

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

Давдян Григорий Сергеевич

**Исследование объёмных и зернограничных фазовых превращений в
сплавах титана при больших деформациях**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук Страумал Борис Борисович

Москва – 2026

Общая характеристика работы

Актуальность работы:

Титан и его сплавы обладают сочетанием уникальных свойств – легкость, высокая прочность, коррозионная стойкость, биоинертность и другие. Благодаря своим свойствам титановые сплавы широко используются во многих отраслях промышленности – от авиакосмических, до медицинских. Тем не менее, научно технологический прогресс приводит ко все более возрастающим требованиям к механическим свойствам титановых изделий. Управление механическими свойствами титановых сплавов возможно с помощью управления его фазовым составом и микроструктурой. При этом основные фазовые превращения в титане уже хорошо изучены, также, как и управление ими такими методами как легирование, термическая обработка или классическая механическая обработка (прокатка, штамповка, волочение). Однако остаются еще два вида фазовых превращений потенциал которых практически не раскрыт.

Во-первых, это зернограничный фазовый переход смачивания. Данный фазовый переход происходит, когда системе становится термодинамически выгодно существования прослойки второй фазы между однофазной границей двух зерен. В случае титановых сплавов морфология микроструктуры при смачивании выглядит так – по границам зерен твердой фазы β -Ti, насыщенной легирующими компонентами β -стабилизаторами, формируются прослойки второй твердой фазы α -Ti, растворимость β -стабилизаторов в которой ограничена. На сегодняшний день в титановых сплавах данный фазовый переход наблюдался только в сплавах с эвтектоидообразующими β -стабилизаторами, тогда как в сплавах титана с изоморфными β -стабилизаторами смачивание второй твердой фазой границ зерен остается не изученным.

Во-вторых, слабо изученной остается фаза ω -Ti высокого давления. Опять же, имеется несколько исследований образования данной фазы в сплавах титана с эвтектоидообразующими β -стабилизаторами, а в сплавах с изоморфными β -стабилизаторами ее образование остается не изученным. Также отсутствуют исследования влияния данной фазы на механические свойства – косвенные исследования указывают на то, что фаза ω -Ti высокого давления приводит к упрочнению, однако исследований определивших бы точную зависимость упрочнения материала от объемной доли данной фазы, и какой у нее модуль Юнга в литературе нет. Важной особенностью получения фазы ω -Ti высокого давления является то, что после ее образования прямым приложением высокого давления и снятием этого давления она распадается, для ее сохранения в метастабильном состоянии требуется сдвиговая деформация при приложении давления,

которая, например, происходит в методе интенсивной пластической деформации – кручении под высоким давлением.

Таким образом остается высокий потенциал и потребность в исследованиях управлением зернограничным фазовым переходом смачивания, в частности долей полностью смоченных границ, и получения конечной объемной доли метастабильной фазы ω -Ti высокого давления для управления механическими свойствами титановых сплавов.

Цель работы – найти возможные зернограничные фазовые превращения в сплавах на основе титана и определить влияние исходной структуры этих сплавов на результаты интенсивной пластической деформации методом кручения под высоким давлением, в частности на их механические свойства.

Для выполнения заданной цели были поставлены следующие задачи:

1. Методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии установить условия зернограничного фазового перехода смачивания и исследовать влияние исходной микроструктуры на результаты ИПД обработки методом кручения под высоким давлением (КВД) сплавов систем Ti-V, Ti-Fe и многокомпонентных титановых сплавов без главного компонента TiZrHfMoCr и TiZrHfMoCrCo (ВЭС).

2. Методами измерения микротвердости по Виккерсу, методом наноиндентирования и испытаниями на трехточечный изгиб установить влияние фазовых превращений, вызванных термической обработкой и КВД, на механические свойства исследуемых материалов.

Научная новизна:

1. Была подтверждена возможность зернограничного фазового перехода смачивания в сплавах титана с изоморфным β -стабилизатором. В сплавах Ti-V был определен интервал существования полностью смоченных прослоек границ второй твердой фазой.

2. На примере сплава Ti-4Fe было установлено, что в субмикроструктурном состоянии в сплавах титана происходит смещение фазового равновесия, и в результате объемная доля β -Ti фазы после КВД выше, чем предсказывает равновесная фазовая диаграмма. При этом границы зерен α/α смочены прослойками β -фазы, а не наоборот, как в крупнокристаллическом состоянии.

3. Впервые изучен зернограничный фазовый переход смачивания твердой фазой в сплавах без главного компонента (высокоэнтропийных) TiZrHfMoCr и TiZrHfMoCrCo. Показано, что полное смачивание границ зерен в фазе Лавеса C15 прослойками ОЦК-фазы (A2) наблюдается в узком диапазоне температур вблизи 1000 °С.

4. Впервые показано, что исходная микроструктура может определять получаемую в процессе КВД радиальную однородность материала. Однородными получаются исходно упрочнённые материалы, с более высокими значениями крутящего момента при КВД. Также, более высокие значения крутящего момента способствуют лучшему измельчению микроструктуры.

5. Впервые обнаружено, что в отличие от сплавов титана с эвтектоидным превращением (Ti-Fe), доля ω -Ti фазы после КВД в сплавах с монотектоидным превращением монотонно падает с ростом концентрации β -стабилизатора (ванадия).

6. Впервые обнаружено, что в отличие от сплавов титана с эвтектоидным превращением (Ti-Fe), доля ω -Ti фазы после КВД в сплавах с монотектоидным превращением зависит от фазового состава образца до КВД.

7. На примере сплавов TiZrHfMoCr и TiZrHfMoCrCo впервые показано, что в процессе КВД фазовый состав многокомпонентных сплавов может сильно изменяться без изменения морфологии микроструктуры.

Практическая значимость работы:

Предложена методика предварительной термической обработки материалов, позволяющая получать максимальное измельчение зерен и однородность структуры образцов при КВД.

Предложена методика управления получаемым в результате КВД фазовым составом через легирование и термическую обработку.

Предложена методика повышения вязкости разрушения исходно хрупких многокомпонентных сплавов посредством повышения в объеме доли пластичной ОЦК фазы в результате КВД обработки.

Полученные результаты послужат основанием для дальнейшего развития технологий термомеханической обработки титановых сплавов.

Положения, выносимые на защиту:

1. В сплавах титана с β -стабилизаторами наблюдается зернограничный фазовый переход смачивания.

Впервые зернограничный фазовый переход смачивания наблюдался в сплавах титана в монотектоидным превращением. В сплавах Ti-6V и Ti-8V были установлены границы существованию полностью смоченных границ зерен второй твердой фазой, при этом происходит смачивание границ зерен β -фазы прослойками α -фазы. Полностью смоченные прослойки приводят к повышению пластичности сплава.

На примере сплава Ti-4Fe было установлено, что в титановых сплавах с эвтектоидным превращением и субмикроструктурной структурой зернограничный

фазовый переход «меняет знак», то есть β -фаза смачивает границы зерен α -фазы, а не наоборот, как в крупнозеренных образцах.

Впервые была подтверждена возможность зернограничного фазового перехода в многокомпонентных сплавах с основой из элементов 4 переходной группы металлов (Ti, Zr, Hf). Было установлено, что смачивание происходит в узком диапазоне температур (около 1000 °C). Границы зерен фаз Лавеса C15 смачиваются прослойками второй твердой ОЦК фазой A2.

2. Результаты деформации при КВД зависят от исходной микроструктуры материала. Было установлено, что в образцах, в которых КВД происходило при низких значениях крутящего момента (слабо упрочненных), получалась радиальная неоднородность, а средний размер зерна в таких образцах был выше.

3. В сплавах титана с β -стабилизаторами наблюдается образование фазы ω -Ti высокого давления при сильных деформациях.

На примере сплавов системы Ti-V было установлено, что в титановых сплавах с моноктеттоидным превращением доля образующейся при КВД метастабильной ω -Ti фазы монотонно снижается с ростом концентрации второго компонента в составе материала. Это приводит к более высокому среднему размеру зерна и худшим механическим свойствам.

На примере сплавов системы Ti-V было установлено, что в титановых сплавах с моноктеттоидным превращением доля образующейся при КВД метастабильной ω -Ti фазы зависит от исходной микроструктуры. Фазовый состав образцов после КВД зависит от фазового состава образцов до КВД.

На примере многокомпонентных сплавов было установлено, что при КВД возможны объемные фазовые переходы без изменения морфологии микроструктуры.

