТМО-3); г) «нетипичная» бимодальная структура с крупными пластинами В2-фазы (ТМО-4); д) оптическое изображение микроструктуры с мелкими рекристаллизованными зёрнами В2-фазы, полученными послековки по режиму ТМО-5;
е) структура с мелкими пластинами, образовавшимися из мелких рекристаллизованных зёрен В2-фазы (ТМО-5) [38]

Таблица 1.7 – Механические свойства при растяжении для сплавов на основе интерметаллида Ti-22Al-25Nb в зависимости от режима ТМО [38]

№ п/п	Режим ТМО	Механические свойства					
		При комнатной температуре			При t = 650°C		
		σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
1	Ковка ($\alpha_2 + B2$) + закалка (B2) + старение (O+B2)	1080	1010	2,0	945	830	5,5
2	Ковка (α_2+B2+O) + отжиг (O+B2)	950	900	11	1220	1180	1,5
3	Ковка (α_2+B2+O) + закалка (O+B2) + старение (O+B2)	1170	1040	9,5	955	855	12
4	Ковка (O+B2) + закалка (O+B2) + старение (O+B2)	1090	1000	3,5	820	670	16
5	Ковка (верхняя граница $\alpha_2 + B2$) + закалка(α_2+B2+O) + старение (O+B2)	1220	1090	8	1010	900	8,5

Исследования микроструктуры (рис. 1.15), а также механические испытания при комнатной температуре и при 650°C (табл. 1.7) показали, что наилучшим сочетанием прочностных и пластических свойств как при комнатной, так и при повышенной температурах обладает бимодальная структура, полученная по режиму ТМО-3 (рис. 1.15 в): ковка в трехфазной (α_2+B2+O)-области, охлаждение до комнатной температуры, закалка с температур двухфазной (O+B2)-области + старение при температурах (O+B2)-области. При комнатной температуре были получены следующие свойства – $\sigma_B=1170$ МПа, $\sigma_{0,2}=1040$ МПа, $\delta=9,5\%$; при 650°C – $\sigma_B=955$ МПа, $\sigma_{0,2}=855$ МПа, $\delta=12\%$.

Структура, полученная по такому режиму, представлена небольшим количеством мелких и равноосных зерен α_2/O -фаз (объемная доля $\approx 10\%$) и очень мелких хаотично ориентированных пластин O-фазы, образовавшихся в результате превращения из B2 фазы, рекристаллизованной в процессе ковки и

выдержках при повышенной температуре. Испытания, проведенные для оценки характеристик жаропрочности (сопротивление усталости, вязкость разрушения, сопротивление ползучести, термическая стабильность) показали, что бимодальная структура обладает наилучшим комплексом данных свойств [38].

Структура, полученная послековки при температуре верхней границы (α_2 +B2)-области, охлаждения до комнатной температуры и закалки с температур трехфазной (α_2 +B2+O)-области со старением в (O+B2)-области, состояла из очень мелких пластин O-фазы, хаотично расположенных в превращенной B2-матрице с небольшим количеством α_2 -фазы, частицы которой имели форму тонких игл (рис. 1.15 е).

Исходное B2-зерно (рис. 1.15 д), рекристаллизованное после процессаковки при температуре нагрева под закалку, имело достаточно небольшие размеры – 10-20 мкм, что способствовало образованию мелкозернистой структуры в результате старения. Наличие такой структуры в сплаве приводит к получению наибольших значений предела текучести, как при комнатной ($\sigma_{0,2}$ =1090 МПа), так и при повышенной температурах ($\sigma_{0,2}$ =900 МПа) при сохранении удовлетворительной пластичности – 8 и 8,5% соответственно [38].

Закалка с температур B2-области после процесса деформации, а такжековка при относительно низких температурах в (O+B2)-области привели к формированию нежелательных структур в сплаве (рис. 1.15 а и г), в результате чего произошло уменьшению пластичности при комнатной температуре до неудовлетворительных значений – 2 и 3,5% соответственно [38].

Таким образом, при разработке режимов термической обработки сплавов на основе интерметаллида Ti_2AlNb необходимо учитывать различные факторы, влияющие на окончательные механические свойства полуфабрикатов. Это, прежде всего химический состав и содержание примесей в сплаве, условия получения полуфабрикатов (температура, усилия и скорость деформации), условия дальнейшей реализации формоизменения полуфабрикатов.

1.3. Термоводородная обработка жаропрочных титановых сплавов

1.3.1 Взаимодействие титана и его сплавов с водородом

Водород – единственный элемент, который достаточно легко и в больших количествах поглощается материалами на основе гидридообразующих элементов и так же легко удаляется из твердого раствора при термической обработке в вакууме [39]. Это позволяет использовать его в качестве временного легирующего элемента в металлических материалах на определенной стадии производства полуфабрикатов и изделий, в частности из титановых сплавов [40]. Лёгкое удаление водорода без изменения агрегатного состояния материала позволяет реализовать принцип обратимого легирования водородом.

Термодинамическая система титан–водород описывается диаграммой состояния эвтектоидного типа в классических координатах «температура–концентрация» при атмосферном давлении (рис. 1.16) [41].

В системе Ti-H обнаружены следующие фазы (табл. 1.8) [41-44]:

- 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 $c/a > 1$.

Однофазные области разделены двухфазными $\alpha+\beta$; $\alpha+\delta$; $\beta+\delta$. При температуре 300°C происходит эвтектоидное превращение $\beta \leftrightarrow \alpha+\delta$. Максимальная растворимость водорода в α -фазе (при эвтектоидной температуре) равна 0,15% масс.%, а в β -фазе составляет 2,16 масс.%. Примеси в техническом титане расширяют $(\alpha+\beta)$ -область диаграммы состояния и сдвигают эвтектоидную точку в сторону больших концентраций водорода [41, 43, 44].

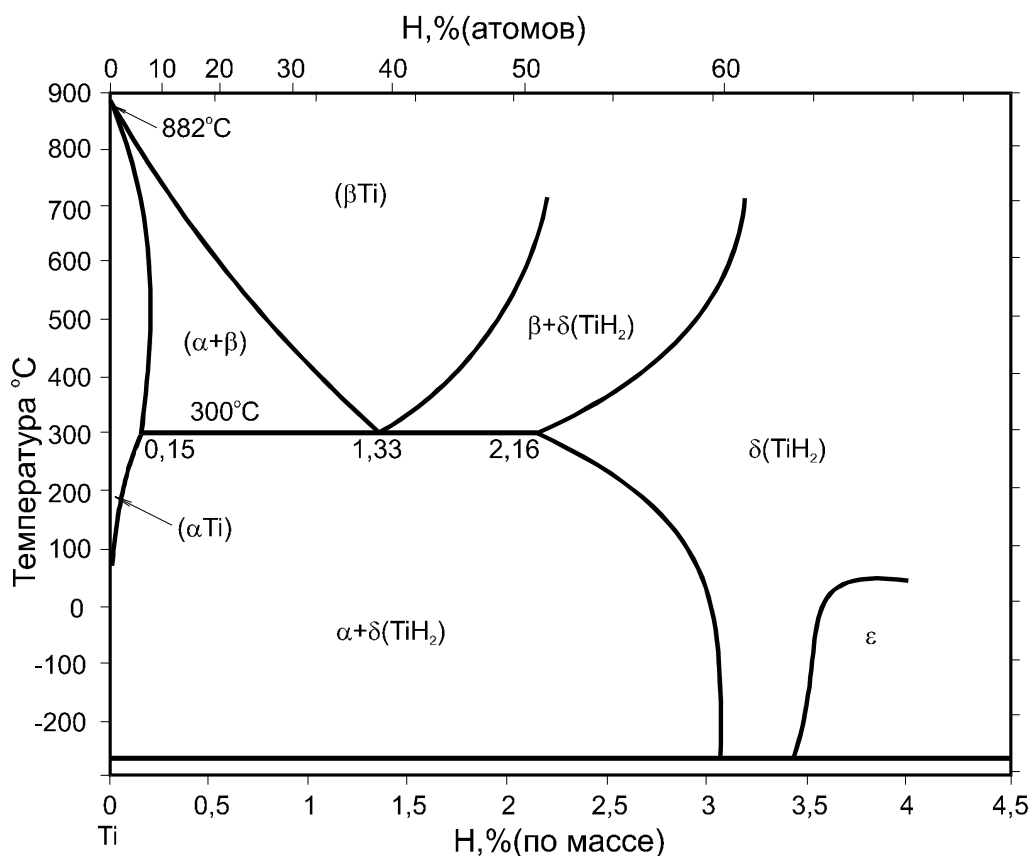


Рисунок 1.16 – Диаграмма состояния системы титан–водород [41-44] (изобары равновесного давления водорода не указаны)

Таблица 1.8 – Кристаллическая структура фаз системы Ti-H [41-44]

Фазы	Содержание водорода		Символы Пирсона	Пространственная группа	Структурный тип	Прототип	Периоды решетки, нм	
	атомн. %	% (по массе)					a	c
α Ti	0	0	hP2	P6 ₃ /mmc	A3	Mg	0,29511	0,468433
α	0-8,38	0-0,19	hP2	P6 ₃ /mmc	A3	Mg	0,2951	0,4740
β Ti	0	0	CI2	Im3m	A2	W	0,33174*	-
δ	51,22-66,57	2,14-4,0	CF12	Fm3m	CI	CaF ₂	0,4402	-
ϵ	63,24-66,67	3,46-4,00	tI6	I4/mmm	L'2b	ThH ₂	0,4528**	0,4279**
γ	1-2,9	0,02-0,06	tP6	P4 ₂ /n	-	γ H _{0,5} Zr	0,421	0,460

Примечания: * - при температуре 1357 К; ** - при температуре 79 К.

Особенность диаграммы состояния Ti-H состоит в ретроградном характере линии состава α -фазы в равновесии с β -фазой. Этот результат был сначала обоснован термодинамическим анализом, а затем обнаружен экспериментально [45].

Растворимость водорода в α -титане сильно уменьшается с понижением температуры (рис. 1.17). При этом из пересыщенного α -раствора выделяются γ -гидриды преимущественно пластинчатой формы. При пластинчатой структуре титана гидриды выделяются по границам α -пластин. Растворимость водорода в α -титане при комнатной температуре оценивают равной 0,002-0,0055 (по массе) [41, 44, 46]. Водород практически не влияет на периоды решетки α -фазы. Расположение атомов водорода по разным типам междоузлий (октаэдрическим, тетраэдрическим) достоверно неизвестно [44].

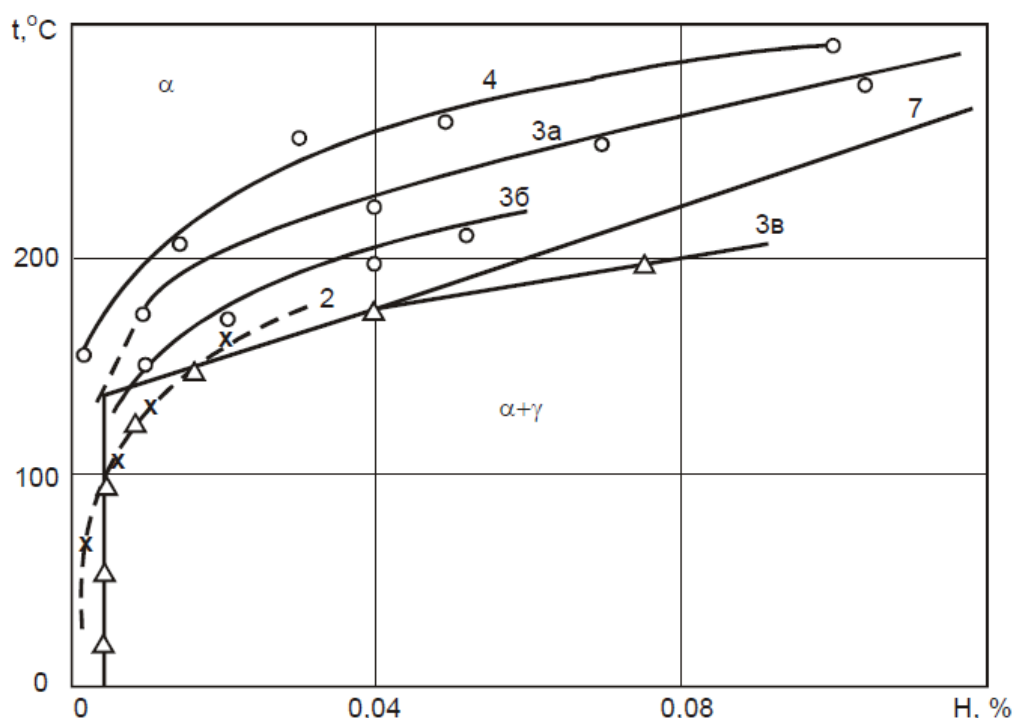


Рисунок 1.17 – Растворимость гидридов в α -титане по данным разных авторов [41, 46]:

- 1 – Джаффи и др. (металлографический анализ);
- 2 – Костер и др. (внутреннее трение);
- 3 – Б. А. Крылов (а – иодидный титан, метод электросопротивления; б – магниетермический титан, метод электросопротивления; в – измерение ударной вязкости);
- 4 – А.А. Ильин и др.; измерения упругих констант).

В γ -гидриде атомы водорода располагаются в тетраэдрических междоузлиях ГЦК решетки вдоль чередующихся плоскостей $\{110\}$. Согласно этой модели состав γ -гидрида должен быть TiH . Соотношением осей $c/a = 1,093$. При выделении γ -гидридов в окружающей α -матрице возникают большие упругие напряжения, обусловленные значительно большим удельным объемом гидридов по сравнению с α -титаном [41]. Пластинчатые гидриды можно перевести в компактную форму длительным отжигом при температурах α -области. Такое преобразование формы гидридов происходит, в частности, при длительном отжиге при температуре $150^\circ C$ титана, насыщенного водородом при высоких температурах. В результате этого эффекта существенно повышается пластичность титана, в частности, ударная вязкость [41].

Растворы водорода в β -фазе обладают широкой областью гомогенности. Водород относится к эвтектоидообразующим β -стабилизаторам, он сильно понижает температуру $\alpha/(\alpha+\beta)$ -перехода (точку A_3) и расширяет температурный интервал существования β -фазы. В ОЦК решетке β -титана атомы водорода скорее всего располагаются в тетраэдрических междоузлиях с радиусом $0,44\text{\AA}$, которые почти точно соответствуют атомному радиусу водорода ($0,46\text{\AA}$), и повышения свободной энергии, обусловленного свободой колебания атомов водорода в междоузлиях, не происходит. Поэтому водород хорошо растворяется в β -фазе, стабилизируя ее [41]. С увеличением содержания водорода периоды решетки β -фазы возрастают. Твердый раствор водорода в β -титане не может быть зафиксирован закалкой при комнатной температуре ни при каких концентрациях водорода и ни при каких скоростях охлаждения [41, 46].

При комнатной температуре однофазная область, представленная δ -гидридом, простирается от $TiH_{1,5}$ до $TiH_{1,90}$ (60-65 ат.%; 3,0-3,6 % по массе). Гидрид δ имеет структуру типа CaF_2 , в которой атомы титана занимают узлы ГЦК решетки, а атомы водорода расположены в тетраэдрических междоузлиях. С увеличением содержания водорода периоды решетки δ -фазы несколько увеличиваются [41].

При содержании водорода свыше 65-65,5 ат.% (3,5 масс.%) δ -гидрид превращается в ϵ -гидрид с тетрагонально искаженной ГЦК решеткой. Гидрид ϵ образуется из δ -гидрида ниже критической температуры по типу фазовых превращений второго рода. Это превращение происходит путем непрерывного сжатия кубической элементарной ячейки вдоль оси [001] и расширения вдоль двух других осей [010] и [100] [41, 44].

Взаимодействие водорода с металлами, в том числе и титаном включает в себя следующие стадии [47]:

1. Массоперенос водорода в газовой фазе.
2. Физическую адсорбцию водорода на поверхности металла.
3. Хемосорбцию водорода на поверхности.
4. Переход водорода из поверхностного слоя в приповерхностный слой.
5. Диффузию атомов водорода в объеме металла с образованием твердого раствора атомарного водорода.
6. Формирование гидридов.

Формирование на поверхности титана оксидной пленки затормаживает процесс поглощения водорода титаном. Чем выше температура, при которой образуется оксидная пленка на титане, тем меньше скорость поглощения водорода (рис. 1.18). Отсюда следует, что при введении водорода в титан и его сплавы для каких-либо целей его поверхность должна быть активирована (зачисткой, вакуумированием, а иногда травлением в смеси кислот) [41].

Водород, обладающий высокой диффузионной подвижностью, является единственным легирующим элементом, позволяющим осуществить эффективное обратимое легирование. Водородная технология титановых сплавов, основанная на обратимом легировании их водородом, состоит в а) наводороживании металла до заданных концентраций; б) проведении технологических операций с использованием благоприятных эффектов, обусловленных водородом; в) и, при необходимости, вакуумном отжиге для снижения содержания водорода в деталях до безопасного уровня, при котором не развивается водородная хрупкость в процессе их эксплуатации.

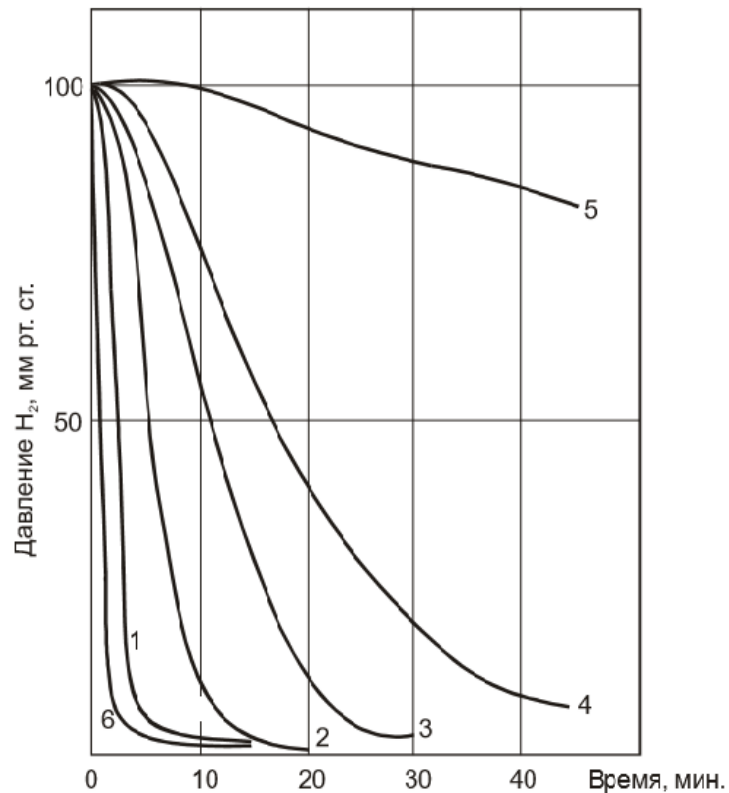


Рисунок 1.18 – Влияние оксидной пленки на кинетику поглощения водорода титаном, окисленным при различных температурах:

1 - 400°C; 2 - 500°C; 3 - 600°C; 4 - 700°C; 5 - 800°C; 6 – неокисленная поверхность [41].

1.3.2. Основы термоводородной обработки титановых сплавов и взаимодействие водорода с алюминидами титана

Термоводородная обработка (ТВО) основана на возможности управления механизмом фазовых превращений и структурообразования в титановых сплавах в результате следующих эффектов [40, 41, 48-51]:

а) водород, являясь довольно сильным β -стабилизатором, существенно понижает температуру $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ перехода (точку A_{c3}), что приводит к увеличению количества β -фазы в отожженных и закаленных сплавах, а также позволяет избежать существенного роста зерна при нагреве до β -области и уменьшения плотности дислокаций, накопленных в результате фазовых превращений;

б) водород повышает стабильность β -фазы, снижает температуры мартенситных превращений (M_n , M_k , A_n , A_k) и уменьшает критические скорости охлаждения, что увеличивает прокаливаемость сплавов и позволяет получить при более "мягких" температурно-скоростных условиях охлаждения большее количество стабилизированных водородом метастабильных фаз;

в) водород неравномерно распределяется между α и β -фазами и вызывает перераспределение легирующих элементов между ними. При этом β -фаза обедняется β -стабилизаторами, что повышает ее способность к пластической деформации и оказывает существенное влияние на фазовые превращения. Из-за различной растворимости в α и β -фазах водород по-разному влияет на удельные объемы α и β -фаз, что вызывает изменение объемных эффектов и открывает новые возможности управления морфологией и размером частиц α -фазы;

г) при достаточно больших содержаниях водорода образуются гидриды титана, обладающие значительно бóльшим удельным объемом по сравнению с металлом;

д) при легировании водородом α - и псевдо- α -сплавов реализуется эвтектоидное превращение, механизм которого включает элементы мартенситного превращения, что в совокупности с низкой температурой его реализации открывает возможности накопления достаточно большого количества дефектов кристаллического строения, наследуемых при последующем нагреве;

е) большое различие коэффициентов диффузии водорода и легирующих элементов позволяет реализовать в процессе дегазации при относительно невысоких температурах превращение стабилизированной водородом β -фазы в α -фазу с выделением дисперсных частиц α -фазы, сильно отличающихся по химическому составу от первичной α -фазы; она содержит больше β -стабилизаторов, но значительно меньше алюминия. Это позволяет создавать в α - и псевдо- α -сплавах гетерофазные структуры с различной морфологией и размерами структурных составляющих.

ТВО может применяться для обработки любых полуфабрикатов и изделий из титановых сплавов. Однако это экономически целесообразно только в том случае, если другими способами не удастся обеспечить структуру и требуемый уровень механических свойств. В этом отношении наиболее эффективно применение ТВО для обработки фасонных отливок, сварных соединений, а также для получения необходимой структуры и текстуры в полуфабрикатах, изготовленных с использованием эффекта водородного пластифицирования. Целесообразность применения ТВО во многом определяется размерами обрабатываемых полуфабрикатов, так как при больших размерах время полной дегазации при вакуумном отжиге может быть очень длительным [49].

Также имеются работы, посвященные исследованию влияния водорода на фазовый состав и структуру сплавов на основе интерметаллида Ti_3Al и разработке режимов термоводородной обработки [52-56], в которых рассматриваются процессы поглощения и десорбции водорода, образования гидридных фаз, формирования различных типов структур под воздействием термомеханической и термической обработок наводороженных сплавов. С помощью ТВО удастся достичь удовлетворительного уровня пластических свойств 3-4% при комнатной температуре и высокой длительной прочности при температуре 700°C для сплава на основе интерметаллида Ti_3Al [56].

При легировании интерметаллида Ti_3Al различными элементами отмечено, что все они в разной степени снижают способность сплава к поглощению водорода по сравнению с нелегированным бинарным сплавом [57, 58]. Наименьшая степень снижения количества поглощаемого водорода наблюдается при увеличении содержания в сплаве таких элементов, как Nb, Ta, Zr и Hf, взамен Ti и при содержании неизменного количества Al. Например, при содержании 25ат.% Nb сплав способен абсорбировать до 2,5 масс% водорода, в то время как при увеличении содержания Pd, Mo или W до 25 ат.% количество поглощенного водорода резко снижается и не достигает даже 1,0 масс%, а в случае легирования Pd сводится к 0 [58]. Наличие большого количества Nb, Mn, Co Ni способствует снижению температуры десорбции

водорода до 650°-700°С по сравнению с бинарным сплавом (~800°С); при содержании свыше 15 ат.% Zr, Hf, Ta, Mo и V температура десорбции повышается на 50°-100°С, а Ta и W в любых количествах не оказывают на нее существенного влияния [57, 58].

Такой характер влияния легирующих элементов на свойства абсорбции-десорбции водорода авторы работ [57, 58] связывают со структурой наводороженных сплавов, которые после поглощения водорода имели следующий тип: ОЦК, аморфный и структуры Лавеса С14. Наибольшим снижением температуры десорбции при минимальном сокращении поглощаемого водорода отличаются сплавы со структурами ОЦК (например, при легировании Nb) и Лавеса С14 (при легировании Mn). Зависимость поведения сплавов при абсорбции-десорбции водорода от кристаллической структуры авторы объясняют тем, что энергия узлов решетки, занимаемых атомами водорода, меняется в соответствии с кристаллической структурой, параметрами решетки, атомным радиусом третьего элемента и другими факторами, что оказывает сильное влияние на возможность заполнения узлов атомами водорода и на стабильность самих атомов [57]. По данным работ [54, 59] водород занимает центральное положение в кубической ячейке гидрида Ti_3AlH (рис. 1.19), имеющего ГЦК решетку, и проявляет более сильное взаимодействие с атомами титана, чем с атомами алюминия.

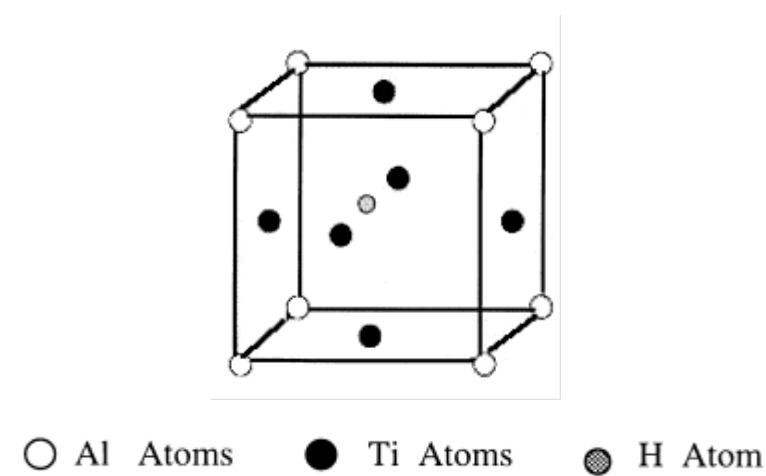


Рисунок 1.19 – Элементарная ячейка гидрида Ti_3AlH по данным работы [54]

С повышением содержания алюминия структура интерметаллида Ti_3Al становится аморфной, в связи с чем снижается количество поглощаемого водорода, а при содержании алюминия свыше 45 ат.% поглощение водорода не происходит вовсе, как в случае с остальными интерметаллическими соединениями титана и алюминия ($TiAl$, Al_2Ti и Al_3Ti) [60]. В двухфазных ($\alpha_2+\gamma$)-сплавах интенсивность поглощения водорода возрастает при увеличении объемной доли α_2 -фазы [61]. Присутствие водорода способствует диффузии элементов, перемещению дислокаций, прохождению процессов двойникования, а также снижению энергии дефектов упаковки, что приводит к более интенсивной динамической рекристаллизации, вследствие которой частицы α_2 -фазы подвергаются сфероидизации и динамическому возврату [62, 63], а в сплавах, содержащих большое количество β -стабилизирующих элементов, особенно Nb, увеличивается объемная доля более пластичной B2-фазы при легировании их водородом [64, 65]. Все это оказывает положительное влияние на горячую деформацию сплавов на основе γ -фазы: снижается температура деформации, уменьшается временное сопротивление на сжатие и несколько увеличивается деформация при разрушении, что свидетельствует о разупрочняющем эффекте в $TiAl$ сплавах [63, 65, 66].

Что касается исследований в области водородных технологий ортосплавов, то в литературе в основном имеются сведения о влиянии различных факторов на способность к адсорбции/десорбции водорода сплавами на основе орто-фазы или с её некоторой объемной долей в составе супер- α_2 сплавов [53, 67-71]. Отмечено положительное влияние O-фазы и умеренной деформации на свойство сплавов к поглощению и десорбции водорода [68, 69, 71]. Наиболее подробное исследование влияния водорода на формирование структуры и фазового состава, а также процессы деформируемости в сплаве на основе Ti_2AlNb проведено авторами [72, 73]. Однако о каком-либо практическом применении водородных технологий относительно получения различного рода полуфабрикатов и разработке режимов термоводородной обработки ортосплавов практически нет сведений.

Цель и задачи исследований

Анализ литературных данных показал, что сплавы на основе интерметаллида Ti_2AlNb , имеющего упорядоченную орторомбическую решетку, обладают более высокой технологической пластичностью по сравнению со сплавами на основе других алюминидов титана (Ti_3Al и $TiAl$). Установлено, что для формирования в орто-сплавах многофазных структур и достижения требуемого комплекса свойств необходимо комплексное легирование и применение оптимальных режимов термомеханической и термической обработок. Исследования показывают, что в зависимости от выбранного режима обработки в сплавах на основе интерметаллида Ti_2AlNb можно получить пластинчатые, глобулярные и бимодальные структуры. Выявлено, что бимодальная структура обладает наилучшим сочетанием прочностных и пластических свойств как при комнатной, так и при повышенной температурах.

Однако принимая во внимание, что основой орто-сплавов является интерметаллид, данным материалам присущи те недостатки, с которыми сталкиваются исследователи при работе с материалами на основе упорядоченных структур. Это, прежде всего, ограниченные возможности повышения пластических свойств полуфабрикатов традиционными методами термической обработки.

Исследования в области водородных технологий для обработки титановых сплавов разных классов показывают, что дополнительное легирование водородом способно оказывать влияние на фазовые превращения и структуру материала благодаря эффектам, вызванным взаимодействием водорода с модификациями титана. Это положительно сказывается как на технологических, так и механических свойствах сплавов. Для большинства промышленных титановых сплавов данные эффекты хорошо изучены, а также разработаны технологии их обработки для достижения требуемого комплекса свойств. Однако в отношении алюминидов титана и, в особенности, орто-сплавов, данная область остается малоизученной.

Цель настоящей работы состояла в установлении закономерностей влияния дополнительного легирования водородом на фазовый состав и структуру жаропрочного сплава на основе интерметаллида титана Ti_2AlNb (орто-фазы).

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

1. Установить закономерности формирования фазового состава и структуры сплава на основе орто-фазы после наводороживающего отжига.

2. Определить влияние температуры нагрева под закалку на изменение фазового состава и структуры сплава на основе орто-фазы в исходном состоянии и при дополнительном легировании водородом.

3. Построить участок диаграммы «орто-сплав–водород» в исследованных температурно-концентрационных параметрах.

2. Объекты и методы исследований

2.1 Объекты исследования

Материалом для проведения исследований служил пруток диаметром 60 мм из сплава на основе орторомбического интерметаллида титана Ti_2AlNb марки ВТИ-4 (Ti-12Al-41,2Nb-0,89Mo-0,83V-1,27Zr-0,13Si, масс. %) [74]. Пруток был получен на Чепецком механическом заводе из слитка, выплавленного тройным вакуумно-дуговым переплавом с расходуемым электродом по схеме ВДП-ВДГП-ВДП (вакуумно-дуговой переплав – вакуумно-дуговой гарнисажный переплав – вакуумно-дуговой переплав) с использованием вакуумной дуговой печи и вакуумно-дуговой гарнисажной печи, по опытно-промышленной технологии [75]: осадкой в β -области, ковкой в β - и ($\beta+O$)-областях и горячей прокаткой в верхнем температурном интервале ($\beta+O$)-области.

Образцы для металлографического исследования подготавливали по методике [76-78]. Образцы шлифовали с помощью наждачной бумаги различных классов зернистости (от 100 до 2500), затем подвергали электрополированию в стеклянном водоохлаждаемом сосуде. В качестве катода использовали аустенитную нержавеющую сталь, анодом служил образец; напряжение на электродах 35–50 В. Для электрополирования использовали электролит следующего состава: 4 частей уксусной кислоты (CH_3COOH , плотность 1 г/см^3) и 1 части хлорной кислоты ($HClO_4$, плотность $1,6\text{ г/см}^3$). Получение гладкой зеркальной поверхности шлифа без растратов достигалось после 2 этапов электрополирования. Механическое полирование отсутствовало.

После электрополирования поверхность шлифа подвергали химическому травлению при комнатной температуре в стандартном растворе для титановых сплавов: 3мл плавиковой кислоты (HF) + 6мл азотной кислоты (HNO_3) + 141 мл дистиллированной воды (H_2O). В случае сильного растрата травление проводилось в более мягком растворе на основе глицерина: 5мл плавиковой кислоты (HF) + 45мл азотной кислоты (HNO_3) + 50мл глицерина. Способ

нанесения травителя – смачивание поверхности шлифа. Время выдержки выбирали в зависимости от конкретного образца, в среднем 1–1,5 мин.

Образцы для рентгеноструктурного анализа подготавливали по методике [76, 78]. Образцы шлифовали до образования 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 (HNO₃).

2.2 Методы исследования

Нагрев образцов под закалку проводился в воздушной атмосфере в высокотемпературной электропечи СНОЛ 6/12 (до 1250°C). Температуру образцов в печи определяли термопарой типа ХА, размещаемой у образцов. Погрешность определения составляла ±5°C.

Охлаждение со скоростью выше 30 К/с проводили в водопроводной воде с температурой 20-22°C.

Наводороживающий отжиг проводили по методу Сивертса в установке в среде молекулярного водорода до концентраций 0,1; 0,2; 0,3 и 0,4%¹ в интервале температур 650 – 900°C с шагом 50°C по следующей технологической схеме [41]:

- нагрев в вакууме и выдержка при заданной температуре;
- напуск водорода и выдержка (в зависимости от концентрации поглощаемого водорода напуск проводился двукратно или трехкратно);
- охлаждение до комнатной температуры со средней скоростью 0,02К/с за счет остывания нагревательной печи, в рабочем пространстве которой находится вакуумная реторта с образцами.

Установка для наводороживания титановых сплавов в среде молекулярного водорода (рис. 2.1) состоит из вакуумной системы 1, источника водорода (гидрида или баллона с молекулярным водородом под высоким

¹ Здесь и далее по тексту концентрация водорода указана в массовых процентах.

давлением) 2, системы очистки водорода от газовых примесей 3, газового баллона 4, в котором путем контролируемого напуска водорода создается заданное его давление, и предварительно вакуумированной реторты с образцом 5, в которой происходит наводороживание.

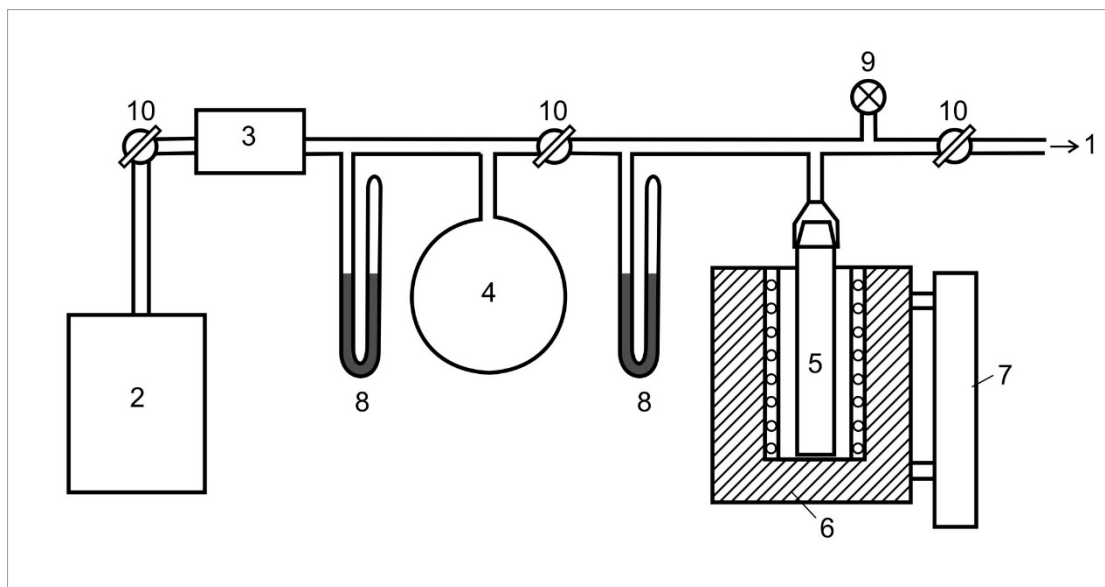


Рисунок 2.1 – Схема установки для наводороживания титановых сплавов в среде молекулярного водорода [41]:

1 – к вакуумной системе; 2 – источник водорода; 3 – система очистки водорода; 4 – газовый баллон; 5 – реторта с образцами; 6 – печь; 7 – устройство перемещения печи; 8 – ртутные манометры; 9 – датчик вакуумметра; 10 – вакуумные краны.

В установке производится термическое разложение порошка гидрида титана в реторте, предварительно откачанной на высокий вакуум. Газообразный молекулярный водород собирается в баллон, где достигается его заданное давление, которое рассчитывается исходя из требуемой конечной концентрации в образцах с учетом их массы. По достижении расчетного давления в баллоне доступ водорода перекрывается. Посредством трубопроводов и специальных вакуумных клапанов баллон соединяется с ретортой, в которой находятся образцы при заданной температуре. Изменение давления в системе свидетельствует о протекании процесса поглощения водорода образцами. После поглощения заданного количества водорода реторта с образцами остается в печи до ее остывания.

По установлению в замкнутой системе равновесного давления судили о завершении процесса сорбции водорода. Количество введенного водорода контролировали по привесу образцов с помощью электронных лабораторных весов A&D HR-150AG (абсолютная погрешность не выше 0,0001 гр). 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

Микроструктуру образцов исследовали на оптическом микроскопе AXIO Observer.A1m (Karl Zeiss Jena, Германия) при увеличениях до 1000 крат с применением метода светлого поля в воздушной среде. Обработку и анализ полученных изображений осуществляли с помощью программного комплекса NEXSYS ImageExpert Pro3.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) проводили при комнатной температуре на дифрактометре модели ДРОН-4 с квазифокусирующей схемой по Брэггу-Брентано при ускоряющем напряжении 35кВ и анодном токе 25мА в фильтрованном медном (CuK_α) излучении. Скорость съемки составляла 2 град./мин., скорость счета импульсов устанавливалась автоматически в пределах от 1000 до 40000 имп./с.

По результатам рентгеноструктурного анализа определяли качественный фазовый состав образцов в соответствии с методикой [79, 80]. 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 [80].

3. Исследование влияния дополнительного легирования водородом на фазовый состав и структуру жаропрочного титанового сплава на основе интерметаллида Ti_2AlNb

3.1. Формирование фазового состава и структуры в сплаве на основе интерметаллида Ti_2AlNb после наводороживающего отжига

Наводороживание деформированного полуфабриката из сплава ВТИ-4 проводилось до концентраций 0,1, 0,2, 0,3 и 0,4% водорода при температурах 900-950°C после изотермической выдержки в течение 30 минут. При введении 0,1% насыщение водородом проводилось за один цикл; для введения 0,2 и 0,3% H после первого цикла наводороживания проводился повторный набор водорода в реторту до требуемой концентрации. Введение 0,4% водорода происходило за 3 цикла. Различная продолжительность наводороживающего отжига связана со снижением диффузионной подвижности основных легирующих элементов при введении в сплав водорода [41, 81], в связи с чем диффузия атомов водорода от поверхности вглубь образца при увеличении его концентрации требует большего времени выдержки.

На данном этапе работы исследовалось влияние дополнительного легирования водородом на структуру и фазовый состав сплава, а также на изменение периодов кристаллических решеток и атомных объемов фаз после наводороживающего отжига. Изменение количественного соотношения фаз оценивалось по относительному изменению интегральных интенсивностей отражений, полученных методом РСФА. Атомные объемы фаз (Ω_β , Ω_O) вычислялись по следующим формулам [41]:

$$\Omega_\beta = \frac{a_\beta^3}{2} \quad (3.1);$$

$$\Omega_O = \frac{a_O \cdot b_O \cdot c_O}{16} \quad (3.2),$$

где a_β , a_O , b_O , c_O – параметры кристаллических решеток β - и O-фаз.