Вклад автора:

Диссертантом Г.С. Давдяном были сформулированы цели и задачи исследования (совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. Б.Б. Страумалом и с.н.с. ИФТТ РАН к.ф.-м.н. А.С. Горнаковой) и приготовлены образцы для всех типов обработок и исследований. Автор непосредственно участвовал в характеристике микроструктуры образцов методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и наноиндентирования при содействии сотрудников ИФТТ РАН, НИТУ МИСиС и ТГУ. Автор самостоятельно проводил термическую и механическую обработку образцов. Для исследования механических свойств образцов проводились прочностные испытания на трехточечный изгиб совместно В.И. Орловым и автором. Численная

обработка результатов экспериментов и их интерпретация были проведены автором. Исходные версии статей, предназначенных к опубликованию, были написаны автором.

Апробация работы:

Результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях: 8th International Conference on Nanostructured Materials by Severe Plastic Deformation NanoSPD8, Bangalore 2023, India (Abstract book p. 2), LXIV Международная конференция "Актуальные вопросы прочности" Екатеринбург, 2022 (Сборник тезисов с. 209-210); XII Международная конференция "Фазовые превращения и прочность кристаллов, памяти акад. Г.В. Курдюмова" Черноголовка, 2022 (Сборник тезисов ФППК с. 107, 129); XI Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур - ПРОСТ", Москва, 2022 (Сборник трудов с. 28); III Международная конференция "Физика конденсированных состояний", посвященная 60-летию ИФТТ РАН, Черноголовка, 2023 (Сборник тезисов, с. 249, 278); VIII Всероссийская конференция по наноматериалам, Москва, 2023 (Сборник материалов конференции с. 194-195); XI Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур - ПРОСТ", Москва, 2023 (Сборник трудов с. 119); LXVII Международная конференция "Актуальные вопросы прочности" Екатеринбург, 2024 (Сборник тезисов с. 26-28, 127-128); Международная конференция «Биоматериалы: от исследований к практике» (BioMATs 2025) Москва, 2025 (Сборник трудов с. 40, 93)

Публикации:

Основные результаты были опубликованы в 7 статьях в рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК, а также в 13 тезисах докладов на 9 российских и международных научных конференциях.

Достоверность результатов:

Достоверность результатов обеспечена использованием современного аттестованного оборудования и апробированных методик.

Структура и объем работы:

Диссертационная работа представлена оглавлением, введением, 4 главами, заключением, списком сокращений и условных обозначений, списком публикаций автора по теме диссертации и списком использованной литературы. Суммарный объем диссертационной работа составляет 98 страниц, 77 рисунков, 14 таблиц. Список литературы содержит 110 наименований на 8 страницах.

Основное содержание работы:

Первая глава представляет собой литературный обзор. В нем рассмотрены особенности титановых и многокомпонентных сплавов, возможности протекания объемных

фазовых превращений с участием фаз α -Ti, β -Ti, ω -Ti, α' -Ti, α'' -Ti. Проанализировано влияние этих фазовых превращений на механические свойства. Проведен анализ современного состояния ИПД методик, их особенности, преимущества и недостатки. Освещены современные работы посвященные ИПД деформации титановых и многокомпонентных сплавов, проанализированы результаты. Рассмотрены зернограничные фазовые переходы, особо уделено внимание исследованиям таких превращений в титановых сплавах.

Вторая глава посвящена используемым в работе материалам и методам исследований. Для данной работы были изготовлены сплавы Ti-2,0 ± 0,1 масс. % V (Ti-2V), Ti-4,0 ± 0,1 масс. % V (Ti-4V), Ti-6,0 ± 0,1 масс. % V (Ti-6V), Ti-8,0 ± 0,1 масс. % V (Ti-8V), Ti-0,5 ± 0,05 масс. % Fe (Ti-0,5Fe), Ti-4,0 ± 0,1 масс. % Fe (Ti-4Fe), Ti-6,3 ± 0,3 масс. % Fe (Ti-6Fe), Ti-9,2 ± 0,2 масс. % Fe (Ti-9Fe), Ti 11,35 масс. %, Zr 22,09 масс. %, Hf 38,91 масс. %, Mo 17,8 масс. %, Cr 9,85 масс. % (TiZrHfMoCr) и Ti 10,84 масс. %, Zr 18,73 масс. %, Hf 42,34 масс. %, Mo 20,77 масс. %, Cr 3,82 масс. %, Co 3,50 масс. % (TiZrHfMoCrCo). Все сплавы были изготовлены из компонентов высокой чистоты (> 99,95 %). Указаны продолжительности отжигов при соответствующей температуре.

Указаны параметры проведенной КВД обработки: при обработке Ti-V и Ti-Fe систем (давление 7 ГПа, 5 оборотов, скорость 1 об/мин); при обработке ВЭСов давление 6 ГПа, 5 оборотов, скорость 1 об/мин.

Описаны металлографическая подготовка, рентгеноструктурный и фазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, наноиндентирование, измерения микротвердости и испытания на трехточечный изгиб.

В третьей главе приведены исследования зернограничного смачивания в системах Ti-V, в системе Ti-Fe с субмикроструктурным состоянием и в многокомпонентных сплавах на основе титана TiZrHfMoCr и TiZrHfMoCrCo.

Было выявлено, что при отжигах сплава Ti-4V в $\alpha + \beta$ области фазовой диаграммы смачивание отсутствует. В сплавах Ti-6V и Ti-8V после отжигов в $\alpha + \beta$ области при температурах 600 °C начинается полное смачивание, рисунок 1. В сплаве Ti-6V полностью смоченные границы наблюдаются до температуры 750 °C включительно, рисунок 2 (а), в сплаве Ti-8V после отжигов 750 °C имеются прослойки второй фазы по границам, однако смачивание на тройных стыках (ТС) отсутствует. Это указывает на реверсивный зернограничный фазовый переход, где доля полностью смоченных границ достигает максимума в температурном диапазоне 700–750 °C, после чего снижается, рисунок 2 (б). Предсказываемое из литературных данных резкое охрупчивание при формировании в микроструктуре непрерывных прослоек второй твердой фазы не подтвердилось. Результаты

испытаний на трехточечный изгиб показали, что имеющий непрерывные прослойки образец Ti-6V, отожженный при 750 °С, существенно более пластичен, чем образец Ti-8V, отожженный при этой же температуре и не имеющий непрерывных прослоек, рисунок 3.

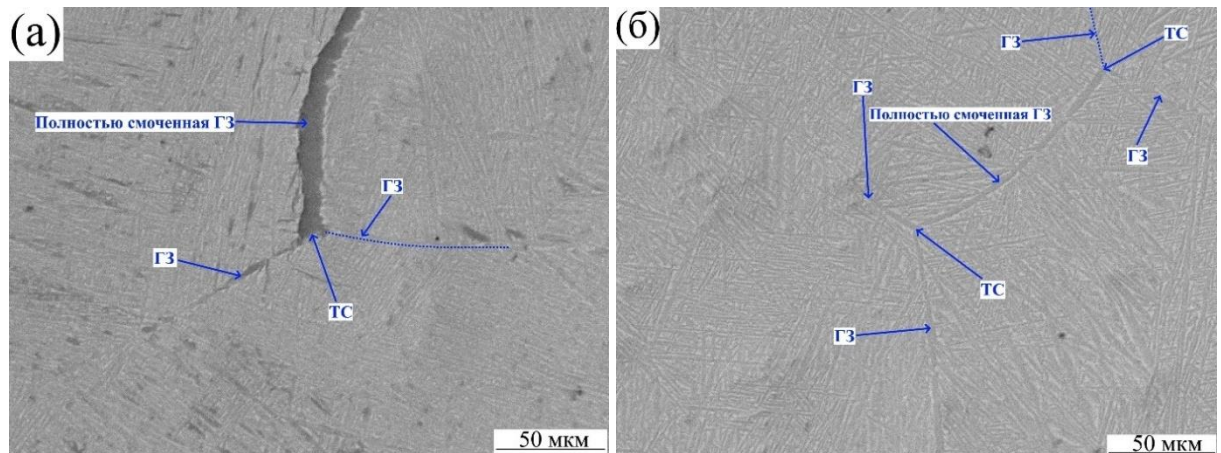


Рисунок 1 – Микроструктура сплавов (а) Ti-6V и (б) Ti-8V после отжигов при 600 °С (ТС – Тройной стык, ГЗ – граница зерна).

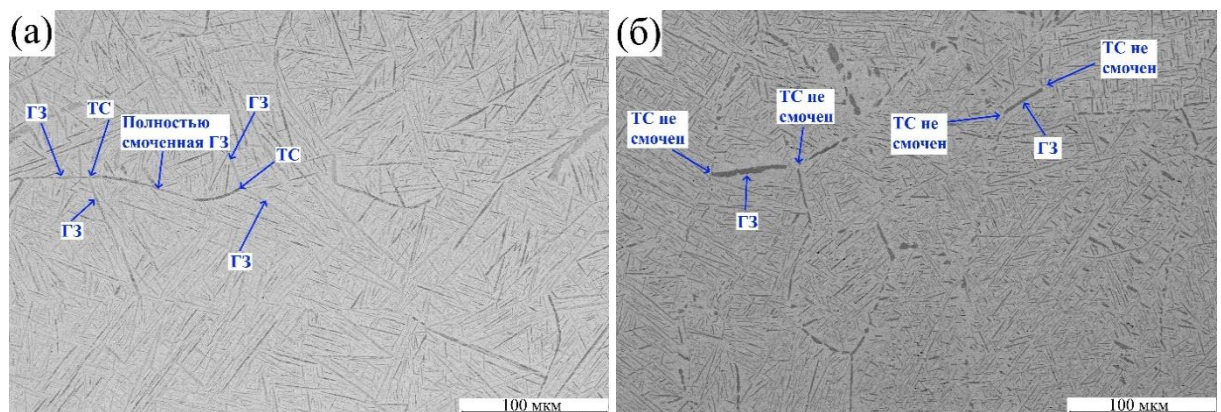


Рисунок 2 – Микроструктура сплавов (а) Ti-6V и (б) Ti-8V после отжигов при 750 °С.

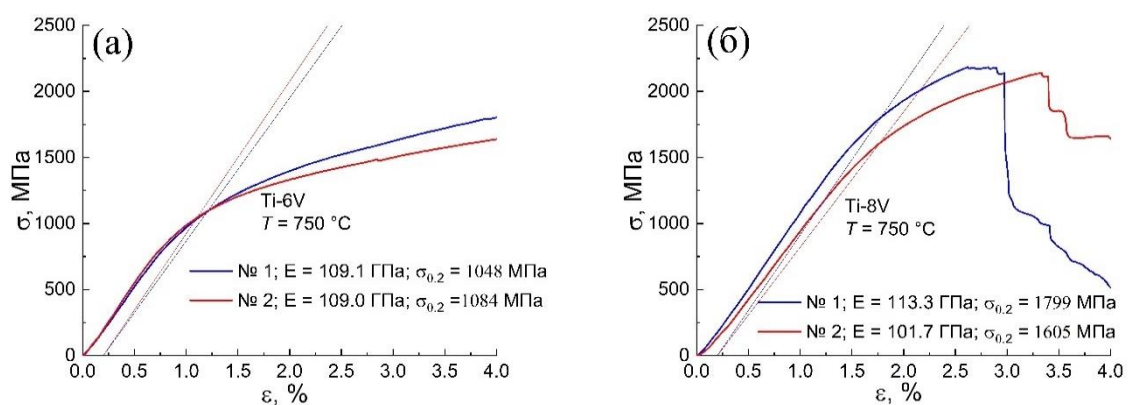


Рисунок 3 – Графики испытаний на трехточечный изгиб (а) Ti-6V и (б) Ti-8V после отжигов при 750 °С.

Для определения возможности протекания зернограничного фазового перехода в материалах с субмикроструктурой образцы сплава Ti-4Fe после КВД обработки, были отожжены в температурном диапазоне 600–800 °С, что соответствует области зернограничного фазового перехода. Для получения субмикроструктуры время отжига составляло 1 час. Полученная в результате микроструктура представлена на рисунке 4.

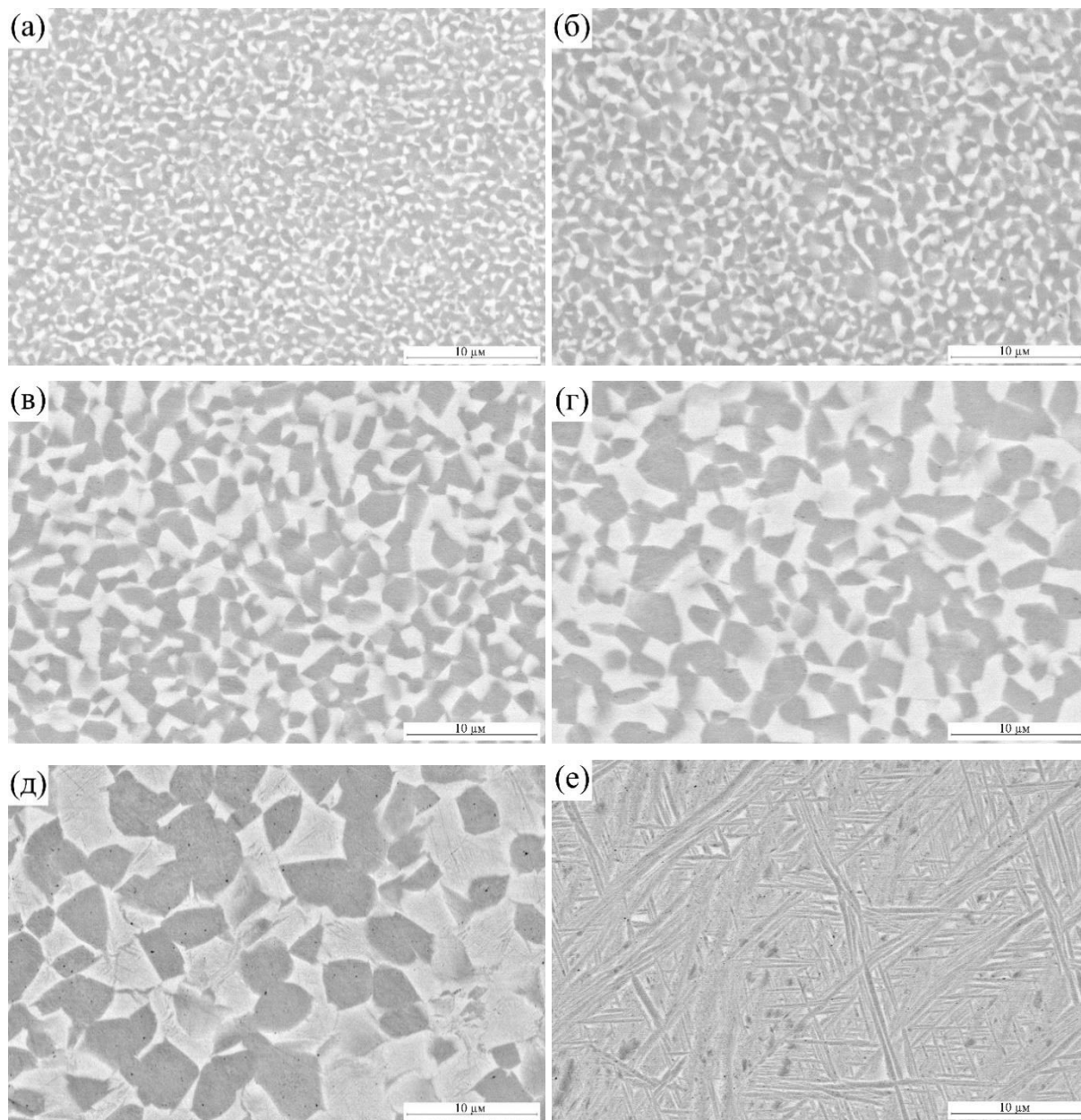


Рисунок 4 – Микроструктура сплава Ti-4Fe после отжигов из нанокристаллического состояния в течение часа при температурах (а) 600 °С, (б) 640 °С, (в) 680 °С, (г) 720 °С, (д) 760 °С, (е) 800 °С.

Полученная микроструктура в основном представлена равноосными зернами двух фаз – α -Ti (темные зерна) и β -Ti (светлые зерна). Однако имеются и смачивающие прослойки, причем, если в случае крупнокристаллических образцов зернограничный

фазовый переход происходит строго по границам зерен β -Ti фазы, то при данных условиях, наблюдаются, наоборот, прослойки фазы β -Ti по границам зерен α -Ti.

По полученным фотографиям микроструктур были рассчитаны средние размеры зерен фаз, рисунок 5 (а) и доли фаз, рисунок 5 (б). Сравнение полученных фактически долей фаз и расчетных равновесных, при данных температурах отжига приводит к выводу, что фазовое равновесие субмикроструктурного состояния смещается относительно обычного в сторону β -Ti фазы. В результате такого сдвига фактическая доля фазы β -Ti превосходит равновесную для крупнокристаллических материалов по фазовой диаграмме.