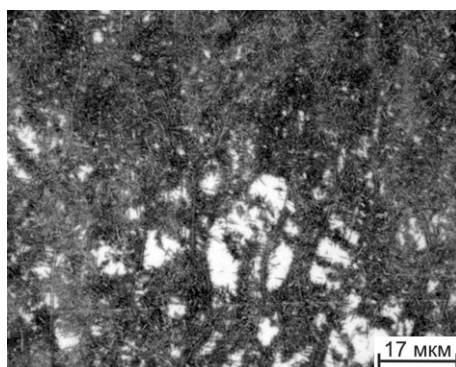
Морфология структурных составляющих в титановых сплавах во многом определяется упругой энергией межфазной границы, которая в свою очередь зависит от размерного несоответствия исходной и новой фазы – объемного эффекта превращения, который оценивается по соотношению:

$$\Delta = \frac{\Omega_{\beta} - \Omega_{\alpha}}{\Omega_{\beta}}, \% \quad (3.3)$$

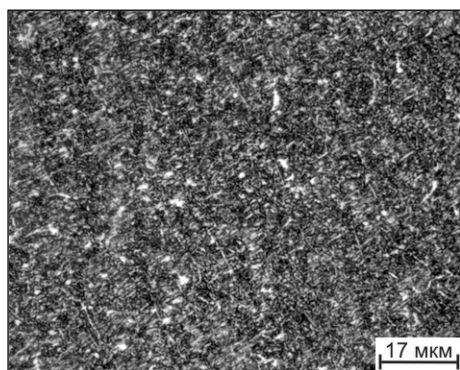
Структура исходного пруткового полуфабриката (0,006%Н) представлена мелкодисперсной смесью β - и α -фаз с неоднородным распределением частиц α -фазы в объеме β -зерна (рис. 3.1 а), что, по-видимому, связано с микронеоднородностью распределения ниобия по β -зернам. Это приводит к тому, что в процессе охлаждения после деформации в одних зернах β -фазы успевают пройти диффузионные процессы, в результате которых происходит выделение частиц α -фазы, а в других протекание этих процессов замедлено. Параметр a_{β} решетки β -фазы в сплаве в исходном состоянии – 0,3240 нм.

После легирования сплава 0,1 и 0,2% водорода фазовый состав также представлен β - и α -фазами (рис. 3.1 и 3.2 б, в). Распределение частиц α -фазы в объеме β -зерна после наводороживающего отжига становится более однородным, чему способствуют выдержка при температуре наводороживания, а также последующее медленное охлаждение до комнатной температуры. Структура сплава с содержанием водорода 0,1 и 0,2% имеет дисперсное строение с пластинчатой морфологией структурных составляющих, однако в микроструктуре сплава с 0,2% водорода наблюдаются более крупные пластины α -фазы (рис. 3.1 б, в).

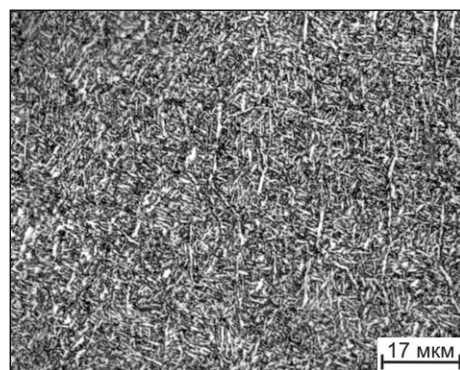
С повышением концентрации водорода наблюдается смещение углов отражений в сторону меньших значений. Происходит уменьшение объемной доли β -фазы, при этом параметр a_{β} увеличивается с 0,3240 до 0,3317 нм (рис. 3.2 а-в, 3.3). Атомный объем β -фазы увеличивается более чем на 7% с 0,0170 до 0,0183 нм³ (рис. 3.3, табл. 3.1).



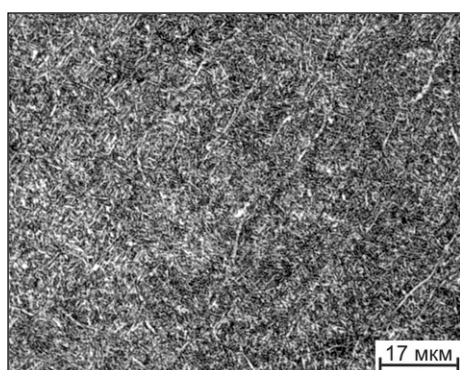
а)



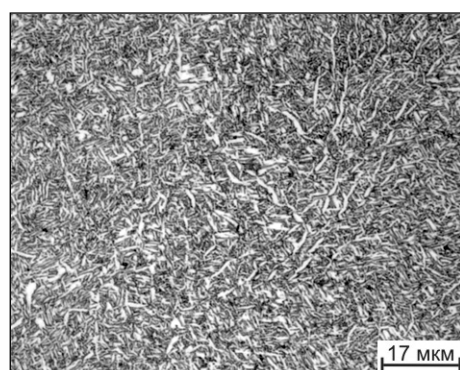
б)



в)



г)



д)

Рисунок 3.1 – Микроструктура горячекатаного прутка а) и образцов из сплава ВТИ-4 после наводороживающего отжига до концентраций:
б) 0,1%Н; в) 0,2%Н; г) 0,3%Н; д) 0,4%Н

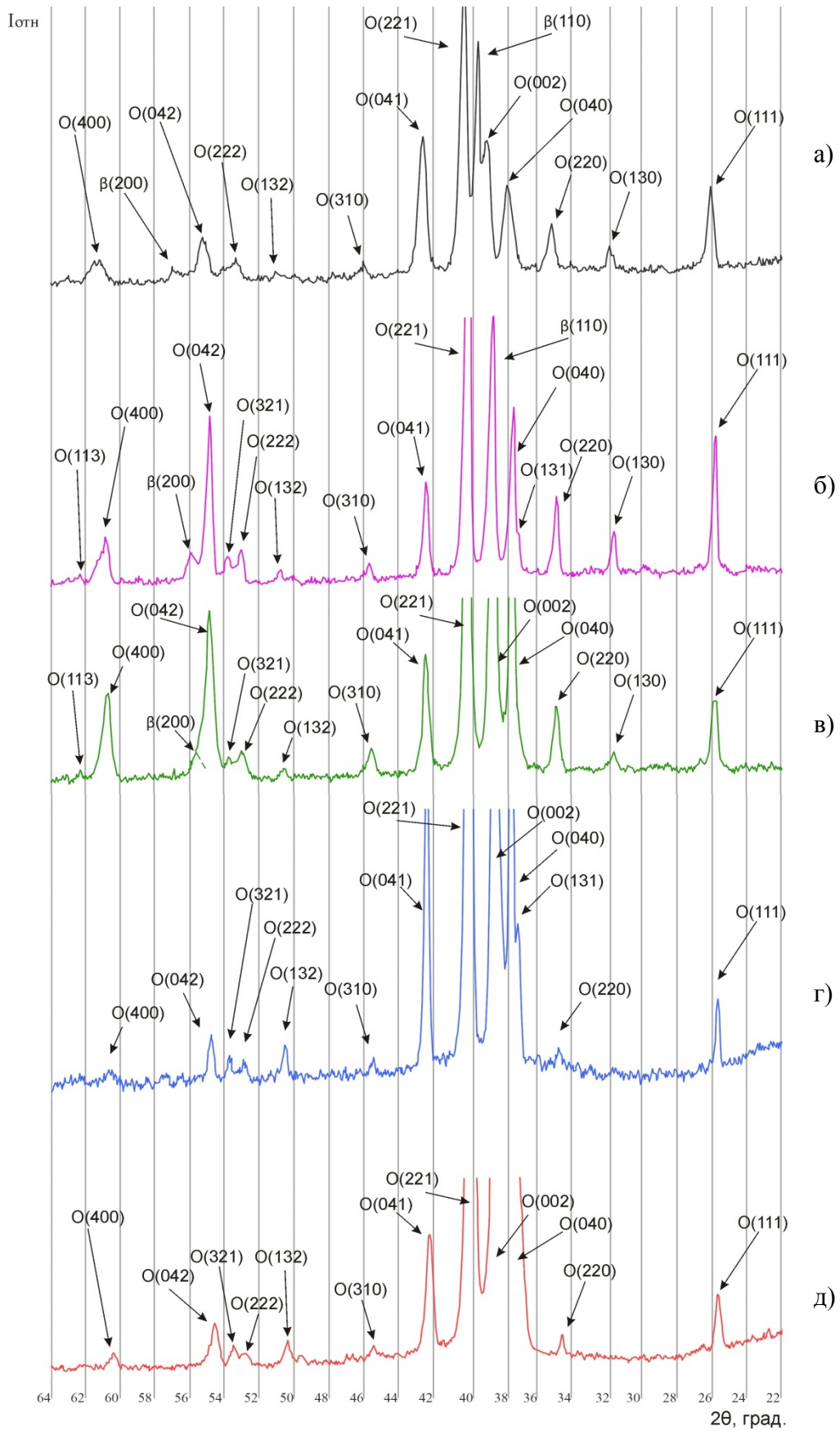


Рисунок 3.2 – Участки дифрактограмм образцов из сплава ВТИ-4 после наводороживающего отжига до различных концентраций:

а) – исходный полуфабрикат (0,006%Н); б) – 0,1%Н; в) – 0,2%Н; г) – 0,3%Н; д) – 0,4%Н.

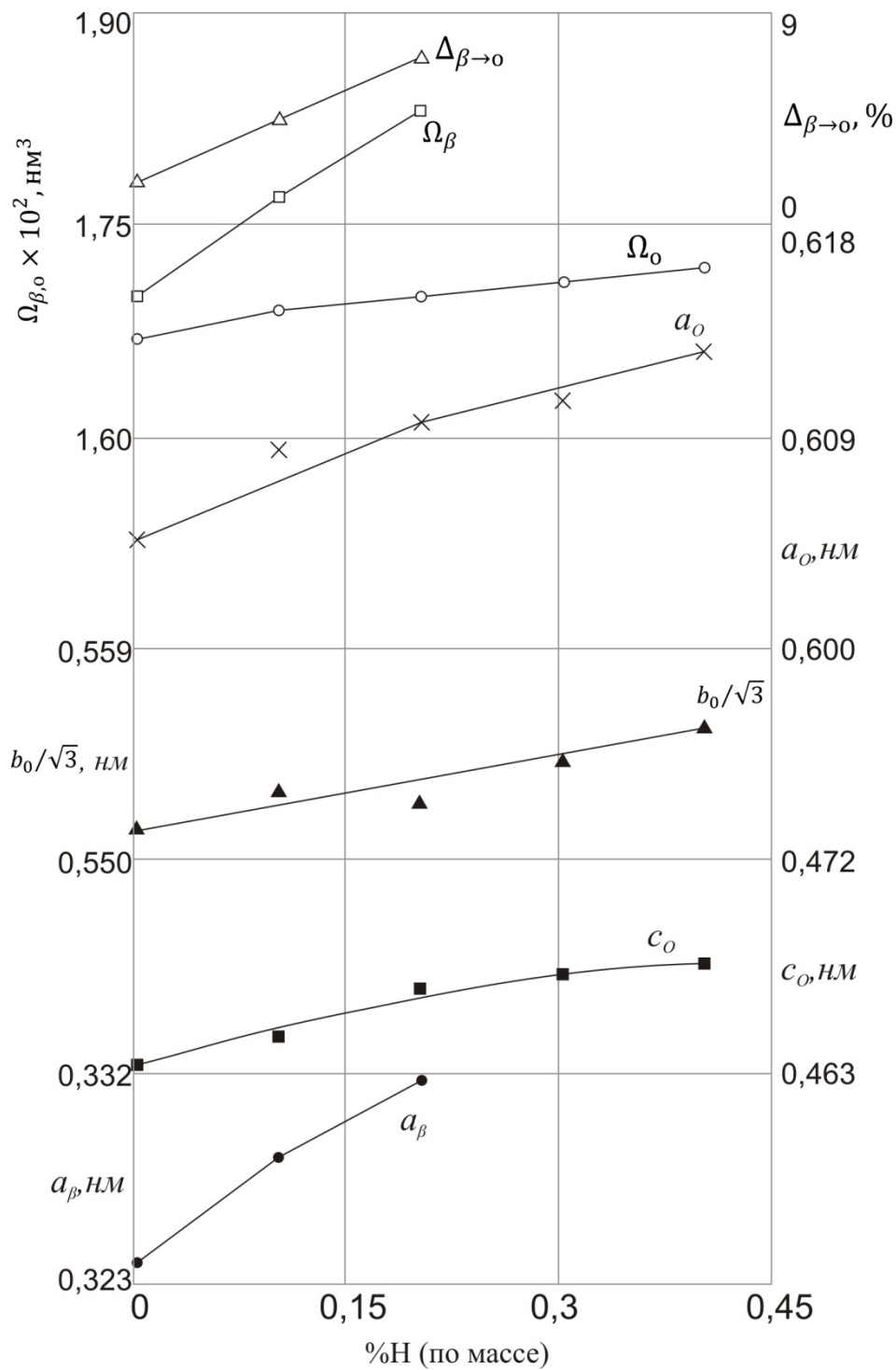


Рисунок 3.3 – Изменение периодов кристаллических решеток (a_{β} , a_0 , b_0 , c_0) и атомных объемов β - (Ω_{β}) и O-фаз (Ω_0), а также объемного эффекта $\beta \rightarrow O$ превращения ($\Delta_{\beta \rightarrow O}$) в сплаве ВТИ-4 в зависимости от содержания водорода

Таблица 3.1 – Атомные объемы β - и α -фаз и объемный эффект $\beta \rightarrow \alpha$ превращения в сплаве ВТИ-4 после наводороживающего отжига до различных концентраций водорода

Содержание водорода, масс. %	Ω_{β} , нм ³	Ω_{α} , нм ³	$\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}$, %
0,006	0,0170	0,0167	1,8
0,1	0,0177	0,0169	4,5
0,2	0,0183	0,0170	7,1
0,3	-	0,0171	-
0,4	-	0,0172	-

Такое значительное увеличение атомного объема β -фазы после наводороживания до 0,2%Н с учетом уменьшения ее объемной доли обусловлено обогащением β -фазы водородом и, возможно, обеднением ее алюминием [41, 72]. Уменьшение интегральной интенсивности дифракционных максимумов β -фазы и увеличение таковой для α -фазы свидетельствует о том, что под действием водорода инициируется $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение.

Увеличение параметров кристаллической решетки α -фазы с увеличением ее количества и содержания водорода в сплаве (рис. 3.3) свидетельствует о его небольшом растворении в ней. Водород сравнительно мало влияет на атомный объем α -фазы, относительное изменение которого при увеличении концентрации водорода до 0,2% составляет небольшую величину – 1,8% (рис. 3.3, табл. 3.1). Таким образом, большая часть водорода растворяется в β -фазе. Подобная закономерность по данным РСФА также была отмечена в работе [73]. Помимо этого меньший атомный объем α -фазы обусловлен более высокой степенью ее легирования алюминием.

Увеличение концентрации водорода приводит к росту объемного эффекта $\beta \rightarrow \alpha$ превращения ($\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}$) в 4 раза (с 1,8 до 7,1 %) (рис. 3.3, табл. 3.1). Известно [41], что малые объемные эффекты фазовых превращений способствуют зарождению и росту новой фазы в глобулярной форме, а большие объемные эффекты приводят к формированию пластинчатой структуры. В данном случае вследствие большого объемного эффекта $\beta \rightarrow \alpha$ превращение должно сопровождаться значительным фазовым наклепом, и, следовательно, возможна

«перекристаллизация» структуры с формированием мелких равноосных зерен новой фазы [41, 82]. Таким образом, увеличение объемного эффекта $\beta \rightarrow O$ превращения при легировании водородом способствует формированию новой фазы в форме пластин, а также создает новые возможности управления формированием структуры и свойств орто-сплавов в процессе последующей термической обработки.

При введении в сплав 0,3 и 0,4% водорода РСФА не показал наличия в структуре сплава β -фазы (рис. 3.2 г, д), а атомный объем O-фазы увеличивается с $0,0167 \text{ нм}^3$ для исходного содержания водорода до $0,0172 \text{ нм}^3$ при содержании водорода 0,4% (табл. 3.1, рис. 3.3). Относительное изменение атомного объема O-фазы в данном случае составляет 3%.

В микроструктуре образца с содержанием водорода 0,4% наблюдается некоторое укрупнение пластин O-фазы по сравнению с образцами с меньшим содержанием водорода (рис. 3.1 д), что, по-видимому, связано с протеканием коалесценции из-за более длительной выдержки при повышенных температурах в процессе наводороживания сплава и последующего охлаждения, в результате которых происходит формирование и рост частиц O-фазы.

Таким образом, при введении в сплав на основе Ti_2AlNb небольшого количества водорода (до 0,2%) сплав имеет двухфазную структуру при комнатной температуре с преобладанием объемной доли O-фазы, при этом растворение водорода происходит в основном в β -фазе, о чем свидетельствует значительное увеличение ее атомного объема. Объемный эффект $\beta \rightarrow O$ превращения возрастает до 7%, что способствует формированию частиц O-фазы с пластинчатой морфологией. При увеличении концентрации водорода до 0,4% структура сплава при комнатной температуре представлена только O-фазой, что обусловлено, по-видимому, завершением $\beta \rightarrow O$ превращения в процессе медленного охлаждения до комнатной температуры наводороженного сплава.

3.2. Исследование влияния температуры нагрева под закалку на изменение фазового состава и структуры сплава на основе интерметаллида Ti_2AlNb в исходном состоянии и дополнительно легированного водородом

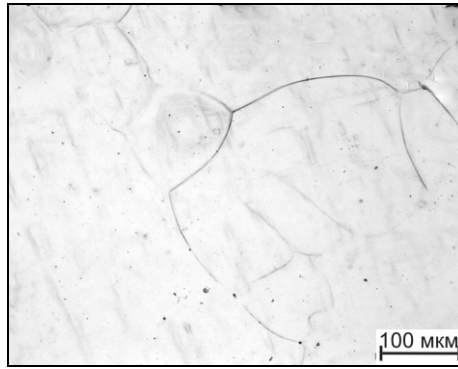
Образцы с исходным содержанием водорода и наводороженные до различных концентраций подвергали серии пробных закалок в интервале температур $1200^{\circ}C-800^{\circ}C$ с шагом $50^{\circ}C$. Затем разбивали определённые интервалы на $10^{\circ}C-20^{\circ}C$ для более точного анализа и определения температурно-фазовых областей [83]. Из проведенных ранее исследований [41, 81] известно, что при легировании титановых сплавов водородом происходит снижение диффузии основных легирующих элементов, поэтому время выдержки при нагреве под закалку образцов, содержащих водород, было увеличено по сравнению с временем выдержки для ненаводороженных образцов и составило от 30 минут до 4 часов в зависимости от температуры.

Сплав ВТИ-4 с исходным содержанием водорода

Исследования микроструктуры сплава ВТИ-4 с исходным содержанием водорода показали, что после закалки с температур в интервале $1200-1050^{\circ}C$ структура сплава ВТИ-4 является однофазной (рис. 3.4 а). По данным РСФА в структуре в данном интервале температур присутствует упорядоченная по типу CsCl B2-фаза (рис. 3.5 а).

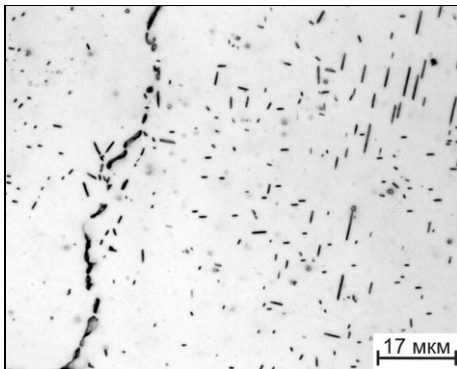
При закалке с температуры $1000^{\circ}C$ в структуре обнаружены частицы второй фазы (рис. 3.4 в); данные РСФА указывают на наличие в сплаве O-фазы, при этом упорядочения β -фазы обнаружено не было, о чем можно судить по отсутствию сверхструктурного рефлекса (100) (рис. 3.5 в). Частицы O-фазы имеют тонкопластинчатое строение и расположены как по границам β -зерен, так и внутри них. Разупорядочение β -фазы обусловлено, по-видимому, перераспределением легирующих элементов между двумя фазами, в связи с чем снижается степень дальнего порядка B2-фазы.

B2



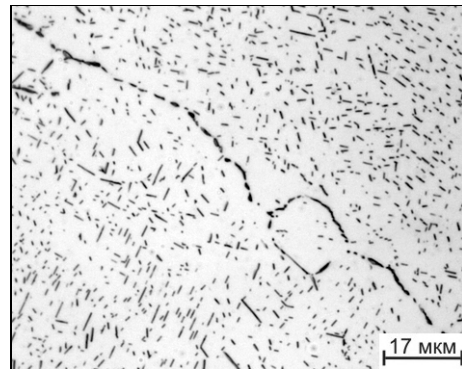
а)

$\beta+O$



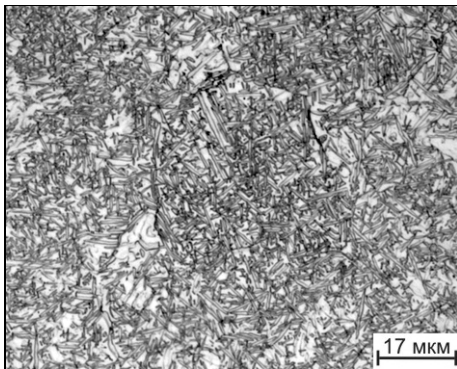
б)

$\beta+O$



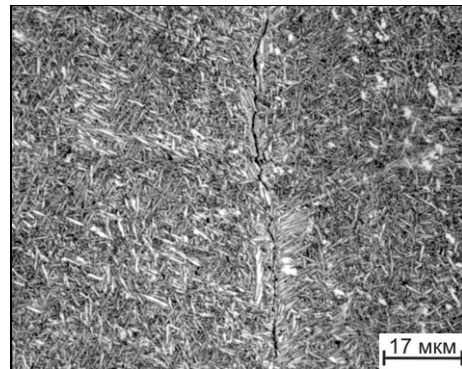
в)

$\beta+O$



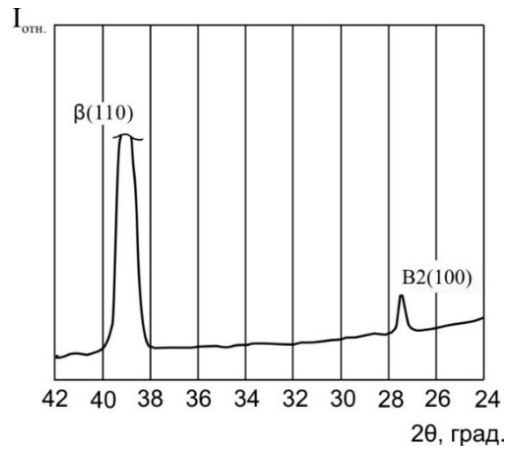
г)

$\beta+O$

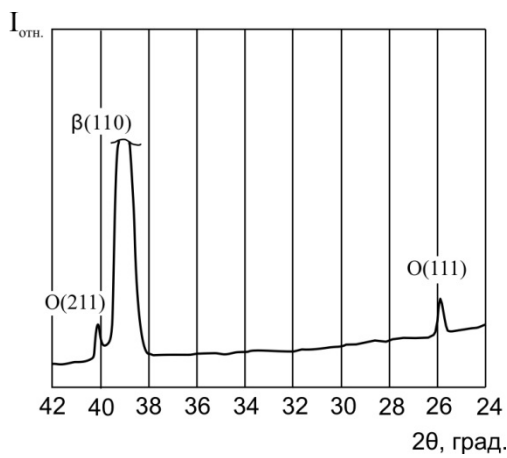


д)

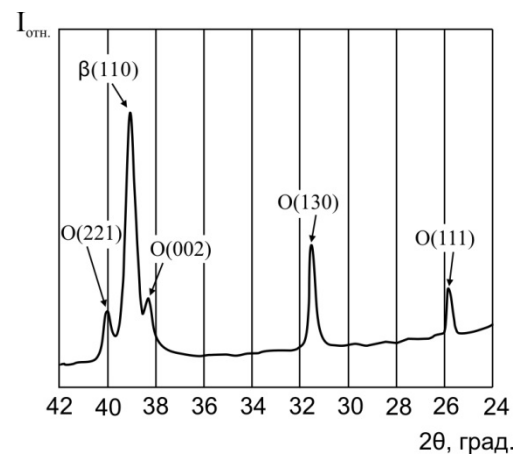
Рисунок 3.4 – Микроструктура образцов из сплава ВТИ-4 с исходным содержанием водорода после закалки с температур: а) 1050°C; б) 1040°C; в) 1000°C; г) 950°C; д) 800°C



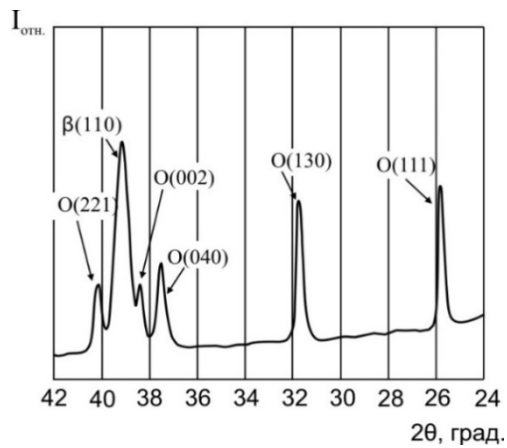
а)



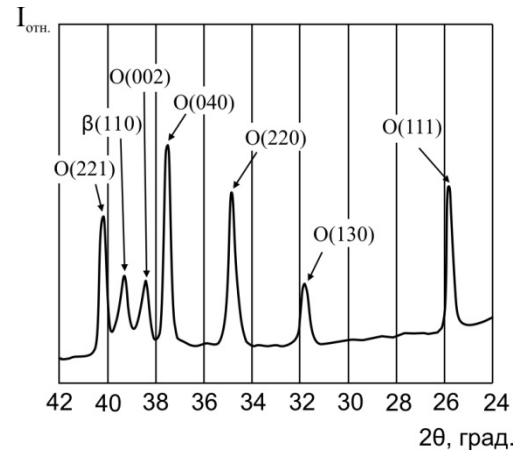
б)



в)



г)



д)

Рисунок 3.5 – Участки дифрактограмм образцов из сплава ВТИ-4 с исходным содержанием водорода после закалки с температур: а) 1050°C; б) 1040°C; в) 1000°C; г) 950°C; д) 800°C

При закалке в интервале температур 950–800°С в структуре также присутствуют β - и О-фазы, причем с понижением температуры происходит постепенное увеличение количества О-фазы (рис. 3.4 г, д и 3.5 г, д).

Для определения температуры $B2/(\beta+O)$ перехода дополнительно проводили закалку с температур 1020° и 1040°С, в результате которой в структуре сплава помимо неупорядоченной β -фазы наблюдаются мелкие хаотично расположенные частицы О-фазы, имеющие тонкопластинчатое строение (рис. 3.4 б и 3.5 б). Таким образом, температура $B2/(\beta+O)$ перехода в сплаве ВТИ-4, нелегированного водородом, составила 1045°С. Наличие α_2 -фазы во всем исследованном интервале температур обнаружено не было, образование О-фазы происходит при $B2 \rightarrow O$ -превращении.

Проведенные исследования показали, что в зависимости от температуры нагрева в сплаве ВТИ-4 с 0,006% Н существуют следующие фазовые области:

- при температурах выше 1050°С – В2-область,
- в температурном интервале 800–1045°С – двухфазная ($\beta+O$)-область.

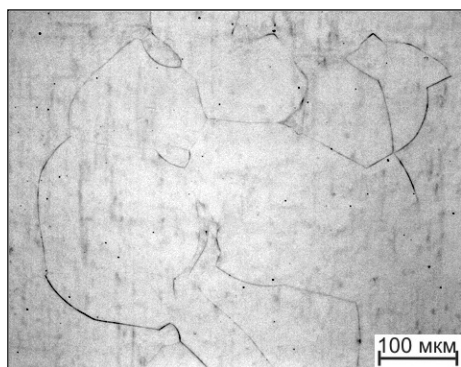
Сплав ВТИ-4, легированный 0,1%Н

Исследование микроструктуры и данные рентгеноструктурного фазового анализа сплава ВТИ-4, легированного 0,1%Н, после закалки показывают, что при температурах выше 1000°С сплав является однофазным и представлен В2 фазой (рис. 3.6 а, 3.7 а).

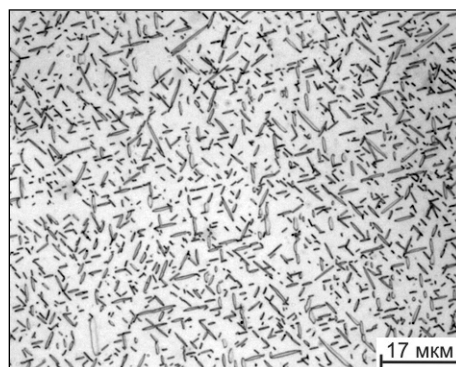
Закалка с температуры 950°С приводит к формированию двухфазной структуры, состоящей в основном из неупорядоченного β -твердого раствора и небольшого количества О-фазы (рис. 3.6 в, 3.7 б). Частицы О-фазы равномерно распределены в объеме β -зерна, имеют форму пластин различного размера и хаотично расположены друг относительно друга (рис. 3.6 в).

С понижением температуры закалки количество β -фазы уменьшается, а количество О-фазы, наоборот, увеличивается, и при температуре 800°С структура сплава представлена мелкодисперсной смесью β - и О-фаз (рис. 3.6 г, 3.7 в).

B2



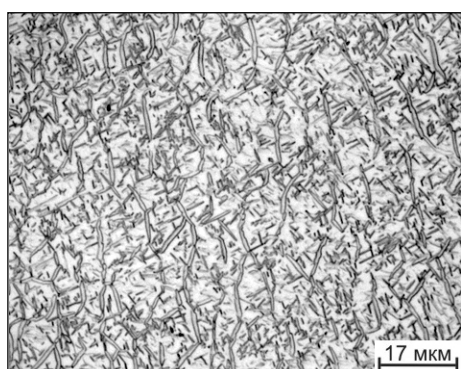
а)



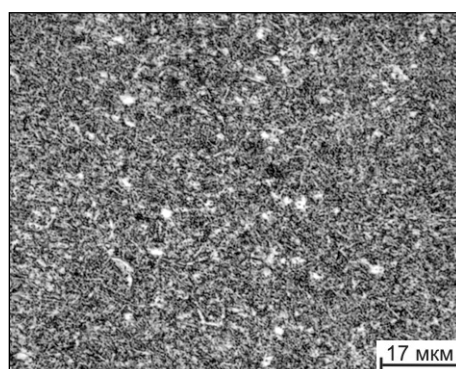
β+O

б)

β+O



в)



β+O

г)

Рисунок 3.6 – Микроструктура образцов из сплава ВТИ-4, легированных 0,1%Н, после закалки с температур: а) 1000°C; б) 980°C; в) 950°C; г) 800°C

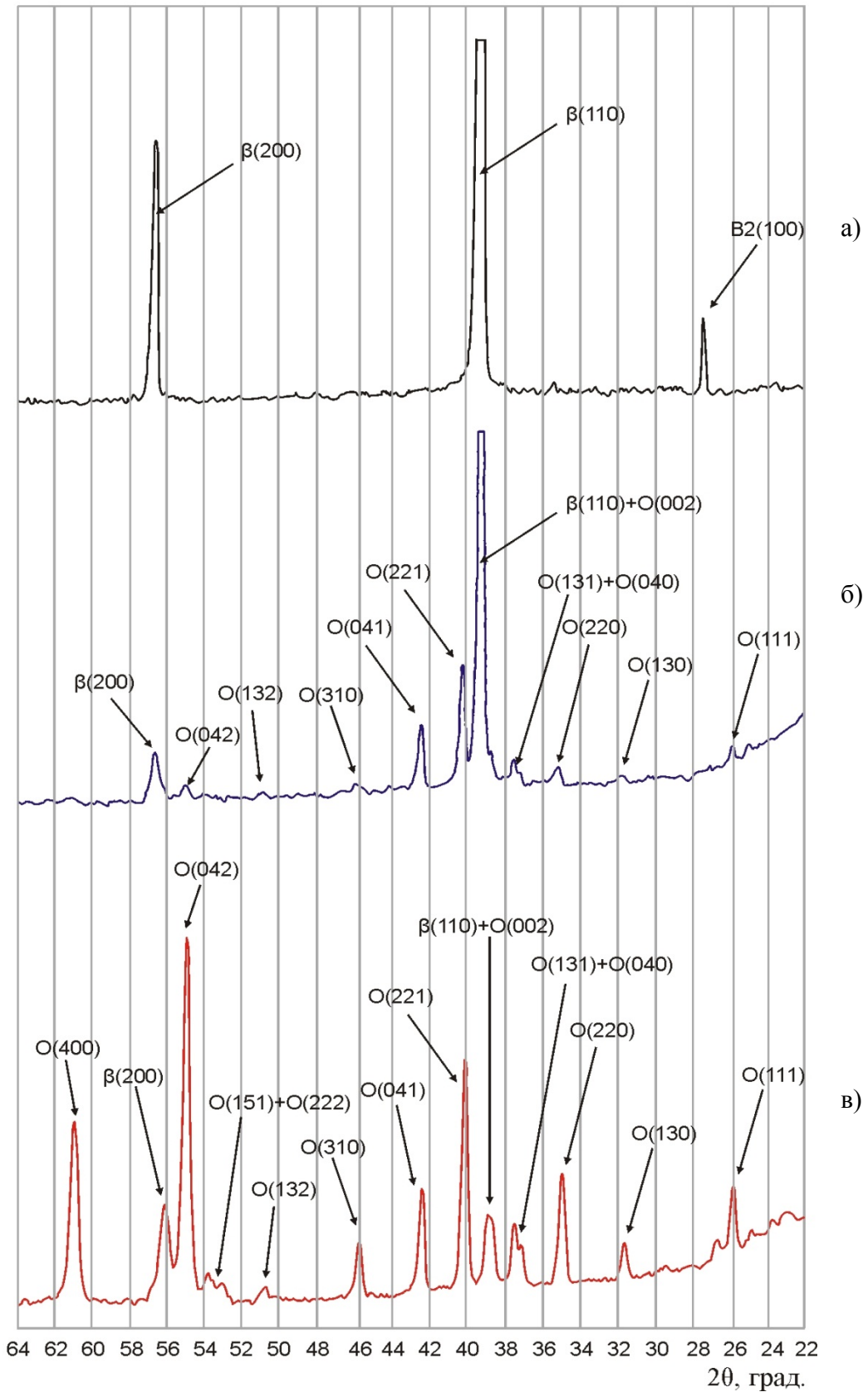


Рисунок 3.7 – Участки дифрактограмм образцов из сплава ВТИ-4, легированных 0,1%Ni, после закалки с температур: а) 1000°C; б) 950°C; в) 800°C

Для определения температуры $V_2/(\beta+O)$ перехода дополнительно проводили закалку с температуры 980°C . Анализ микроструктуры сплава и данных РСФА после закалки с этой температуры показал, что сплав является двухфазным $(\beta+O)$ (рис. 3.6 б). Таким образом, температура $V_2/(\beta+O)$ перехода в сплаве ВТИ-4, легированного $0,1\%N$, составила 990°C , что на 55°C ниже температуры полиморфного превращения в сплаве, содержащем $0,006\%$ водорода. Уменьшение количества β -фазы при понижении температуры закалки в исследуемом температурном интервале сопровождается увеличением параметра ее решетки на $32 \cdot 10^{-4}$ нм (с $0,3249$ нм при 1050°C до $0,3281$ нм при 800°C) и увеличением атомного объема на $3,5\%$, что свидетельствует о растворении водорода в решетке β -фазы и возможном обеднении ее алюминием (рис. 3.8, табл. 3.2). Параметры решетки O -фазы при уменьшении температуры нагрева увеличиваются незначительно, а изменение атомного объема O -фазы составляет всего $0,6\%$. Таким образом, большая часть водорода растворяется в β -фазе, приводя к ее стабилизации при более низких температурах. Понижение температуры нагрева с 950° до 800°C приводит к росту объемного эффекта $\beta \rightarrow O$ превращения более чем в 2 раза (табл. 3.2), то есть водород способствует значительному увеличению объемного несоответствия β - и O -фаз при снижении температуры.

Таблица 3.2 – Атомные объемы β - и O -фаз и объемный эффект $\beta \rightarrow O$ превращения в сплаве ВТИ-4, легированного $0,1\%N$, после закалки с различных температур

$T, ^\circ\text{C}$	$\Omega_\beta, \text{нм}^3$	$\Omega_O, \text{нм}^3$	$\Delta_{\beta \rightarrow O}, \%$
1050	0,0171	-	-
1000	0,0172	-	-
950	0,0173	0,0170	1,7
900	0,0174	0,0169	2,8
850	0,0176	0,0170	3,5
800	0,0177	0,0170	4,0

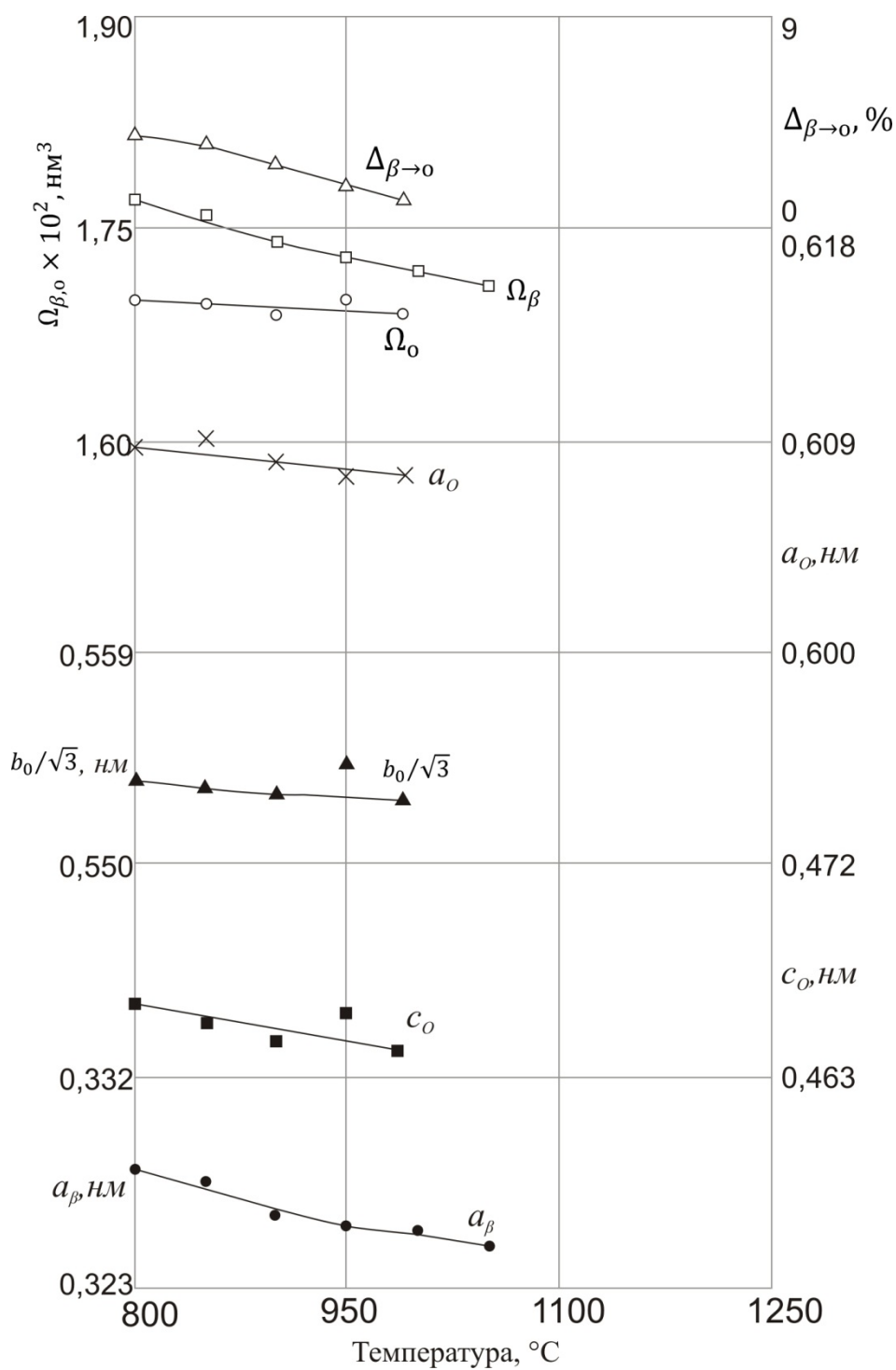


Рисунок 3.8 – Изменение периодов кристаллических решеток (a_{β} , a_o , b_o , c_o) и атомных объемов β - (Ω_{β}) и O-фаз (Ω_o), а также объемного эффекта $\beta \rightarrow o$ превращения ($\Delta_{\beta \rightarrow o}$) в сплаве ВТИ-4, легированного 0,1%Ni, в зависимости от температуры нагрева под закалку

Сплав ВТИ-4, легированный 0,2%Н

Анализ микроструктуры сплава ВТИ-4, легированного 0,2%Н, после закалки с температуры 1050°C показал, что в структуре сплава помимо неупорядоченной β -фазы присутствует небольшое количество частиц, имеющих, в отличие от сплава с 0,1%Н, различную морфологию – пластинчатую и глобулярную, и расположенных по границам β -зерен, очерчивая их по периметру (рис. 3.9 в). Аналогично начинается процесс выделения α -фазы при медленном охлаждении из β - в ($\alpha+\beta$)-область в промышленных титановых сплавах [76]. Данные РСФА показывают, что это частицы О- и α_2 -фаз (рис. 3.10 б).