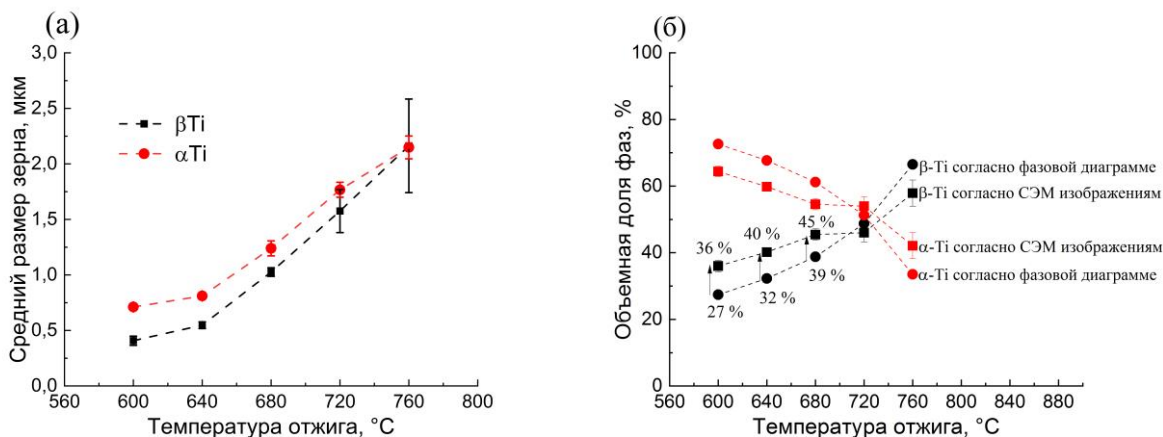


Рисунок 5 – (а) Средний размер зерен фаз и (б) доли фаз, теоретические в соответствии с фазовой диаграммой и рассчитанные по фотографиям микроструктур.

Значения микротвердости увеличиваются с повышением объемной доли более твердой β -Ti фазы, несмотря на рост среднего размера зерна. В тоже время, условный предел текучести и модуль упругости падают с ростом температуры до 760 °C. Отжиг при температуре 760 °C приводит к резкому повышению условного предела текучести, что вероятно вызвано образованием мартенситной фазы или зернограницным фазовым переходом смачивания.

В сплаве TiZrHfMoCr отжижки проводились при температурах 600 °C, 800 °C, 1000 °C и 1200 °C. Смачивание границ зерен удалось обнаружить после отжига при 1000 °C в течение 336 часов, рисунок 6. Рентгеноструктурный анализ показал, что после отжигов образец состоял из двух фаз: ОЦК фазы (A2) и фазы Лавеса C15. Это означает, что границы зёрен в фазе Лавеса C15 смачивается второй твердой ОЦК фазой. При этом сформированные по границам зерен прослойки второй фазы имеют неклассический вид, располагаясь по границам неравномерно, что может быть связано как с особенностью многокомпонентных сплавов, так и с недостатком времени отжига для смеси из данных тугоплавких металлов. Полностью смоченные границы зерен практически отсутствуют.

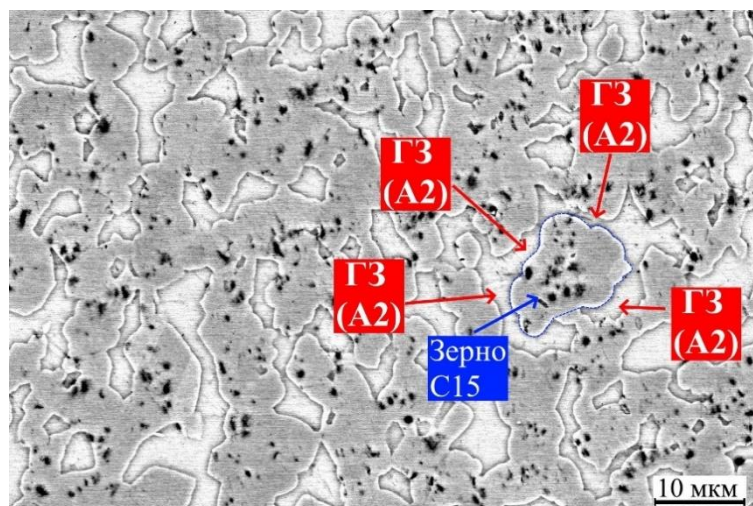


Рисунок 6 – Микроструктура сплава TiZrHfMoCr после отжига при температуре 1000 °С в течение 336 часов.

В сплаве TiZrHfMoCrCo смачивание на Г3 было также обнаружено после отжигов при 1000 °С в течение 24 часов и 336 часов, рисунок 7. Как и ожидалось, повышение продолжительности отжига не сказалось на доле смоченных границ, но привело к их утолщению примерно в 2 раза. В данном сплаве, в образцах после отжига, рентгеноструктурным анализом были определены три фазы, присутствовавшие в исходном состоянии, однако интенсивность их пиков меняется. В частности, возрастает относительная интенсивность пиков фазы Лавеса C15 и, соответственно, интенсивность пиков A2 и C14 снижается.

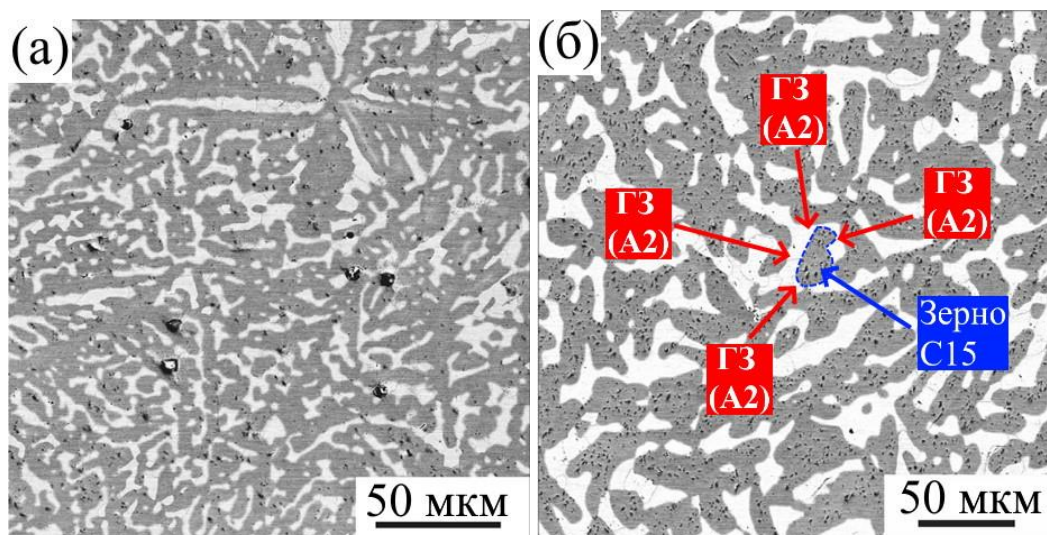


Рисунок 7 – Микроструктуры сплава TiZrHfMoCrCo после отжига при температуре 1000 °С в течение (а) 24 часов и (б) 336 часов.

В четвертой главе приведены исследования влияния доли второго компонента и микроструктуры на результаты КВД обработки в сплавах систем Ti–V и Ti–Fe, а также

влияние КВД обработки на высокотвердые (≈ 500 HV) многокомпонентные сплавы TiZrHfMoCr и TiZrHfMoCrCo.