Для определения температуры перехода в однофазную область закалку осуществляли при более высоких температурах. Проведенные исследования показали, что данная температура лежит в интервале 1060°-1080°C. При закалке с температур выше 1080°C структура сплава однофазна и представлена упорядоченной В2-фазой (рис. 3.9 а, 3.10 а). При закалке с температуры 1060°C в структуре сплава обнаружены небольшие отдельные скопления частиц, в основном имеющих морфологию, близкую к глобулярной (рис. 3.9 б). В связи с очень малым их количеством идентифицировать данные частицы по фазовому составу с помощью РСФА не удалось. По-видимому, это также частицы О- и α_2 -фаз. Таким образом, как и в случае сплава с 0,1%Н, переход из однофазной области в многофазную сопровождается разупорядочением β -твердого раствора и осуществляется при ~1070°C для сплава с 0,2%Н.

После закалки с температуры 1000°C структура сплава также является трехфазной, причем частицы О- и α_2 -фаз сравнительно крупные и расположены как вдоль границ β -зерен, так и внутри них (рис. 3.9 г).

При понижении температуры нагрева до 950°C доля О- и α_2 -фаз в сплаве увеличивается (рис. 3.10 в), что подтверждается при изучении микроструктуры сплава: частицы О- и α_2 -фаз с преобладающей пластинчатой морфологией равномерно распределены в объеме β -фазы, формируясь в небольшие колонии, хаотично расположенные друг относительно друга (рис. 3.9 д).

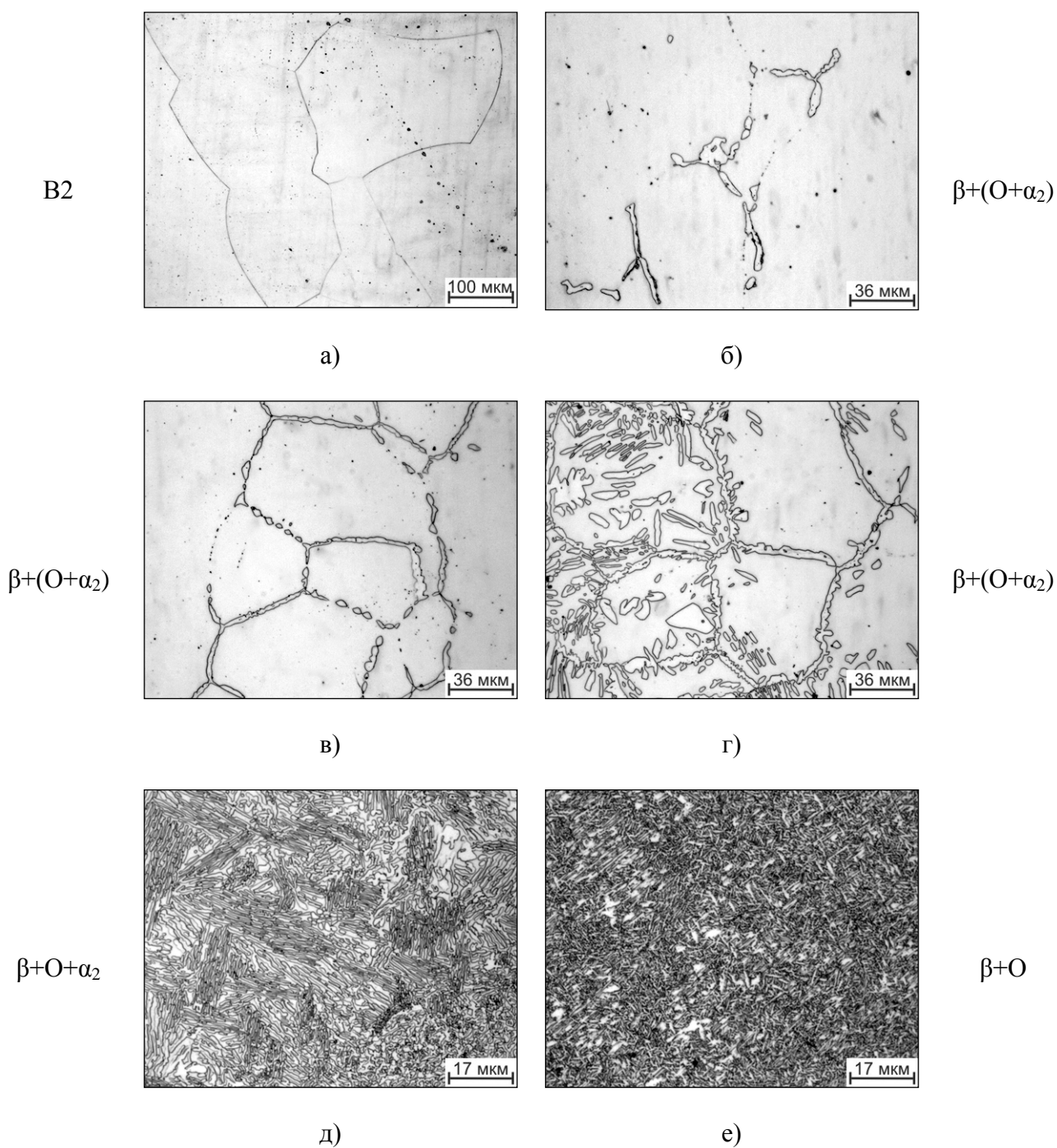


Рисунок 3.9 – Микроструктура образцов из сплава ВТИ-4, легированных 0,2%Н, после закалки с температур: а) 1080°С; б) 1060°С; в) 1050°С; г) 1000°С; д) 950°С; е) 800°С.

(В скобках указаны фазы, представленные в сплаве в небольшом количестве)

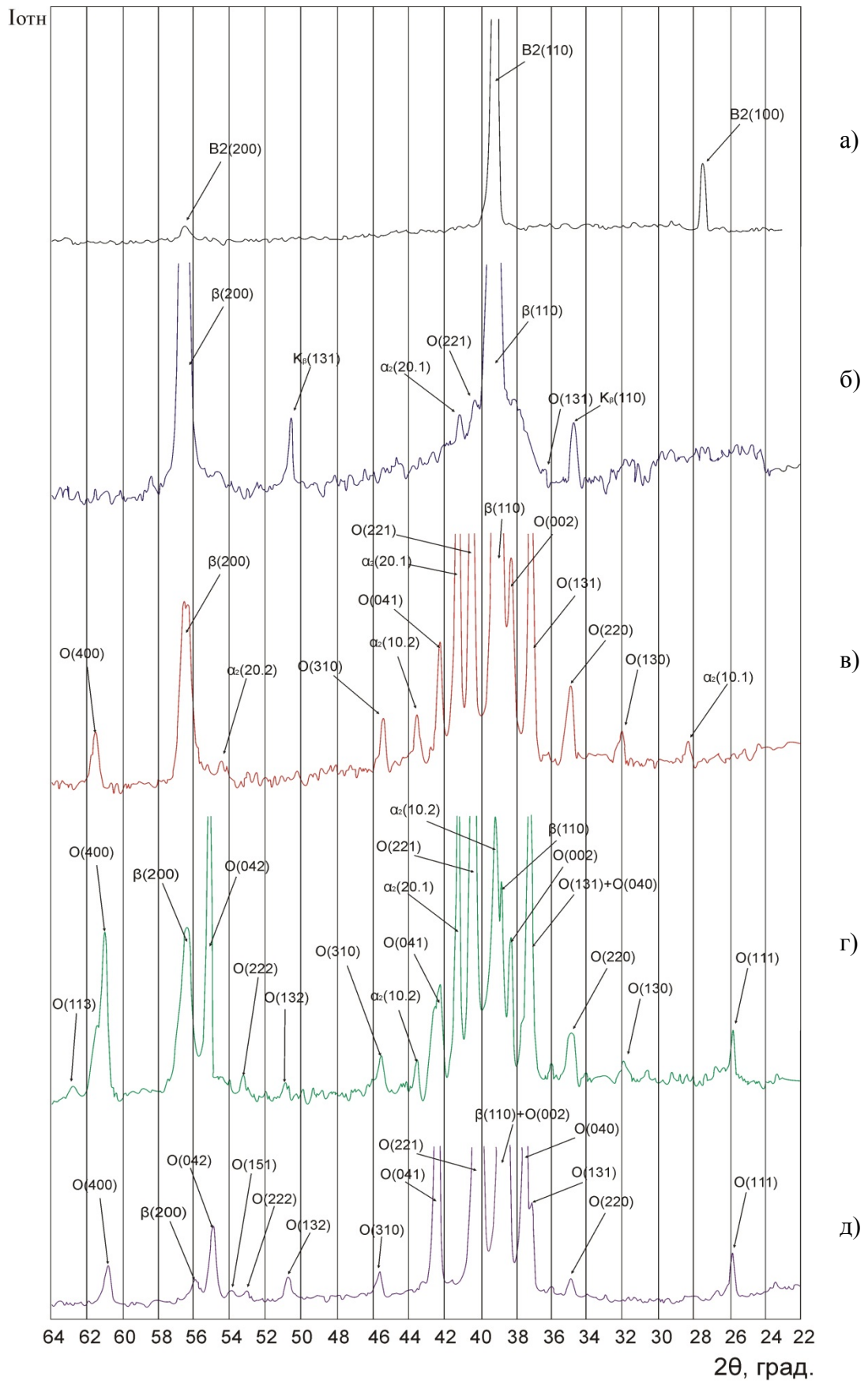


Рисунок 3.10 – Участки дифрактограмм образцов из сплава ВТИ-4, легированного 0,2%Н, после закалки с температур: а) 1080°C; б) 1050°C; в) 950°C; г) 900°C; д) 800°C

Размер структурных составляющих существенно меньше, чем при более высоких температурах вследствие формирования большого количества частиц и ограниченных возможностей для их роста.

Понижение температуры нагрева до 900°C приводит к изменению количественного соотношения фаз. Доля β - и α_2 -фаз уменьшается, о чем свидетельствует уменьшение интегральных интенсивностей их дифракционных максимумов, а количество О-фазы увеличивается (рис. 3.10 г). Дальнейшее понижение температуры до 850°C приводит к исчезновению отражений от α_2 -фазы, и в температурном интервале 800°-850°C сплав является двухфазным – (β +О) (рис. 3.9 е, 3.10 д).

Уменьшение количества β - и α_2 -фаз при снижении температуры нагрева сопровождается увеличением параметров их решеток и атомных объемов (рис. 3.11). Параметр a_β увеличивается на $33 \cdot 10^{-4}$ нм (с 0,3255 нм при 1080°C до 0,3288 нм при 800°C), атомный объем β -фазы меняется на 3,8%. Относительное изменение атомного объема α_2 -фазы, который вычисляется по формуле 3.4:

$$\Omega_{\alpha_2} = \frac{\sqrt{3} \cdot a_{\alpha_2}^2 \cdot c_{\alpha_2}}{4} \quad (3.4),$$

невелико и составляет 1,4% в пределах температурного интервала ее существования, что указывает на растворение в ней небольшого количества водорода.

По мере понижения температуры нагрева и увеличения количества О-фазы параметры ее решетки также увеличиваются, а атомный объем меняется на 1,8% вследствие растворения в ней водорода, который увеличивает объем орторомбической ячейки (рис. 3.11).

Проведенные исследования показывают, что увеличение содержания водорода до 0,2% приводит к формированию α_2 -фазы, образования которой в сплаве, не легированном водородом, не обнаружено. Кроме того, переход в однофазную область происходит при более высокой температуре: на 25°C выше, чем в сплаве с исходным содержанием водорода 0,006% (1045°C), и на 80°C выше, чем в сплаве, легированном 0,1%Н (990°C).

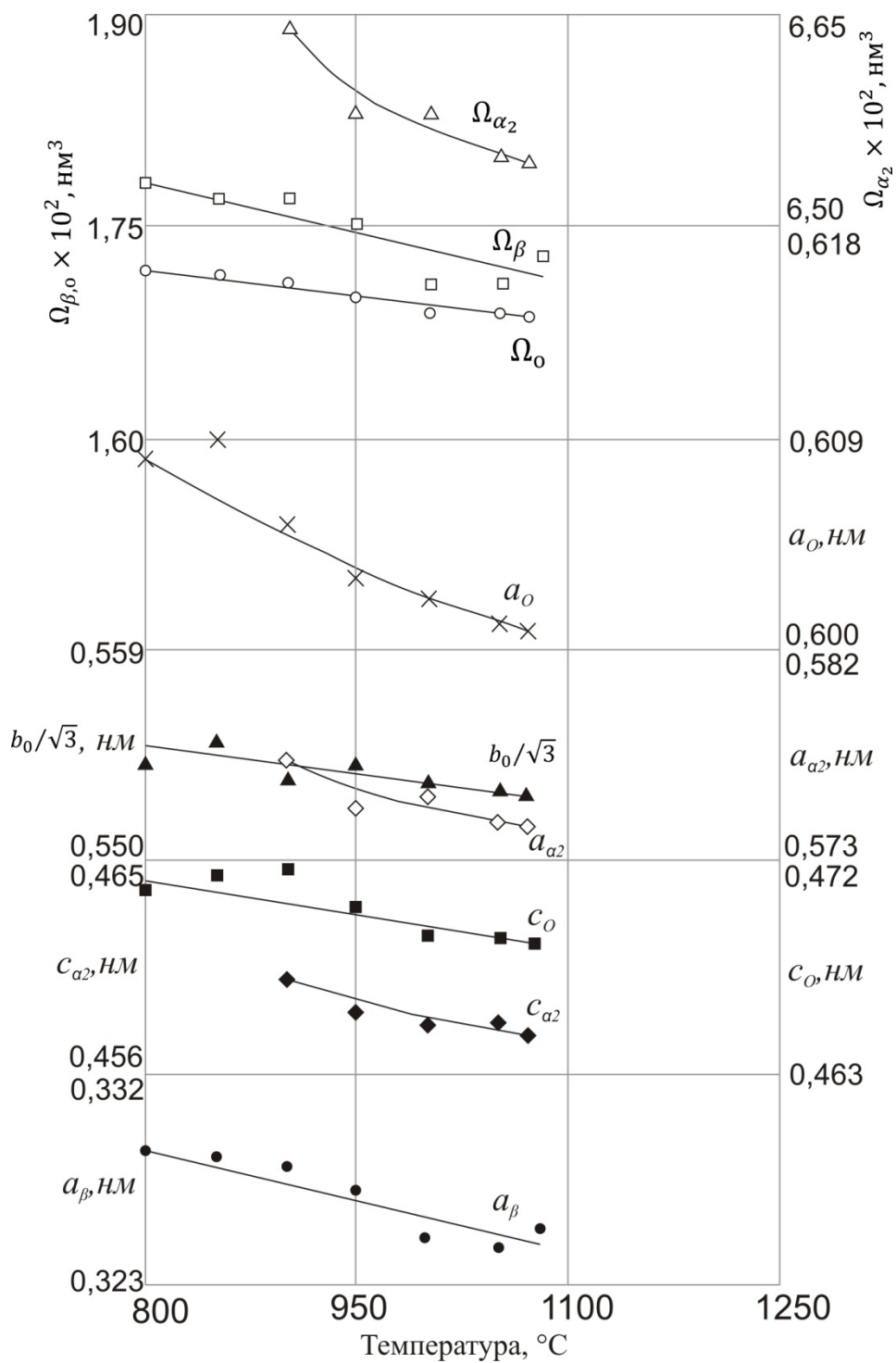


Рисунок 3.11 – Изменение периодов кристаллических решеток (a_{β} , a_O , b_O , c_O , a_{α_2} , c_{α_2}) и атомных объемов β - (Ω_{β}) и O - (Ω_O) и α_2 -фаз (Ω_{α_2}) в сплаве ВТИ-4, легированного 0,2%N, в зависимости от температуры нагрева под закалку

Таким образом, увеличение концентрации водорода в орто-сплаве снижает стабильность β -фазы и повышает устойчивость упорядоченных фаз до более высоких температур нагрева. Полученные данные согласуются с результатами работы [84], в которой авторы оценивали влияние водорода на степень дальнего порядка и устойчивость сплавов на основе Ti_3Al для создания основ термоводородной обработки этих сплавов. Показано, что водород повышает температуру равенства свободных энергий упорядоченной и неупорядоченной фаз и увеличивает скачок степени дальнего порядка при образовании α_2 -фазы [84].

Проведенный анализ изменений параметров решеток и атомных объемов фаз показывает, что бóльшая часть водорода растворяется в решетке β -фазы и с понижением температуры нагрева под закалку способствует увеличению ее атомного объема, а в O - и α_2 -фазах водород растворяется в меньшем количестве. Объемный эффект превращения с участием трех фаз сложно оценить, однако можно предположить, что он возрастает с понижением температуры, и в морфологии образующихся фаз усиливается преобладание пластинчатого типа.

Сплав ВТИ-4, легированный 0,3%Н

Закалка сплава, легированного 0,3%Н, с температур выше 1150°C приводит к формированию однофазной структуры, состоящей из упорядоченного β -твердого раствора ($B2$ -фазы) (рис. 3.10 а, рис. 3.11 а).

При закалке с более низких температур структура сплава является трехфазной (рис. 3.12, 3.13). При 1130°C помимо β -фазы в структуре присутствует небольшое количество мелкодисперсных частиц O - и α_2 -фаз, имеющих в основном пластинчатую морфологию (рис. 3.12 б). В отличие от сплава с 0,2%Н, их образование происходит в объеме β -зерна, а не по границам (см. рис. 3.9 в). Температура перехода в однофазную область составила 1140°C.

После закалки с температуры 1050°C распределение частиц O и α_2 -фаз, имеющих тонкопластинчатое строение, более равномерно, и их количество

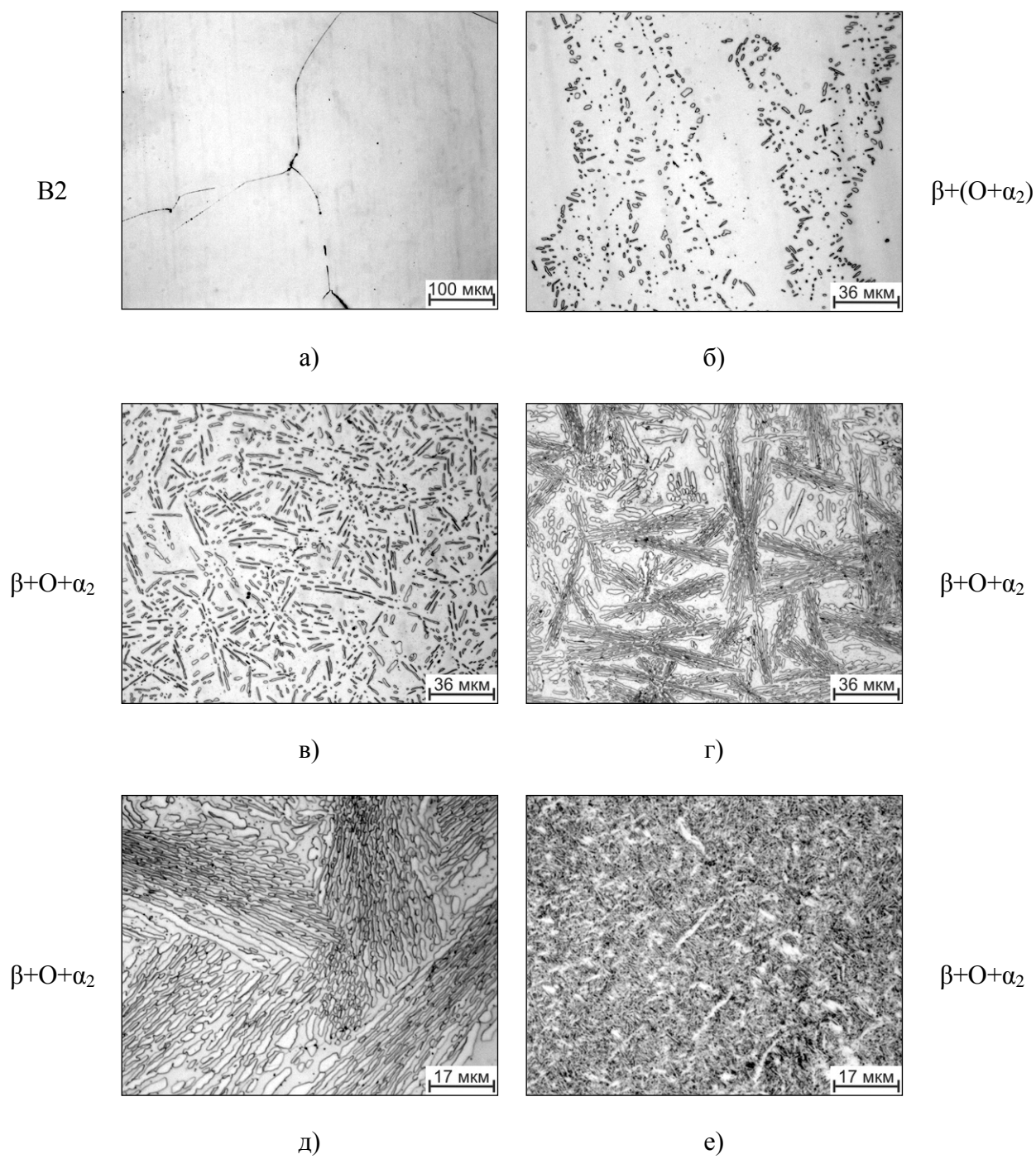


Рисунок 3.12 – Микроструктура образцов из сплава ВТИ-4, легированных 0,3%Н, после закалки с температур: а) 1150°С; б) 1130°С; в) 1050°С; г) 1000°С; д) 950°С; е) 800°С.

(В скобках указаны фазы, представленные в сплаве в небольшом количестве)

увеличивается с понижением температуры до 950°C (рис. 3.12 в-д, 3.13 в), при этом происходит укрупнение пластин, которые формируются в колонии, расположенные под разными углами друг относительно друга (рис. 3.12 г, д).

Снижение температуры нагрева с 900° до 800°C сопровождается уменьшением количества β - и α_2 -фаз в процессе фазовых превращений (рис. 3.13 г, д), образуется большое количество частиц О-фазы, рост которых сдерживается из-за медленных диффузионных процессов. И при температуре 800°C структура сплава с 0,3%Н представлена мелкодисперсной смесью трех фаз ($\beta+O+\alpha_2$) с небольшим количеством β - и α_2 -фаз (рис. 3.12 е, 3.13 г).

Таким образом, при увеличении содержания водорода до 0,3% температура перехода в однофазную область увеличивается на 70°C по сравнению со сплавом, легированным 0,2%Н (1070°C), что свидетельствует о снижении стабильности β -фазы и повышении устойчивости упорядоченных фаз в присутствии водорода.

С увеличением количества О-фазы при понижении температуры нагрева увеличиваются и параметры ее решетки (рис. 3.14). При этом атомный объем О-фазы увеличивается на 2,4%, что превышает значение изменения атомного объема, полученное для сплава с 0,2%Н, а значит, свидетельствует об увеличении количества растворенного в орторомбической ячейке водорода.

С понижением температуры нагрева сплава с 0,3%Н также увеличиваются параметры решеток и атомные объемы β - и α_2 -фаз (рис. 3.12). Относительное изменение атомного объема α_2 -фазы небольшое и составляет 1,1%, а β -фазы – 4,1%. При этом параметр a_β увеличивается на $39 \cdot 10^{-4}$ нм (с 0,3253 нм при 1160°C до 0,3292 нм при 800°C), что превышает разницу в значении параметра, полученную для сплава, легированного 0,2%Н.

Таким образом, несмотря на то, что при содержании водорода 0,3% бóльшая его часть растворена в β -фазе, температурный интервал существования О- и α_2 -фаз увеличивается до более высоких температур, чем в сплавах с меньшей концентрацией водорода, что подтверждает повышение устойчивости упорядоченных фаз в водородсодержащем сплаве.

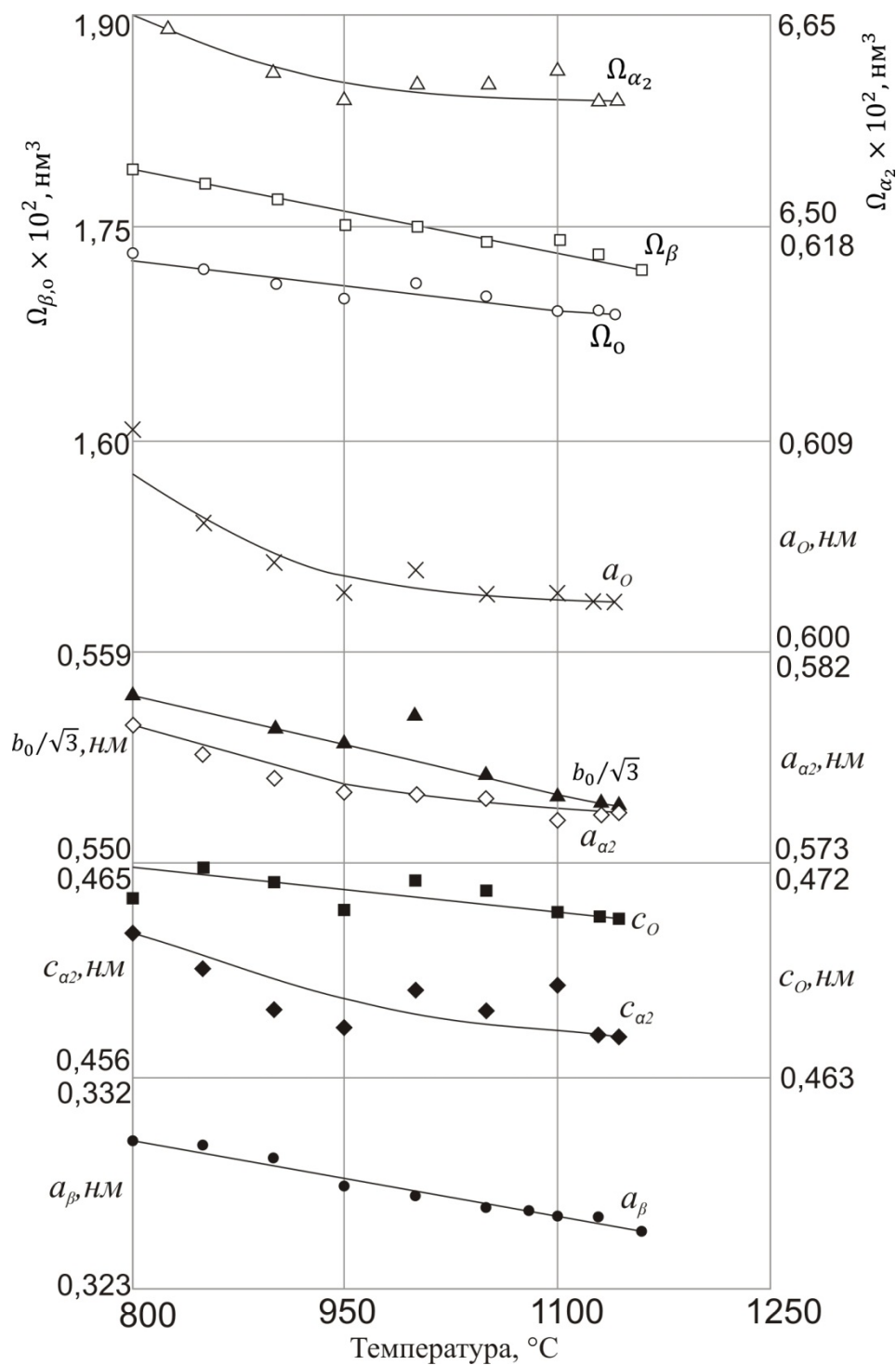


Рисунок 3.14 – Изменение периодов кристаллических решеток (a_{β} , a_O , b_O , c_O , a_{α_2} , c_{α_2}) и атомных объемов β - (Ω_{β}) и O- (Ω_O) и α_2 -фаз (Ω_{α_2}) в сплаве ВТИ-4, легированного 0,3%Ni, в зависимости от температуры нагрева под закалку

Сплав ВТИ-4, легированный 0,4%Н

Закалка сплава ВТИ-4 с 0,4%Н с температуры 1150°C приводит к фиксации трехфазной (β +O+ α_2)-структуры в отличие от сплава с 0,3%Н, структура которого при той же температуре была однофазна (рис. 3.15 б, 3.16 б). Частицы O- и α_2 -фаз равномерно распределены в объеме β -фазы и имеют морфологию смешанного глобулярно-пластинчатого типа (рис. 3.13 б).

Однофазная B2-структура фиксируется в сплаве с 0,4%Н при температурах выше 1170°C (рис. 3.15 а, 3.16 а). Таким образом, температура перехода в однофазную область составляет 1160°C, что на 20°C выше, чем в сплаве с 0,3%Н, и на 115°C выше, чем в исходном сплаве.

Данные РСФА, полученные после закалки сплава ВТИ-4 с различных температур, показывают, что интегральная интенсивность дифракционных максимумов α_2 -фазы при температуре 1150°C больше, чем таковая для O-фазы, и с понижением температуры нагрева до 850°C происходит изменение количественного соотношения фаз в сторону уменьшения количества β -фазы и увеличения доли интерметаллидных фаз (рис. 3.16 б-г). При температуре 800°C структура сплава является двухфазной (O+ α_2) с преобладанием объемной доли O-фазы, отражений от β -фазы обнаружено не было (рис. 3.16 д).

Анализ полученных данных позволяет сделать предположение, что формирование O- и α_2 -фаз в сплаве ВТИ-4, легированном 0,4%Н, происходит при охлаждении сплава до 850°C в процессе фазовых $\beta \rightarrow O$ и $\beta \rightarrow \alpha_2$ превращений, которые, по-видимому, осуществляются вследствие перераспределения легирующих элементов под действием водорода в различных участках β -фазы, близких к химическому составу образующихся фаз. В результате данных превращений в структуре сплава полностью исчезает β -фаза при температурах ниже 850°C. А учитывая наличие в структуре сплава с 0,4%Н при комнатной температуре только O-фазы (см. п. 3.1), можно предположить, что последующее снижение температуры будет приводить к осуществлению $\alpha_2 \rightarrow O$ превращения, в результате которого α_2 -фаза полностью растворяется с образованием вторичной O-фазы.

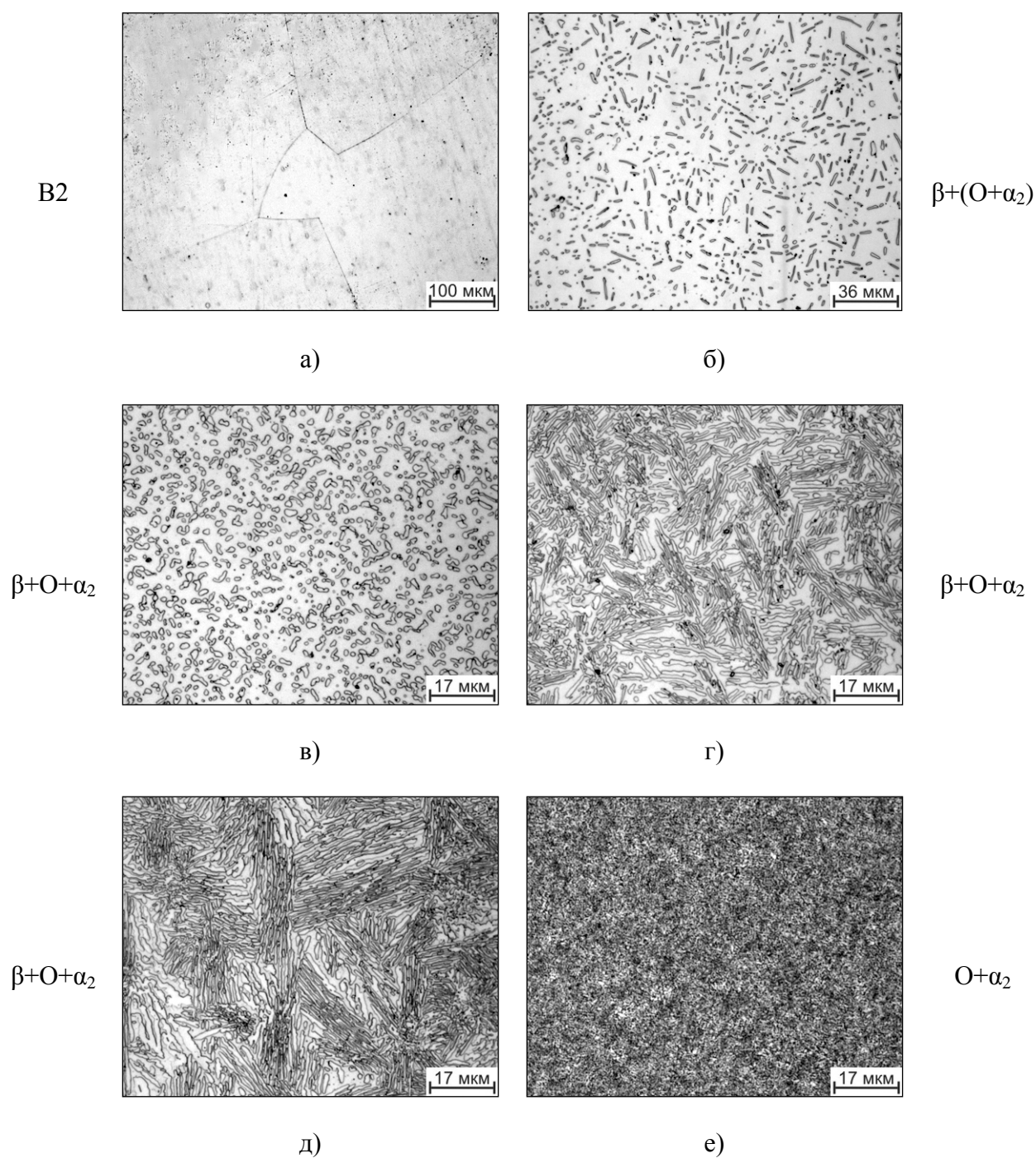


Рисунок 3.15 – Микроструктура образцов из сплава ВТИ-4, легированных 0,4%N, после закалки с температур: а) 1170°C; б) 1150°C; в) 1050°C; г) 1000°C; д) 950°C; е) 800°C.

(В скобках указаны фазы, представленные в сплаве в небольшом количестве)

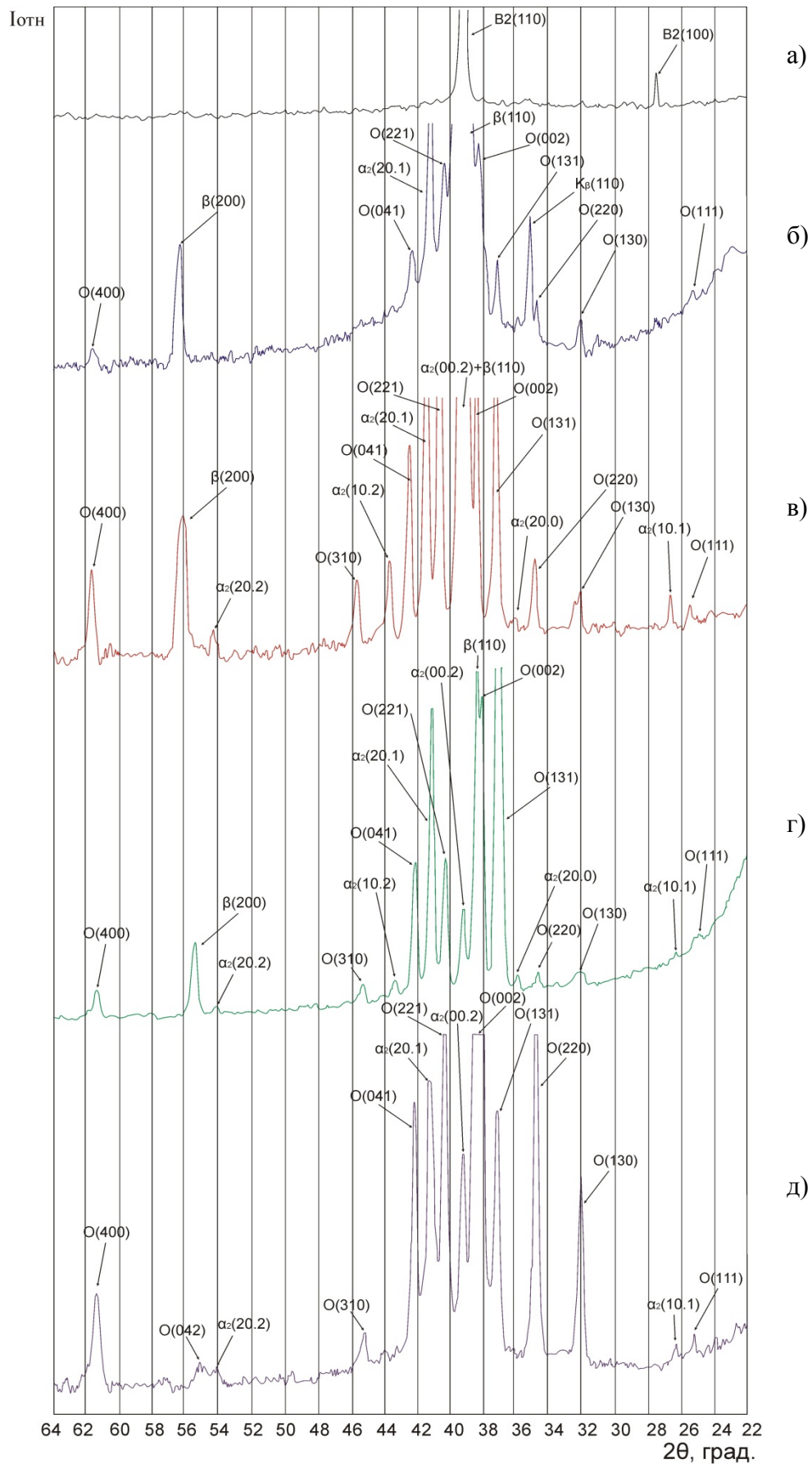


Рисунок 3.16 – Участки дифрактограмм образцов из сплава ВТИ-4, легированного 0,4%N, после закалки с температур: а) 1170°C; б) 1150°C; в) 950°C; г) 850°C; д) 800°C

Формирование O - и α_2 -фаз в сплаве ВТИ-4, содержащем меньшее количество водорода, происходит, предположительно, по тем же механизмам, но при другом количественном соотношении фаз.