Первой рассматривается область с предварительным отжигом, соответствующим однофазной области α -Ti системы Ti-V. Основные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Фазовый состав, микротвердость (HV), предел прочности ($\sigma_{\text{пл}}$) и модуль упругости (E) исследуемых образцов сплава Ti-2V после КВД обработки.

| $T, ^\circ\text{C} + \text{КВД}$ | Фазовый состав | HV | $\sigma_{\text{пл}}, \text{МПа}$ | $E, \text{ГПа}$ |
|----------------------------------|-------------------------|-------------|----------------------------------|-----------------|
| Без отжига | α, ω | 471 ± 4 | | |
| 400 | α, ω | 335 ± 6 | | |
| 500 | α, ω | 389 ± 3 | 2200 ± 100 | 191 ± 2 |
| 600 | α, ω | 453 ± 5 | 2330 ± 50 | 169 ± 1 |
| 650 | α, ω | 420 ± 5 | 1431 ± 272 | 86 ± 15 |
| 700 | α, ω | 431 ± 5 | 1519 ± 150 | 90 ± 17 |
| 750 | α, β, ω | 435 ± 7 | 2370 ± 30 | 168 ± 2 |

Во всех образцах основной фазой после КВД становится метастабильная при нормальных условиях фаза ω -Ti с различным количеством второй фазы α -Ti. Образец Ti-2V, предварительно отожжённый при температуре 750°C , после КВД содержит три фазы, и является единственным трехфазным в рассматриваемой области. Микроструктуры образцов после термообработки (ПТО) при 700°C и 750°C имеют пересыщенные ванадием области, располагающиеся вдоль пластин с пониженным содержанием ванадия, рисунок 8. Несмотря на отжиги в однофазной области, эти пересыщенные ванадием области могут быть только прослойками фазы β -Ti. Это подтверждается измеренными значениями микротвердости образцов ПТО в данной области, рисунок 9. Результаты измерений микротвердости показывают, что образцы ПТО 700°C и 750°C имеют значения выше, чем у α -сплавов титана ($160 \text{ HV} \pm 16 \text{ HV}$), а значит содержат в себе некоторое количество упрочняющей фазы β -Ti. При этом образец, предварительно отожжённый при 750°C , имеет значения микротвердости на 20 % выше, чем образец, предварительно отожжённый при 700°C , что говорит о большей доле фазы β -Ti. Однако рентгеноструктурный анализ (РСА) выявил, что в процессе КВД фаза β -Ti образовалась только в образце ПТО 750°C . В микроструктурах образцов ПТО 700°C и 750°C должно быть два различия. Первое это объем фазы β -Ti. Второе это энергия внутренних напряжений и концентрации дефектов, так как образец ПТО 750°C закаливался из более высокой температуры, образующиеся внутренние напряжения в нем должны быть выше, также, как и концентрация дефектов.

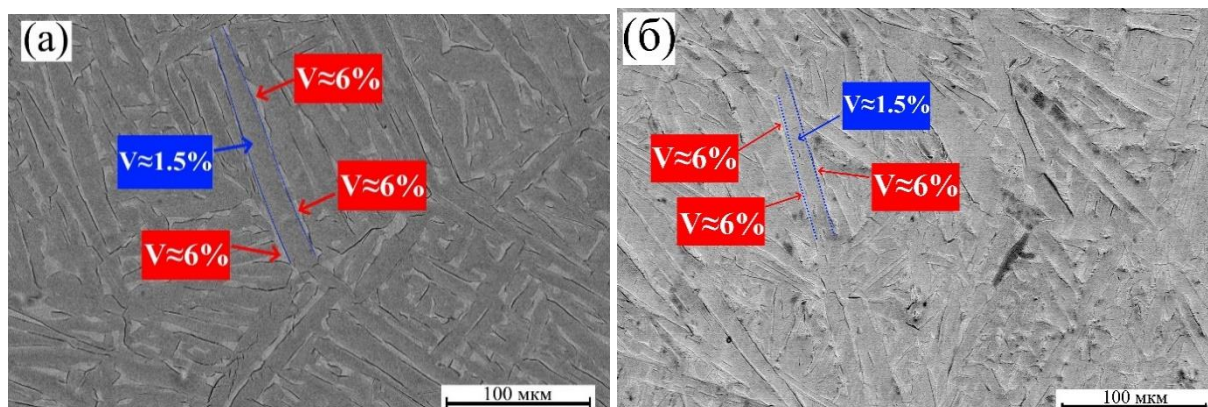


Рисунок 8 – Микроструктуры образцов после отжига при (а) 700 °С и (б) 750 °С.

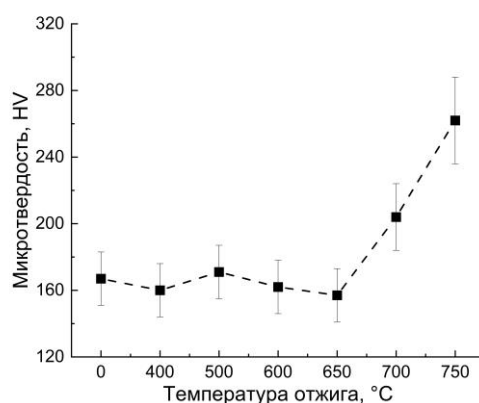


Рисунок 9 – Микротвердость образцов после отжигов при различных температурах.

Только у двух образцов литого и ПТО 400 °С значения микротвердости после КВД значительно (более чем на 10 %) отличаются от среднего значения 335 HV << 420 HV << 471 HV. Распределение ванадия в обоих образцах до КВД было однородным. Из-за существования термической зависимости концентрации дефектов эти образцы должны характеризоваться максимальной разницей совокупных энергий внутренних напряжений и концентраций дефектов.

Графики зависимости крутящего момента от угла поворота в процессе КВД сплава Ti-2V, предварительно отожжённого при различных температурах, показывают, что выход на насыщение происходит при различных значениях крутящего момента, рисунок 10. Это подтверждает особое влияние предварительной структуры на результаты ИПД обработок.

Измерения твердости данных образцов после КВД обработки вдоль диаметра показали сильную неоднородность свойств образцов ПТО 400 °С + КВД и ПТО 500 °С + КВД, рисунок 11. В центре этих образцов значения твердости минимальны и увеличиваются при удалении от центра к краям. Оба этих образца имеют минимальные значения крутящего момента при КВД, это означает, что они имеют минимум сдвиговой деформации, что и стало решающим в формировании радиальной однородности.

При этом наблюдается еще одна зависимость от крутящего момента. Средний размер зерна уменьшается с повышением температуры отжига, рис. 12, что, в данном случае, соответствует повышению крутящего момента при КВД.

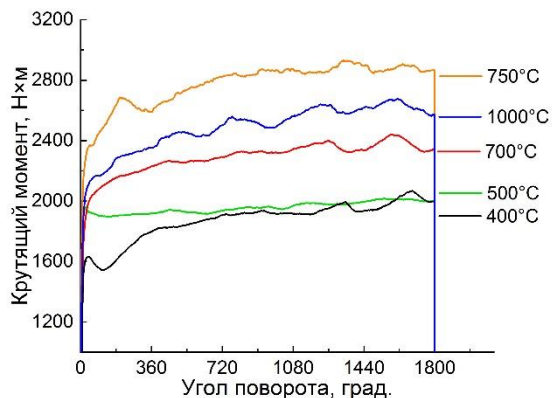


Рисунок 10 – Зависимость крутящего момента от угла поворота плунжера в процессе КВД обработки сплава Ti-2V.

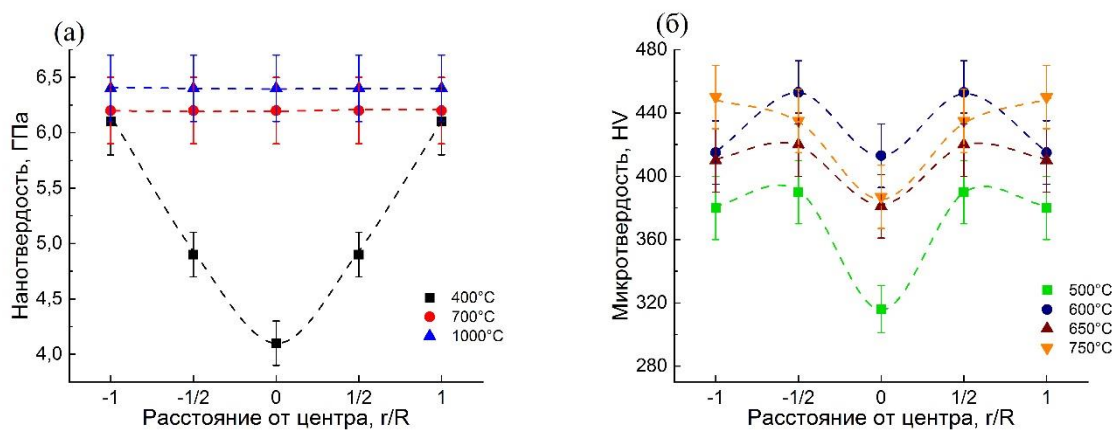


Рисунок 11 – Зависимости значений нанотвердости (а) и модуля упругости (б) вдоль радиуса образцов сплава Ti-2V после КВД обработки.

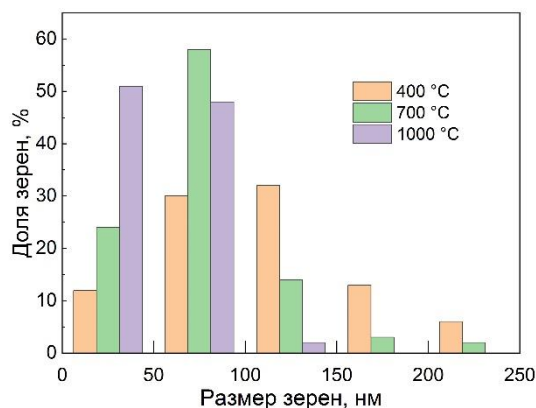


Рисунок 12 – Гистограммы распределения размеров зерен образцов ПТО + КВД, вычисленных по ПЭМ изображениям.