Морфология частиц интерметаллидных фаз с понижением температуры меняется (рис. 3.15 в-е): при 1050°C частицы имеют форму, близкую к глобулярной, и равномерно распределены в объеме β -зерна; при снижении температуры до 1000°C частицы укрупняются и приобретают форму пластин, а при 950°C структура сплава представлена крупными пластинами, собранными в колонии, хаотично расположенными в объеме β -фазы. При более низких температурах формируется большое количество частиц интерметаллидных фаз, что приводит к измельчению структурных составляющих сплава и получению мелкодисперсной ($O+\alpha_2$)-структуры (рис. 3.15 е).

Увеличение количества O - и α_2 -фаз при понижении температуры нагрева в сплаве ВТИ-4, легированного $0,4\%N$, сопровождается постепенным увеличением параметров решеток и атомных объемов этих фаз (рис. 3.17). Относительное изменение атомного объема α_2 -фазы невелико, как и в сплаве с меньшим содержанием водорода, и составляет $1,2\%$, а атомный объем O -фазы увеличивается на $2,1\%$ в исследуемом температурном интервале.

При понижении температуры нагрева сплава с $0,4\%N$ с температур однофазной В2-области до 850°C параметр a_β увеличивается на $62 \cdot 10^{-4}$ нм (с $0,3252$ нм при 1200°C до $0,3314$ нм при 850°C), что практически вдвое превышает разницу в значениях параметра, полученную для сплава с меньшим содержанием водорода. Атомный объем β -фазы претерпевает значительное изменение $\sim 6\%$ (рис. 3.17), что свидетельствует о существенном возрастании доли растворенного в β -фазе водорода при уменьшении ее количества, приводящее к сильному «разбуханию» ее решетки. При этом при снижении температуры нагрева с 1000° до 850°C наблюдается резкое изменение параметра a_β и атомного объема β -фазы, что, по-видимому, связано со значительным уменьшением количества β -фазы в процессе $\beta \rightarrow O$ и $\beta \rightarrow \alpha_2$ превращений при этих температурах (рис. 3.17).

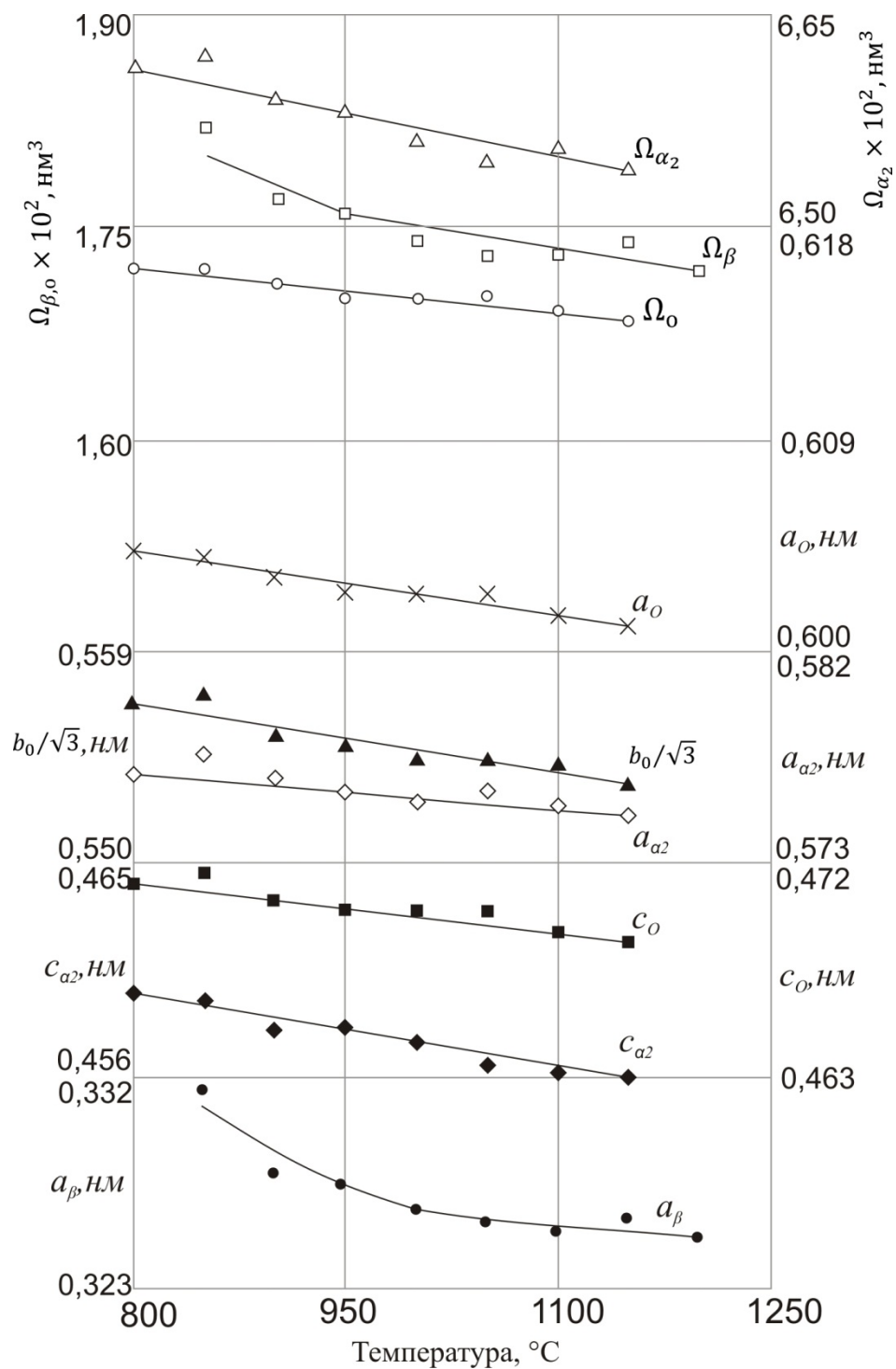


Рисунок 3.17 – Изменение периодов кристаллических решеток (a_{β} , a_O , b_0 , c_O , a_{α_2} , c_{α_2}) и атомных объемов β - (Ω_{β}) и O- (Ω_O) и α_2 -фаз (Ω_{α_2}) в сплаве ВТИ-4, легированного 0,4%Ni, в зависимости от температуры нагрева под закалку

Если вычислить объемный эффект превращения с участием только β -и O -фаз в сплаве ВТИ-4 с содержанием водорода от 0,2 до 0,4% в исследованных температурных интервалах, то можно обнаружить, что при одной и той же температуре $\Delta_{\beta \rightarrow O}$ увеличивается по мере роста концентрации водорода. Так, например, при температуре 1050°C $\Delta_{\beta \rightarrow O}$ составляет 1,7% для сплава с 0,2%Н, а для сплава, легированного 0,4%Н, – 2,3%, что почти в 1,5 раза больше предыдущего значения. А при температуре 850°C эта разница составляет уже 1,7 раз – 3,3% для сплава с 0,2%Н и 5,5% для сплава с 0,4%Н.

Увеличение объемного эффекта превращения приводит к преобладанию пластинчатого типа в морфологии образующихся частиц, что можно наблюдать при температурах ниже 1000°C (рис. 3.15 г, д). Формирование частиц O - и α_2 -фаз с глобулярной морфологией в сплаве ВТИ-4 с 0,4%Н при температуре 1050°C можно объяснить так называемой глобуляризацией – процесс деления пластин O - и α_2 -фаз на отдельные частицы – глобули.

Подобное явление обнаружено для α -фазы при исследовании процессов деформации титановых сплавов в $(\alpha+\beta)$ -области [76]. Глобуляризацию считают признаком рекристаллизации α -фазы, и оба этих процесса связаны с диффузией, однако механизм данных явлений различный. В обоих случаях движущей силой процесса является уменьшение свободной энергии за счет уменьшения количества дефектов кристаллического строения. Но для однофазных сплавов – это структурное превращение: образование и рост новых зерен с более «совершенной» структурой [76, 82]. Для двухфазных сплавов – это фазовое превращение: при высоких температурах в пластинах новой фазы с большим количеством дефектов активно протекают процессы полигонизации, в результате которых происходит растворение пластин по малоугловым границам в местах выхода дислокаций на поверхность и их разбиение на отдельные частицы глобулярного типа, что контролируется протеканием фазового превращения за счет перераспределения легирующих элементов между фазами.

Таким образом, несмотря на бóльший $\Delta_{\beta \rightarrow O}$, в сплаве с 0,4%Н частицы O - и α_2 -фаз имеют не пластинчатое, а глобулярное строение при температурах выше 1050°C, когда диффузионные процессы более активны (рис. 3.15 в). При

понижении температуры активность диффузионных процессов снижается, $\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}$ увеличивается, что приводит к формированию частиц α - и α_2 -фаз с пластинчатой морфологией.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что при увеличении концентрации водорода в сплаве на основе орто-фазы повышается температурная устойчивость упорядоченных фаз, и переход в однофазную B2-область реализуется при более высоких температурах, чем в сплаве, не легированном водородом. Основная часть водорода растворена в решетке β -фазы, который способствует значительному увеличению ее атомного объема при снижении температуры и уменьшении количества β -фазы в исследуемом температурном интервале, а в сплаве с содержанием 0,4%Н при температурах ниже 850°C β -фаза не фиксируется, и дальнейшее охлаждение сплава осуществляется в ($\alpha + \alpha_2$)-области. Образующиеся частицы α - и α_2 -фаз имеют преимущественно пластинчатую морфологию, а в сплаве с 0,4%Н при температурах выше 1050°C морфология интерметаллидных частиц становится близкой к глобулярной вследствие осуществления процессов глобуляризации. Также с увеличением концентрации водорода происходит смена предпочтительных мест образования частиц α - и α_2 -фаз – в сплаве с 0,2%Н образование интерметаллидных фаз происходит по границам β -зерен, а в сплаве с 0,3 и 0,4%Н – преимущественно в объеме β -зерна.

Фазовый состав сплава ВТИ-4 с различным содержанием водорода в зависимости от температуры нагрева под закалку представлен в табл. 3.3.

Высокотемпературная однофазная область представлена упорядоченным β -твердым раствором (B2-фаза), однако при формировании новых фаз происходит его разупорядочение (табл. 3.3). С повышением концентрации водорода до 0,2% в структуре сплава появляется α_2 -фаза, и сплав является трехфазным в температурном интервале 900°-1050°C. При увеличении содержания водорода в сплаве температурный интервал существования трехфазной области расширяется, что приводит к повышению температуры перехода в однофазную область почти до 1200°C в сплаве с 0,4%Н и

понижению верхней температурной границы двухфазной ($\beta+O$)-области. При температуре 800°C сплав с 0,4%Н является двухфазным ($O+\alpha_2$) (табл. 3.3).

Таблица 3.3 – Фазовый состав сплава ВТИ-4 с различным содержанием водорода в зависимости от температуры нагрева под закалку

Т, °С	Содержание водорода, масс. %				
	0,006	0,1	0,2	0,3	0,4
1200	B2	B2	B2	B2	B2
1150	B2	B2	B2	B2	$\beta+(O+\alpha_2)^*$
1100	B2	B2	B2	$\beta+(O+\alpha_2)^*$	$\beta+(O+\alpha_2)^*$
1050	B2	B2	$\beta+(O+\alpha_2)^*$	$\beta+O+\alpha_2$	$\beta+O+\alpha_2$
1000	$\beta+O$	B2	$\beta+(O+\alpha_2)^*$	$\beta+O+\alpha_2$	$\beta+O+\alpha_2$
950	$\beta+O$	$\beta+O$	$\beta+O+\alpha_2$	$\beta+O+\alpha_2$	$\beta+O+\alpha_2$
900	$\beta+O$	$\beta+O$	$\beta+O+\alpha_2$	$\beta+O+\alpha_2$	$\beta+O+\alpha_2$
850	$\beta+O$	$\beta+O$	$\beta+O$	$\beta+O+\alpha_2$	$\beta+O+\alpha_2$
800	$\beta+O$	$\beta+O$	$\beta+O$	$\beta+O+(\alpha_2)^*$	$O+\alpha_2$

* В скобках указаны фазы, представленные в сплаве в небольшом количестве

По результатам проведенных исследований по 50-ти точкам были построены участки диаграммы ВТИ-4 – Н с концентрацией водорода от исходной до 0,4% и в температурном интервале от 800° до 1200°С с нанесенными на них линиями фазовых переходов (рис. 3.18). Данная диаграмма отражает фазовый состав сплава ВТИ-4 в зависимости от температур нагрева и содержания водорода от 0,006% до 0,4% после охлаждения до комнатной температуры со скоростью выше первой критической.

Анализ диаграммы показывает, что введение в сплав водорода оказывает существенное влияние на фазовый состав сплава в исследованном температурном интервале. Так, например, при легировании более 0,1% водорода в структуре сплава образуется α_2 -фаза, формирование которой в сплаве, не легированном водородом, не наблюдается. Это приводит к

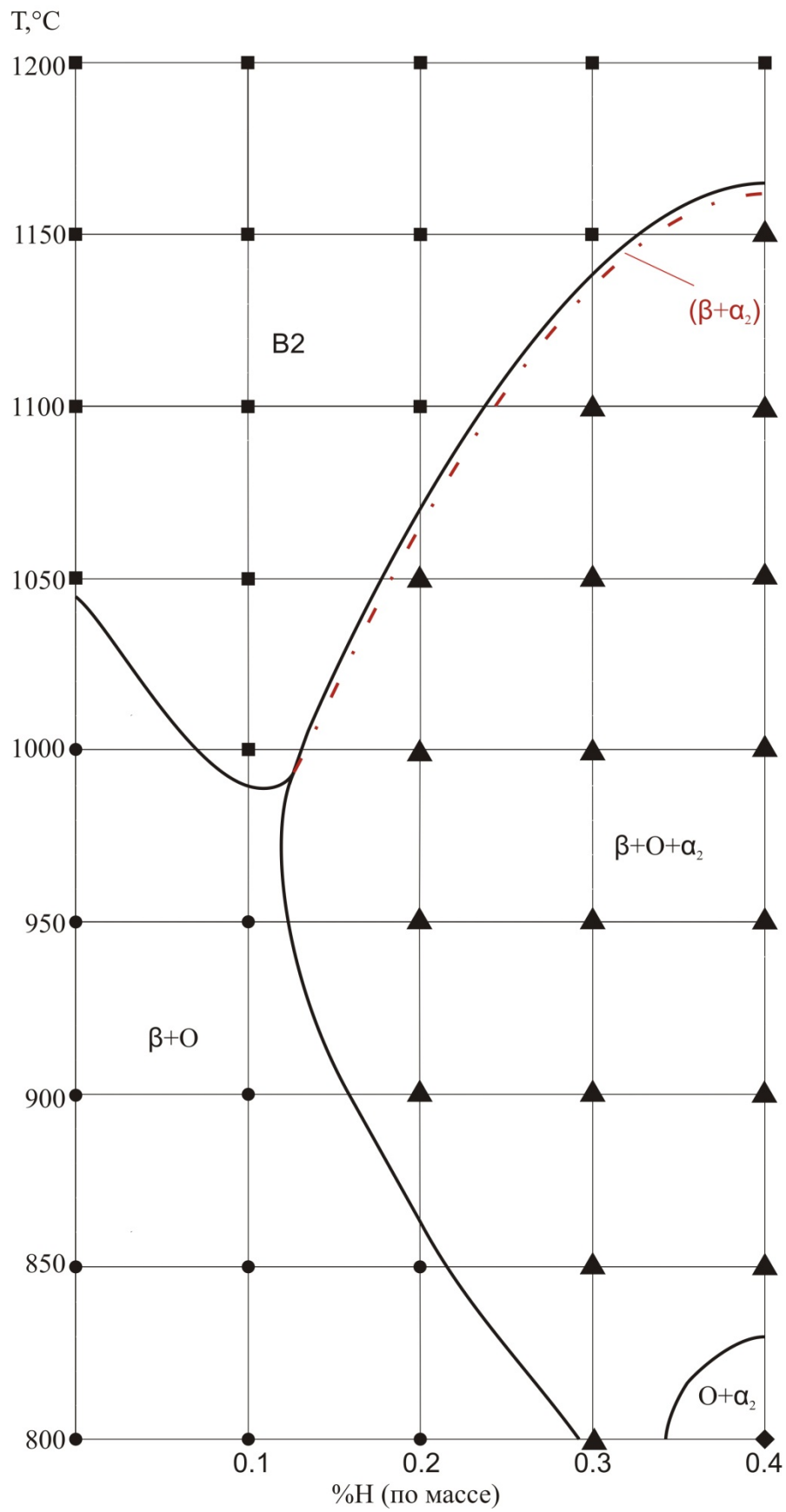


Рисунок 3.18 – Участок диаграммы сплав ВТИ-4–Н, отвечающий неравновесному состоянию (твд. = 0,5-1,5 часа)

появлению на диаграмме трехфазной ($\beta+O+\alpha_2$)-области, температурный интервал существования которой меняется в зависимости от содержания водорода. Повышается устойчивость упорядоченных O - и α_2 -фаз, предельная температурная граница существования которых повышается с ростом концентрации водорода: с 1070°C в сплаве с $0,2\%\text{H}$ до 1160°C в сплаве с $0,4\%\text{H}$ (рис. 3.18), что свидетельствует о снижении устойчивости упорядоченной $B2$ -фазы к распаду при легировании сплава более $0,1\%\text{H}$. В сплаве с меньшим содержанием водорода проявляется его β -стабилизирующее действие, и линия, отвечающая $B2/(\beta+O)$ переходу, спускается в сторону меньших температур при повышении концентрации водорода от исходной до $0,1\%$. Например, при температуре 1000°C сплав с исходным содержанием водорода является двухфазным, а структура сплава с $0,1\%\text{H}$ представлена только $B2$ -фазой (рис. 3.18). Также стоит отметить, что при переходе из однофазной области в многофазную происходит разупорядочение β -твердого раствора.

Граница, разделяющая двухфазную ($\beta+O$)- и трехфазную ($\beta+O+\alpha_2$)-области, с понижением температуры нагрева смещается в сторону бóльших концентраций водорода – от $C_{\text{H}}=0,1\%$ при 950°C до $C_{\text{H}}=0,2\%$ при 800°C .

Закалка сплава, легированного $0,3\%\text{H}$, с температуры 800°C приводит к формированию трехфазной ($\beta+O+\alpha_2$)-структуры, а после закалки сплава с $0,4\%\text{H}$ с той же температуры структура сплава является двухфазной ($O+\alpha_2$). Таким образом, низкотемпературная граница трехфазной ($\beta+O+\alpha_2$)-области смещается в сторону меньших концентраций водорода при понижении температуры нагрева – от $C_{\text{H}}=0,4\%$ при 850°C до $C_{\text{H}}=0,3\%$ при 800°C .

Проведенный анализ участка диаграммы ВТИ-4 – Н показывает, что в исследованных температурно-концентрационных условиях в системе обнаруживаются следующие фазовые области (рис. 3.18):

- одна однофазная $B2$ -область;
- две двухфазные ($\beta+O$)- и ($O+\alpha_2$)-области;
- одна трехфазная ($\beta+O+\alpha_2$)-область.

Так как по законам термодинамики однофазную область от трехфазной должна отделять двухфазная область [85], то на диаграмму нанесена штрихпунктирная линия, отграничивающая двухфазную ($\beta+\alpha_2$)-область, температурный интервал существования которой экспериментально определить не удалось. Для точного определения данной температурной границы требуется проведение дальнейших исследований в более узких температурных интервалах при каждой концентрации водорода.

Построенная диаграмма имеет важное практическое значение, так как позволяет осуществлять рациональный выбор температурно-концентрационных параметров для проведения деформационной и термоводородной обработок и получения в интерметаллидном титановом сплаве ВТИ-4 заданного структурно-фазового состояния.

Выводы

1. На основании проведенных исследований установлено, что наводороживающий отжиг сплава ВТИ-4 до 0,1-0,2 масс.% водорода приводит как и в исходном сплаве к формированию двухфазной (β +O)-структуры при комнатной температуре, а после наводороживания до 0,3-0,4 масс.% структура сплава является однофазной и представлена O-фазой.

2. Установлено, что дополнительное легирование водородом сплава ВТИ-4 способствует появлению α_2 -фазы и повышению стабильности O-фазы вследствие снижения термодинамической устойчивости B2-фазы, приводя к ее разупорядочению в процессе фазовых превращений при снижении температуры нагрева.

3. Показано, что в сплаве с 0,2 масс.% водорода образование частиц O- и α_2 -фаз происходит преимущественно по границам исходных β -зерен, а при 0,3 и 0,4 масс.% водорода – преимущественно по телу β -зерна.

4. Установлено, что при содержании в сплаве ВТИ-4 0,4 масс.% водорода при температурах выше 1050°C образуется структура, близкая к глобулярной, так как в частицах O-фазы протекают процессы глобуляризации.

5. Построен участок температурно-концентрационной диаграммы системы «сплав ВТИ-4 – водород» в интервале концентраций водорода от 0,006 до 0,4 масс.% и температур 800-1200°C, определяющий границы фазовых областей в этой системе в зависимости от концентрации водорода и температуры нагрева.

Список литературы:

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. – №5, с. 7–17.
2. Анташев В.Г., Ночовная Н.А., Павлова Т.В., Иванов В.И. Жаропрочные титановые сплавы // *«Все материалы. Энциклопедический справочник»*, 2007. – №3, с. 7-8.
3. Колачёв Б.А., Елисеев Ю.С., Братухин А.Г., Талалаев В.Д. Титановые сплавы в конструкциях и производстве авиадвигателей и авиационно-космической технике. / Под. ред. д-ра техн. наук, проф А.Г. Братухина. – М.: Изд-во МАИ, 2001. – 416 с.
4. Полькин И.С., Гребенюк О.Н., Саленков В.С. Интерметаллиды на основе титана // *Технология легких сплавов*, 2010. – №2, с. 5–15.
5. Ильин А.А., Колачёв Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав. Структура. Свойства. Справочник. – Изд.: ВИЛС-МАТИ, 2009. – 519 с.
6. *Materials Properties Handbook. Titanium Alloys* / Ed. by R. Boyer, G. Welsch, E.W. Collings. – ASM International. The Material Information Society, 1994. – 1176 p.
7. Thomas M., Vassel A., Veyssiere P. Dissociation of Super-Dislocations in the Intermetallic Compound Ti_3Al //*Scr. Metall.* 1987. V. 21. pp. 501—506.
8. Banejee D., Sundarajan G. Intermetallic Compounds. Ductility and Strength//*Indian J. Technology*. 1990. – V. 28. pp. 259-280.
9. *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications* / Edited by Christoph Leyens, Manfred Peters// WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2003. – 514 p.
10. Wu Y.T., Yang C.T., Koo C.H. The effect of Nb content on the superplasticity of $Ti-25Al-xNb$ alloy // *Materials Chemistry and Physics*. 2002. – Vol. 73. №2-3. pp. 212-219.
11. Илларионов А.Г., Попов А.А. Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов: учебное пособие. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2014. – 137 с.
12. Кашапов О.С., Новак А.В., Ночовная Н.А., Павлова Т.В. Состояние, проблемы и перспективы создания жаропрочных титановых сплавов для

- деталей ГТД // Электронный научный журнал «Труды ВИАМ», 2013. – №3
http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=20.
13. Banerjee D., Gogia A.K., Nandy T.K., Joshi V.A.: A New Ordered Orthorombic phase in a Ti₃Al-Nb alloy. *Acts Metallurgica et Materialia*, 1988. – Vol. 36(4). pp. 871-882.
 14. Sagar P.K., Banerjee D., Muraleedharan K., Prasad Y.V.R.K. High-temperature deformation processing of Ti-24Al-20Nb // *Metallurgical and Material Transactions A*. 1996. – №27 (9). pp. 2593-2604.
 15. Chaumat V., Ressouche E., Ouladdiaf B., Desre P., Moret F. Experimental study of phase equilibria in the Nb-Ti-Al system.// *Acta Metallurgica*. 1999. – Vol. 40. №. 8. pp. 905-911.
 16. Tang F., Nakazawa S., Hagiwara M. The effect of quaternary additions on the microstructures and mechanical properties of orthorhombic Ti₂AlNb-based alloys // *Materials Science and Engineering*. 2002. – Vol. 329–331. pp. 492–498.
 17. Gogia A.K., Nandy T.K., Banerjee D., Carisey T., Strudel J.L., Franchet J.M. Microstructure and mechanical properties of orthorhombic alloys in the Ti-Al-Nb system // *Intermetallics*. 1998. – №6. pp. 741-748.
 18. Chu F., Mitchell T. E., Majumdar B., Miracle D., Nandy T. K. and Banerjee D. Elastic properties of the O phase in Ti-Al-Nb alloys // *Intermetallics*. 1994. – №5. pp. 147–156.
 19. Yang S.J., Nam S.W., Hagiwara M. The role of W in Orthorombic Ti₂AlNb Based Intermetallic Alloy for the Enhancement of Creep Properties above 700°C // *Proceedings of the 10th World Conference on Titanium (Ti-2003)*, Hamburg, Germany, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003. – Vol. IV. pp. 2160 – 2168.
 20. Peng J., Li S., Mao Y., Sun X. Phase transformation and microstructures in Ti–Al–Nb–Ta system // *Materials Letters*. 2002. – Vol. 53. №1-2. pp. 57-62.
 21. Hagiwara M., Kitaura T., Ono Y., Yuri T., Ogata T. Ductility and High Cycle Fatigue Behavior of Boron-Modified Orthorombic Titanium Alloys // *Proceedings of the 12th World Conference on Titanium (Ti-2011)*, Beijing, China, Science Press Beijing, 2012. – Vol. 2. pp. 892 – 895.
 22. Патент – 2405849 РФ, МПК C22C14/00. Сплав на основе титана и изделие, выполненное из него/ Каблов Е.Н, Иванов В.И., Анташев В.Г., Савельева Ю.Г.; Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных

- материалов» (ВНИИ авиационных материалов). – N 2001125968/02: Заяв. 24.09.2001; Оpubл. 20.08.2003.
23. Kestner-Weykamp H.T., Ward C.H., Broderick T.F., Kaufman M.J. Microstructures and phase relationships in the $Ti_3Al + Nb$ system // Scripta Metallurgica, 1989. – Vol. 23. pp. 1697-1702.
 24. Boehlert C.J., Majumbar B.S., Seetharaman, Miracle D.B. Part I. The microstructural evolution in Ti-Al-Nb O + BCC orthorhombic alloys // Metallurgical and Materials Transactions A. 1999. Vol. 30. pp. 2305-2323
 25. Banerjee D. The Intermetallic Ti_2AlNb // Progress in Materials Science. 1997. – №42. pp. 135-158
 26. Попов А.А., Илларионов А.Г., Демаков С.Л. и др. Фазовые и структурные превращения в сплаве на основе орторомбического алюминид титана // Физика металлов и металловедение, 2008. – Т. 106. № 4, с. 414-425.
 27. Banerjee D., Nandy T.K., Gogia A.K. Site occupation in the ordered beta phase of ternary Ti-Al-Nb alloys // Scripta Met, 1987. – Vol. 21. pp. 597-600.
 28. Шульце Г.. Металлофизика. – Пер. с нем. А.К. Натансона. – М.: «Мир», 1971. – 504 с.
 29. Казанцева Н.В., Демаков С.Л., Попов А.А. Микроструктура и пластическая деформация орторомбических алюминидов титана Ti_2AlNb . III. Образование двойников превращения при фазовом переходе $B2 \rightarrow O$ // Физика металлов и металловедение, 2007. – Т. 103. №4, с. 395-405.
 30. Казанцева Н.В., Демаков С.Л., Попов А.А. Микроструктура и пластическая деформация орторомбических алюминидов титана Ti_2AlNb . IV. Образование двойников превращения при фазовом переходе $\alpha_2 \rightarrow O$ // Физика металлов и металловедение, 2007. – Т. 103. №4, с. 406-412.
 31. Popile-Puissochet F., Couret A., Douin J. Deformation modes in the orthorhombic phase of a Ti_2AlNb alloy: an in situ study at room temperature // Proceedings of the conference Titanium'95: Sci. a. Technology, 1996. – pp. 380-387.
 32. Banerjee D., Gogia A.K., Nandy T.K. et. al. The physical metallurgy of Ti_3Al based alloys // Structural Intermetallics. Ed. By R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle, M.V. Nathal. The Minerals. Metals and Materials Society. 1993. – pp. 19-33.

33. Muraleedharan K., Nandy T.K., Banerjee D., Lele S. Transformations in a Ti-24Al-15Nb alloy: Part II. A composition invariant $\beta_0 \rightarrow \alpha$ transformation // *Met. Trans. A*. 1999. – Vol. 23A. №2. pp. 2305-2323.
34. Казанцева Н.В., Гринберг Б.А., Демаков С.Л. и др. Микроструктура и пластическая деформация орторомбических алюминидов титана Ti_2AlNb . I. Образование полидоменной структуры // *Физика металлов и металловедение*, 2002. – Т. 93. №3, с. 83-92.
35. Попов А.А. Процессы распада метастабильной β -фазы в высоколегированных титановых сплавах // *Физика металлов и металловедение*, 1993. – Т. 76. № 5, с. 147-155.
36. Emura S., Araoka A., Hagiwara M. B2 Grain Size Refinement of (O+B2) Ti-22Al-27Nb Alloy // *Proceedings of the 10th World Conference on Titanium (Ti-2003)*, Hamburg, Germany, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003. – Vol. IV. pp. 2153 – 2159.
37. Germann L., Banerjee D., Guedon J.Y., Strudel J-L. Microstructure – Property Relationship in Newly Developed Multiphase Ti_2AlNb -Based Titanium Aluminides // *Proceedings of the 10th World Conference on Titanium (Ti-2003)*, Hamburg, Germany, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 2003. – Vol. IV. pp. 2137 – 2144.
38. Li S., Cheng Y., Liang X., Zhang J. Processing Microstructure and Property of an Orthorombic Ti-22Al-25Nb Alloy // *Proceedings of the 11th World Conference on Titanium (Ti-2007)*, Science and Technology. 2007. – Vol. 1. pp. 693-696.
39. Kerr W.R. The effect of hydrogen as a temporary alloying element on the microstructure and tensile properties of Ti-6Al-4V // *Metallurgical Transactions A*. 1985. – Vol. 16. pp. 1077-1087.
40. Колачев Б.А., Ильин А.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Достижения водородной технологии титановых сплавов // *Технология легких сплавов*, 2007. – №3, с. 10–26.
41. Ильин А.А., Колачев Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Водородная технология титановых сплавов. – М.: МИСиС, 2002. – 392 с.
42. Колачев Б.А., Садков В.В., Талалаев В.Д., Фишгойт А.В. Вакуумный отжиг титановых конструкций. – М.: Машиностроение, 1991. – 224 с.
43. Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams. ASM. Metals. Ohio, 1986, 1987. – Vol. 1,2, 2224 p.

44. San-Martin, Manchester F.D. The H-Ti System // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1987. – Vol.8, № 1, pp. 30-42.
45. Термодинамический анализ системы титан-водород. / Р.М. Габидуллин, Б.А.Колачев, А.А. Буханова и др. // Титан. Metallovedenie i tekhnologiya. M.: ВИС, 1978. – с. 419-427.
46. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Буханова А.А. Механические свойства титана и его сплавов. – М.: Metallurgiya, 1974. – 544 с.
47. Колачев Б.А., Ильин А.А., Лавренко В.А., Левинский Ю.В. Гидридные системы. – М.: Metallurgiya, 1992. – 352 с.
48. Носов В.К., Колачев Б.А. Водородное пластифицирование при горячей деформации титановых сплавов. – М. Metallurgiya, 1986. – 118 с.
49. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. – М.: Наука, 1994. – 304 с.
50. Ильин А.А., Мамонов А.М., Скворцова С.В. Области и перспективы применения термоводородной обработки титановых сплавов // Металлы, 2001. – №5, с. 49-56.
51. Ильин А.А. Фазовые превращения в титановых сплавах, легированных водородом // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1987. – № 1, с. 96-101.
52. Yang K., Edmonds D.V. Effect of hydrogen as a temporary alloying element on the microstructure of a Ti_3Al intermetallic // Scripta Metallurgica et Materialia. 1993. – Vol. 28, Issue 1. pp. 71-76.
53. Senkov O.N., Froes F.H. Thermohydrogen processing of titanium alloys // International Journal of Hydrogen Energy. 1999. – № 24. pp. 565-576.
54. Sornadurai D., Panigrahi B., Ramani. Electronic structure, hydrogen site occupation and phase stability of Ti_3Al upon hydrogenation // Journal of Alloys and Compounds. 2000. – Vol. 305, Issues 1–2. pp. 35–42.
55. Ito K., Okabe Y., Zhang L.T., Yamaguchi M. Reversible hydrogen absorption/desorption and related phase transformations in a Ti_3Al alloy with the stoichiometry composition // Acta Materialia. 2002. – Vol. 50, Issue 19. pp. 4901–4912.
56. Скворцова С.В., Ильин А.А., Мамонов А.М., Пожога В.А., Умарова О.З. Управление структурой и свойствами полуфабрикатов из алюминидов титана методами термоводородной обработки // Технология легких сплавов, 2013. – №3, с. 28-33.

57. Ishikawa K., Hashi K., Suzuki K., Aoki K. Effect of substitutional elements on the hydrogen absorption–desorption properties of Ti₃Al compounds // *Journal of Alloys and Compounds*. 2001. – Vol. 314, Issues 1–2. pp. 257–261.
58. Ishikawa K., Hashi K., Suzuki K., Aoki K. Hydrogen absorption properties of Ti₃Al-based ternary alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. – Vol. 330–332. pp. 543–546.
59. Schwartz D.S., Yelon W.B., Berliner R.R., Lederich R.J. and Sastry S.M.L. A Novel Hydride Phase in Hydrogen Charged Ti₃Al // *Acta metall. mater.* 1991. – Vol. 39, №11. pp. 2799–2803.
60. Ishikawa K., Hashi K., Suzuki K., Aoki K. Hydrogen absorption and desorption in the binary Ti–Al system // *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. – Vol. 330–332. pp. 547–550.
61. Takasaki A., Furuya Y., Taneda Y. Hydrogen uptake in titanium aluminides in high pressure hydrogen // *Materials Science and Engineering: A*. 1997. – Vol. 239–240. pp. 265–270.
62. Zong Y.Y., Wen D.S., Liu Z.Y., Shan D.B. Effect of hydrogen on the microstructural evolution of a γ -TiAl based alloy // *Materials Letters*. 2015. – Vol. 142. pp. 23–26.
63. Wen D.S., Zong Y.Y., Wang Y.Q., Liu Z.Y., Shan D.B. Positive influence of hydrogen on the hot workability and dynamic recrystallization of a γ -TiAl based alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2016. – Vol. 656. pp. 151–164.
64. Chen R., Ma T., Sun Z., Guo J., Ding H., Su Y, Fu H. The hydrogen absorption behavior of high Nb contained titanium aluminides under high pressure and temperature // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. – Vol. 41, Issue 30. pp. 13254–13260.
65. Ma T., Chen R., Zheng D., Guo J., Ding H., Su Y, Fu H. Effect of β -phase stabilizing elements and high temperature (1373–1693 K) on hydrogen absorption in TiAl alloys // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. – Vol. 42, Issue 1. pp. 86–95.
66. Ma T., Chen R., Zheng D., Guo J., Ding H., Su Y, Fu H. Hydrogen-induced softening of Ti–44Al–6Nb–1Cr–2V alloy during hot deformation // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.025>.

67. Ito K., Zhang L.T., Vasudevan V.K., Yamaguchi M. Multiphase and microstructure effects on the hydrogen absorption/desorption behavior of a Ti–22Al–27Nb alloy // *Acta mater.* 2001. – Vol. 49. pp. 963–972.
68. Zhang L.T., Ito K., Vasudevan V.K., Yamaguchi M. Beneficial effects of O-phase on the hydrogen absorption of Ti–Al–Nb alloys // *Intermetallics.* 2001. – Vol. 9. pp. 1045–1052.
69. Zhang L.T., Ito K., Vasudevan V.K., Yamaguchi M. Effects of cold-rolling on the hydrogen absorption/desorption behaviour of Ti–22Al–27Nb alloys // *Materials Science and Engineering A.* 2002. – Vol. 329–331. pp. 362–366.
70. Zhang L.T., Ito K., Inui H., Vasudevan V.K., Yamaguchi M. Microstructures with martensitic features induced by absorption of a large amount of hydrogen in a B2 single-phase Ti-22Al-27Nb alloy // *Acta Materialia.* 2003. – Vol. 51. pp. 781–788.
71. Patselov A.M., Rybin V.V., Greenberg B.A., Mushnikov N.V. Hydrogen absorption in as-cast bcc single-phase Ti–Al–Nb alloys // *Journal of Alloys and Compounds.* 2010. – Vol. 505. pp. 183–187.
72. Илларионов А.Г., Гриб С.В., Попов А.А. и др. Влияние водорода на формирование структуры и фазового состава в сплаве на основе Ti_2AlNb // *Физика металлов и металловедение*, 2010. – Т. 109. № 2, с. 154-164.
73. Хаджиева О.Г., Илларионов А.Г., Попов А.А. и др. Влияние водорода на процессы структурообразования и деформируемость сплава на основе орторомбического алюминида титана // *Титан*, 2012. – №4, с. 19-24.
74. Патент – 2405849 РФ, МПК C22C14/00. Сплав на основе титана и изделие, выполненное из него/ Каблов Е.Н, Иванов В.И., Анташев В.Г., Савельева Ю.Г.; Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ВНИИ авиационных материалов). – N 2001125968/02: Заяв. 24.09.2001; Оpubл. 20.08.2003.
75. Патент – 2644830, МПК C22F 1/18, B21K 1/32. Способ изготовления прутковых заготовок из сплавов на основе интерметаллида титана с ортофазой / Веселков М.М., Ночовная Н.а., Скворцова С.В., Тимербаев Д.А., Умарова О.З., Хлобыстов Д.О., Худяков Д.А.; Акционерное общество "Чепецкий механический завод" (АО ЧМЗ). – N 2015156639: Заяв. 17.12.2015; Оpubл. 14.02.2018.

76. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов / Кол. авторов. Под общ. ред. д.т.н., проф. С.Г. Глазунова, д.т.н., проф. Б.А. Колачёва. – М.: Metallurgy, 1980. – 464 с.
77. Вашуль Х. Практическая металлография. Методы изготовления образцов / Пер. с нем. – М.: Metallurgy, 1988. – 319 с.
78. Беккерт М., Клемм Х. Справочник по металлографическому травлению / Пер. с нем. – М.: Metallurgy, 1979. – 336 с.
79. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 479 с.
80. Методическая рекомендация. Качественный и количественный рентгеновский анализ фазового состава титановых сплавов. ВИЛС, МР 18-36/СМИ-75. – 1975. – 39 с.
81. Ильин А.А., Мамонов А.М., Носов В.К., Майстров В.М. О влиянии водорода на диффузионную подвижность атомов металлической подрешетки β -фазы титановых сплавов // Металлы, 1994. – №5, с. 99-103.
82. Попов А.А. Теория превращений в твердом состоянии: Учеб. пособие. / Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. – 168 с.
83. Умарова О.З., Орлов А.А., Демаков А.А. Влияние дополнительного легирования водородом на температуру полиморфного превращения сплава на основе интерметаллида титана Ti_2AlNb // Гагаринские чтения – 2017: XLIII ММНК: сб. тезисов докладов. – М.: МАИ (национальный исследовательский университет), 2017. – с. 239-240.
84. Белов С.П., Ильин А.А., Мамонов А.М., Александрова А.В. Теоретический анализ процессов упорядочения в сплавах на основе Ti_3Al . Часть II. Влияние водорода на устойчивость интерметаллида Ti_3Al // Металлы, 1994. – №2, с. 76-80.
85. Осинцев О.Е. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. Фазовые равновесия в сплавах: Учеб. пособие. – М.: Машиностроение, 2009. – 352 с.