Вторая исследуемая область относится к отжигам при температурах существования одной фазы β -Ti с варьированием доли второго компонента. Основным влиянием должно быть равномерное повышение доли растворенного β -стабилизатора во всех микроструктурных элементах. Соответствующие результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Фазовый состав, микротвердость (HV), предел прочности ($\sigma_{\text{пл}}$) и модуль упругости ($E_{\text{изг}}$), измеренные методом трехточечного изгиба, нанотвердость (H_{IT}) и модуль упругости (E_{IT}), измеренные методом наноиндентирования, для предварительно отожженных в β Ti области при 1000 °C сплавов Ti-V, после КВД обработки.

| Сплав | Фазовый состав | HV | $\sigma_{\text{пл}}$, МПа | $E_{\text{изг}}$, ГПа | H_{IT} , ГПа | E_{IT} , ГПа |
|-------|-------------------------------|---------|----------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Ti-2V | α , β , ω | 448 ± 6 | 3140 ± 73 | 204 ± 9 | 6,4 ± 0,2 | 146 ± 4 |
| Ti-4V | α , β , ω | 453 ± 6 | 2780 ± 37 | 186 ± 11 | 6,3 ± 0,3 | 135 ± 5 |
| Ti-6V | α , β , ω | 451 ± 4 | 2775 ± 129 | 185 ± 9 | 6,2 ± 0,2 | 137 ± 6 |
| Ti-8V | α , β , ω | 438 ± 7 | 2435 ± 74 | 164 ± 14 | 6,2 ± 0,2 | 133 ± 4 |

Фазовый состав всех сплавов ПТО + КВД характеризуется тремя фазами: α -Ti, β -Ti и ω -Ti. В работе было выдвинуто предположение, о необходимости сочетания двух условий для формирования трехфазной структуры в процессе КВД обработки в сплаве Ti-2V. Первое условие — это существование пересыщенных вторым компонентом микроструктурных элементов. Второе условие — это высокая энергия исходной системы, обусловленная повышенными плотностью дислокаций и концентраций дефектов в целом, а также внутренними искажениями и напряжениями. Поскольку данные образцы перед КВД обработкой были закалены из высокой температуры, то второе условие должно выполняться.

Микроструктуры всех сплавов являются мартенситными, причем у сплава Ti-2V наблюдается микроструктура пластинчатого (двойникового) мартенсита, а у остальных

сплавов мартенсит реечный (дислокационный), по аналогии с типами мартенсита в сталях. Областей, пересыщенных вторым компонентом, нет. По всей вероятности, компонентная неоднородность все-таки образовалась в процессе закалки, когда формировались мартенситные иглы. В процессе их образования некоторая часть ванадия могла продиффундировать на границы. Тем не менее неоднородность, если она и есть, выражена слабо.

Однако, РСА выявил наличие фазы β -Ti в образцах после КВД. При этом с ростом доли второго компонента в составе происходит и повышение доли фазы β -Ti в структуре.

Микротвердость и нанотвердость сплавов после КВД обработки не зависят от доли второго компонента. В то же время, КВД обработка привела к повышению твердости по сравнению с отожжённым состоянием в три раза в сплаве Ti-2V, со 160 HV до 450 HV и в полтора раза в сплаве Ti-8V, с 300 HV до 450 HV. В сплавах Ti-4V и Ti-6V микротвердость повысилась примерно вдвое.

Предел прочности, а также модуль упругости, измеренные двумя методами, уменьшаются с повышением доли второго компонента в сплаве (см. Таблица 2., рисунки 4.13 и 4.14). Наблюдается прямая корреляционная зависимость объемных долей фаз с пределом прочности и модулем упругости. Имеется линейное уменьшение объемной доли ω -Ti фазы в составе с ростом объемной доли β -Ti фазы, примерно на 9 % за каждые 2 вес. % ванадия, что хорошо дополняется литературными данными [Письма о материалах 1 (2011) 203], и это приводит к линейному снижению предела прочности с 3200 МПа, до 2400 МПа. Такое же линейное снижение наблюдается для модуля упругости с 205 до 165 ГПа, или примерно на 13 ГПа за изменение на каждые 9 объемных процента фаз.

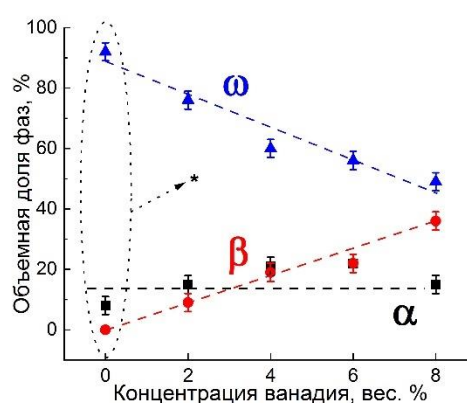
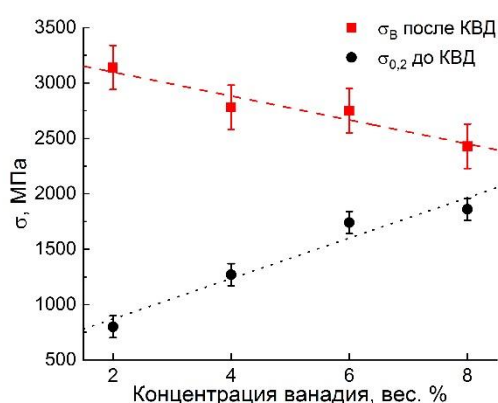


Рисунок 13 – Графики зависимости сопротивления материала от деформации доли второго компонента в сплаве в стандартных образцах ПТО + КВД. Рисунок 14 – Доли фаз в зависимости от доли второго компонента в сплаве в стандартных образцах ПТО + КВД.

образцах ПТО + КВД (* – литературные данные)

Средний размер зерна в рамках погрешности (менее чем на 5 %) уменьшился с повышением доли второго компонента в составе с Ti-2V до Ti-4V, рисунок 15. При повышении доли второго компонента с Ti-4V до Ti-6V происходит увеличение среднего размера зерна с 52 ± 3 нм до 67 ± 4 нм, или примерно на 15 %. Данное малое увеличение среднего размера вероятно компенсировало небольшое для механических свойств уменьшение доли фазы ω -Ti с 60 % до 56 %. В сплаве Ti-8V средний размер зерна оказался наибольшим 92 ± 5 нм. Изменения среднего размера зерна вероятно связано с уменьшением в объеме доли дисперсной ω -Ti фазы.

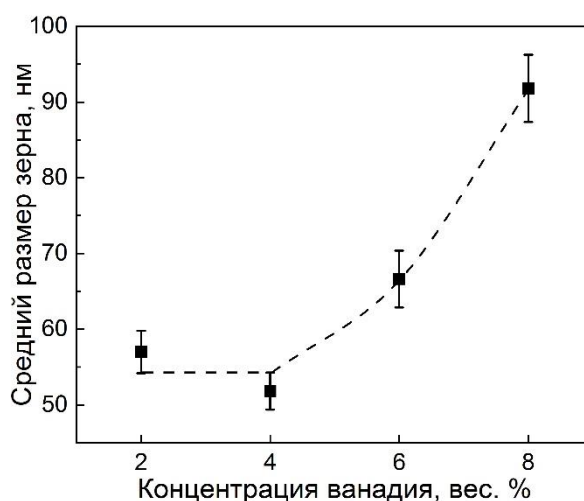


Рисунок 15 – Средний размер зерен сплавов ПТО + КВД.

Таблица 3 – Фазовый состав, микротвердость (HV), предел прочности ($\sigma_{\text{пп}}$) и модуль упругости (E) сплавов Ti-V, предварительно отожжённых в α Ti + β Ti области, после КВД обработки с различной температурой предварительного отжига (T).

| T , °C | Сплав | Фазовый состав | HV | $\sigma_{\text{пп}}$, МПа | E , ГПа |
|----------|-------|---------------------|--------------|----------------------------|---------------|
| 500 | Ti-4V | α , ω | 378 ± 9 | 2105 ± 73 | 174 ± 11 |
| | Ti-6V | α , ω | 400 ± 6 | 2044 ± 36 | 165 ± 8 |
| | Ti-8V | α , ω | 423 ± 6 | 1970 ± 38 | 155.5 ± 6 |
| 600 | Ti-4V | α , ω | 412 ± 3 | 2400 ± 43 | 172 ± 10 |
| | Ti-6V | α , ω | 400 ± 5 | 1997 ± 57 | 135 ± 3 |
| | Ti-8V | α , ω | 403 ± 4 | 1416 ± 110 | 76 ± 11 |
| 650 | Ti-4V | α , ω | 381 ± 10 | 1644 ± 18 | 101 ± 3 |
| | Ti-6V | α , ω | 363 ± 10 | 1678 ± 112 | 111 ± 8 |

| | | | | | |
|-----|-------|-------------------------|--------------|----------------|--------------|
| | Ti-8V | α, ω | 374 ± 13 | 1684 ± 151 | 91 ± 13 |
| | Ti-4V | - | - | - | - |
| 700 | Ti-6V | α, ω | 377 ± 6 | 1629 ± 112 | 96 ± 10 |
| | Ti-8V | α, ω | 424 ± 12 | 1630 ± 18 | 91 ± 5 |
| | Ti-4V | α, β, ω | 435 ± 3 | 2300 ± 17 | 159 ± 4 |
| 750 | Ti-6V | α, β, ω | 438 ± 5 | 2136 ± 170 | 168 ± 12 |
| | Ti-8V | α, β, ω | 445 ± 3 | 2137 ± 28 | 168 ± 11 |

Следующей исследуемой областью является α -Ti + β -Ti. В данной исследуемой области оба параметра – компонентный состав и температура предварительного отжига определяют доли фаз и их химический состав. Температура определяет также концентрацию дефектов и внутренних напряжений. Основные результаты представлены в таблице 3.

Как видно на рисунке 16, наблюдается зависимость получаемой объемной доли ω -Ti фазы от температуры отжига до КВД. Куполообразная зависимость с максимумом при температуре 650 °С. Первое, в образцах ПТО 500 °С + КВД наблюдается радиальная неоднородность твердости, что косвенно является показателем радиальной неоднородности фазового состава, тогда в центре данных образцов должен быть минимум ω -Ti фазы, что и приводит к меньшим долям этой фазы. Второе, в образцах с ПТО 750 °С + КВД также наблюдается небольшая радиальная неоднородность, при этом РСА определил некоторую долю β -Ti фазы после КВД, что указывает на то, что предварительное термическое упрочнение привело к способствованию образования β -Ti фазы, которая образовалась на периферии образца в процессе КВД.

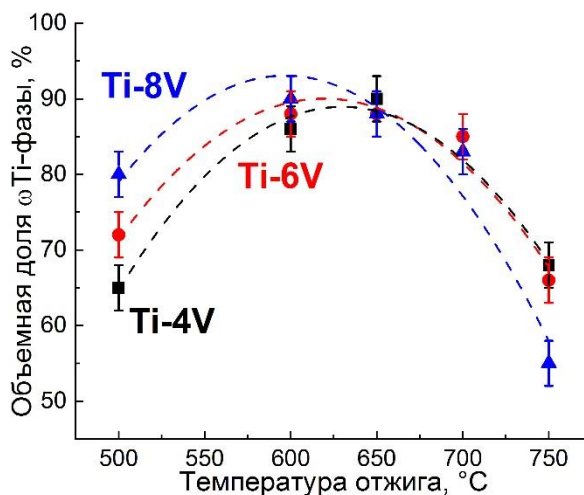


Рисунок 16 – Доля ω -Ti фазы в зависимости от доли второго компонента и температуры отжига в сплавах Ti-V.

Железо отличается гораздо большей доступностью по сравнению с ванадием. Кроме того, железо намного сильнее стабилизирует фазу β -Ti.

Таблица 4.4 – Доли фаз, определенные методом РСФА, нанотвердость на середине радиуса образцов (H_{IT}), измеренный методом наноиндентирования модуль упругости (E_{IT}), и микротвердость (HV) на середине радиуса образцов сплавов Ti-Fe, после КВД обработки.

| Fe, масс. % | T, °C | Доля α Ti-фазы | Доля фазы β -Ti | Доля фазы ω -Ti | H_{IT} , ГПа | E_{IT} , ГПа | HV |
|-------------|-------|-----------------------|-----------------------|------------------------|----------------|----------------|-------------|
| 0.5 | 800 | 11 | 59 | 30 | $4,8 \pm 0,1$ | 100 ± 1 | 420 ± 7 |
| 6 | 580 | 20 | 31 | 49 | $5,2 \pm 0,1$ | 130 ± 1 | 550 ± 7 |
| 6 | 670 | 19 | 34 | 47 | $6,5 \pm 0,1$ | 125 ± 1 | 580 ± 8 |
| 6 | 850 | 14 | 45 | 41 | $6,7 \pm 0,1$ | 128 ± 1 | 540 ± 6 |
| 9 | 470 | 12 | 18 | 58 | $7 \pm 0,1$ | 170 ± 1 | 580 ± 9 |

На микроструктурах, наблюдаются прослойки и цепочки частиц α -Ti фазы, образовавшиеся в процессе отжига и закалки. Это означает, что смачивание границ зерен сохранилось несмотря на ИПД обработку и привело к уменьшению перемешивания в процессе КВД и образованию областей богатых и обедненных железом.

В результате анализа были определены зависимости получившихся при КВД обработке долей фаз как от состава сплава, так и от температуры предварительного отжига. Интересным и неожиданным является результат, что в сплаве с наименьшей долей β -стабилизатора Ti-0,5Fe в процессе КВД образовалась наибольшая доля фазы β -Ti, в то время как в сплаве с наибольшей долей β -стабилизатора Ti-9Fe образовались наименьший объем фазы β -Ti и наибольший объем фазы ω -Ti.

В сплаве Ti-6Fe повышение температуры предварительного отжига привело к повышению долей фазы β -Ti и снижению долей фазы ω -Ti, образовавшихся в процессе КВД. Данный результат совпадает с результатами исследований системы Ti-V. Так же, как и в случае системы Ti-V, смещение фазового состава от фазы ω -Ti в сторону фазы β -Ti вероятно обусловлено неоднородностью состава в сочетании с высокими внутренними напряжениями и повышенными концентрациями дефектов, вызванных закаливанием от высоких температур.

На рисунке 17 представлены зависимости нанотвердости и модуля упругости в зависимости от области измерения вдоль радиусов образцов. За исключением сплава Ti-0.5Fe, нанотвердость образцов имеет наибольшее значения в середине радиуса и примерное равные величины в центре и на краях. Наибольшая степень деформации образцов при КВД

должна находиться по краям, а наименьшая – в центре. Наибольшее значения упругости в образце Ti-0,5Fe 190 ГПа находится в центре, и дальше упругость сильно снижается вдоль радиуса. Это указывает на сильную структурно-фазовую неоднородность. Таким образом в центре преобладает фаза ω -Ti, имеющая наибольшие значения модуля упругости, а также наибольшие значения твердости и прочности, что объясняет высокие значения нанотвердости в центре. В то же время, по краям преобладает фаза β -Ti, имеющая наименьшие значения модуля упругости. При этом твердость и прочность фазы β -Ti тоже достаточно высокие, но все равно несколько ниже, чем у фазы ω -Ti. Это и приводит к резкому изменению упругости при сравнительно невысоком изменении твердости вдоль диаметров образцов.

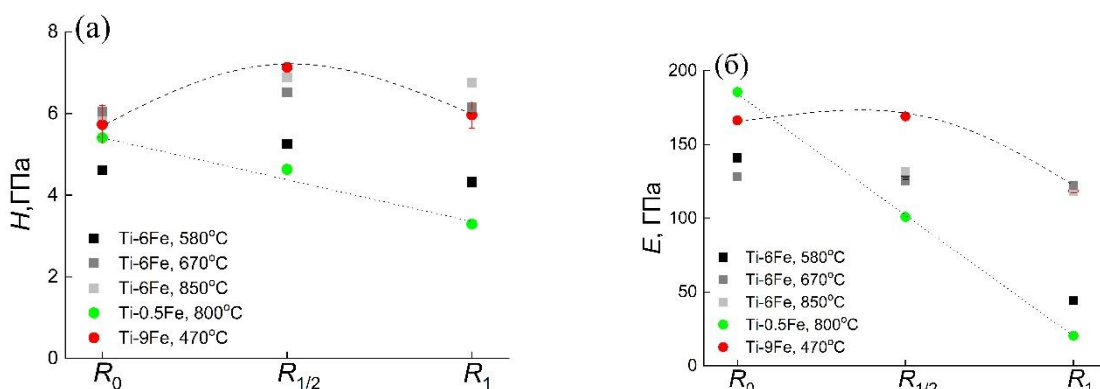


Рисунок 17 – Значения (а) нанотвердости и (б) модуля упругости вдоль радиуса образцов системы Ti–Fe.

Сплавы TiZrHfMoCr и TiZrHfMoCrCo отличаются очень высокой твердостью 500–600 HV уже после изготовления. Высокая твердость является косвенным, но достаточно убедительным доказательством высокого предела текучести материала, значения которого напрямую связаны со способностью материала сопротивляться пластической деформации. КВД обработка данных сплавов была проведена с давлением 6 ГПа, что соответствует классическим параметрам КВД обработки титановых сплавов, с целью оценить, какие изменения произойдут в материалах при этих параметрах обработки.

Таблица 5 – Доли фаз, а также нанотвердости (H_{IT}) и модули упругости (E_{IT}) отдельных фаз в высокоэнтропийных сплавах.

| Образец | Доли фаз, % | | | | H_{IT} , ГПа | | E_{IT} , ГПа | |
|--------------------|-------------|------|-----|-----|----------------|---------|----------------|----------|
| | A2 | A2-2 | C15 | C14 | A2 | C15+C14 | A2 | C15+C14 |
| TiZrHfMoCr as-cast | 35 | - | 45 | 20 | 8,2 ± 1,4 | 8 ± 1,9 | 123 ± 5 | 122 ± 10 |

| | | | | | | | | |
|-------------------------|----|----|----|----|-----------|---------|---------|---------|
| TiZrHfMoCr КВД | 60 | - | 40 | - | | | | |
| TiZrHfMoCrCo as-cast | 51 | - | 26 | 23 | 4,9 ± 0,2 | 9,5 ± 1 | 232 ± 7 | 128 ± 6 |
| TiZrHfMoCrCo КВД | 40 | 35 | 25 | - | | | | |

Испытания трехточечным изгибом показало необычное изменение механических свойств. Предельная прочность образцов после КВД осталась такой же, как и в исходном состоянии, однако характер разрушения изменился, стал ступенчатым, что указывает на общий рост пластичности материала, рисунок 18. Известно, что из-за низкой симметрии фазы Лавеса охрупчивают материалы, в процессе КВД доля таких фаз значительно уменьшилась, за счет повышения доли симметричной ОЦК фазы. В симметричной ОЦК структуре существует значительно больше систем скольжения для дислокаций, чем у фаз Лавеса С15 и С14, что и объясняет рост общей пластичности материала. При этом общие прочностные свойства материала после КВД остались прежними, это также подтверждается измерениями микротвердости при высоких нагрузках, когда отпечаток индентора перекрывает сразу множество зерен различных фаз, рисунок 19.

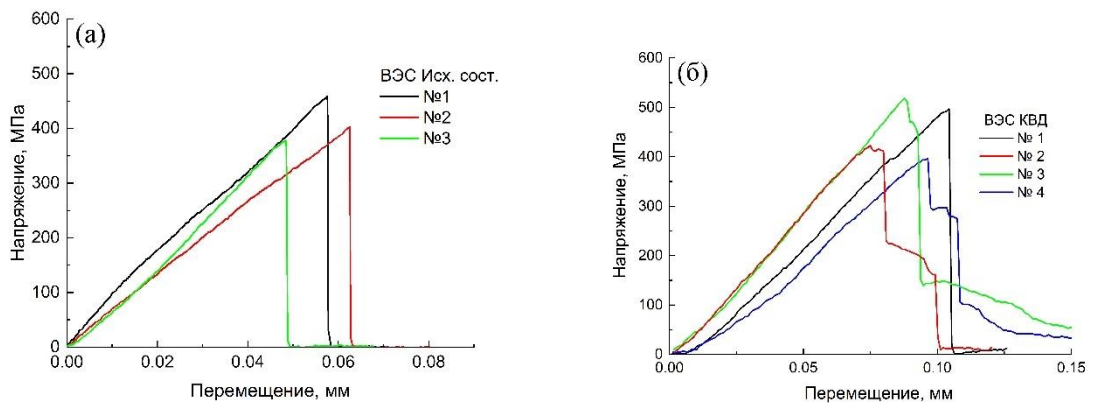


Рисунок 18 – Графики испытаний методом трехточечного изгиба образцов (а) в исходном состоянии и (б) после КВД.

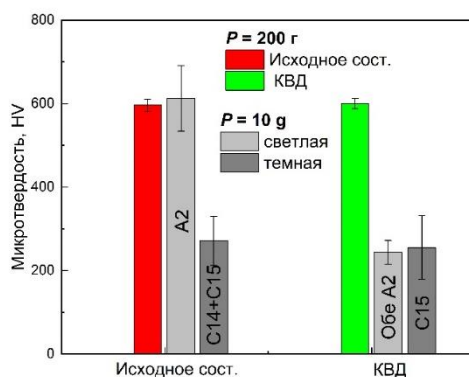


Рисунок 19 – Микротвердость образцов и отдельных фаз в исходном состоянии и после КВД.

Основные результаты и выводы

1. В системе Ti–V обнаружен фазовый переход смачивания границ зёрен второй твёрдой фазой. Наличие или отсутствие непрерывных прослоек α -Ti по границам β -Ti/ β -Ti влияет на механические свойства.

2. Обнаружено, что в ультрамелкозеренных образцах фазовый переход смачивания границ зёрен второй твёрдой фазой "меняет знак" по сравнению с ранее изученными крупнозеренными. В сплаве Ti–4Fe вторая твёрдая фаза β -Ti смачивает границы зерен α Ti/ α Ti, а не наоборот, как в крупнозеренных.

3. В сплавах без главного компонента (высокоэнтропийных) TiZrHfMoCr и TiZrHfMoCrCo обнаружен фазовый переход смачивания границ зёрен второй твёрдой фазой. Полное смачивание границ зерен в фазе Лавеса C15 прослойками ОЦК-фазы (A2) наблюдается вблизи 1000 °С.

Таким образом, полученные данные дают основания предполагать, что переход от неполного смачивания границ зёрен второй твердой фазой к полному должен наблюдаться во всех сплавах на основе титана, как в бинарных, так и во многокомпонентных.

4. Исходная микроструктура определяет получаемую в процессе КВД радиальную однородность материала. Радиальная однородность выше и измельчение структуры происходит сильнее в образцах с более высоким крутящим моментом.

5. В отличие от сплавов титана с эвтектоидным превращением (Ti–Fe), доля ω -Ti фазы после КВД в сплавах с монотектоидным превращением монотонно падает с ростом концентрации β -стабилизатора (ванадия). Присутствие фазы ω -Ti после КВД существенно изменяет механические свойства сплавов.

6. В отличие от сплавов титана с эвтектоидным превращением (Ti–Fe), доля ω -Ti фазы после КВД в сплавах с монотектоидным превращением (Ti–V) существенно зависит от фазового состава образца до КВД.

7. КВД многокомпонентных сплавов: фазовый состав может сильно изменяться без изменения морфологии микроструктуры.

Таким образом, предварительная термообработка титановых сплавов позволяет существенно влиять на образование ω -Ti фазы при сдвиговой деформации.

Результаты диссертации опубликованы в следующих основных работах:

1. Gornakova A. S., Straumal B. B., Tyurin A. I., Afonikova N. S., Druzhinin A. V., **Davdian G. S.** and Kilmametov A. R. Phase transformations caused by heat treatment and high-pressure torsion in TiZrHfMoCrCo Alloy //Materials. – 2023. – Т. 16. – №. 4. – С. 1354.

2. Straumal B. B., Gornakova A. S., **Davdian G. S.**, Mazilkin A. A., Gondek L., Szczerba M, Korneva A. Phase Transitions in Ti Alloys Driven by the High Pressure Torsion //Materials Transactions. – 2023. – Т. 64. – №. 8. – С. 1820-1832.

3. Gornakova A. S., Straumal B. B., Kuzmin A., Tyurin A. I., Chernyaeva E., Druzhinin A. V., Afonikova N. S., **Davdian G. S.** Influence of heat treatment and high-pressure torsion on phase transformations in TiZrHfMoCr high-entropy alloy //Metals. – 2023. – Т. 13. – №. 6. – С. 1030.

4. Gornakova A. S., Kabirova D. B., Korneva A., Straumal B. B., Imayev M. F., Kuzmin A., Czaja P., Afonikova N. S., Orlov V. I., Nekrasov A. N., Khayretdinov N. F., **Davdian G.S.** Effect of high-pressure torsion on phase formation and mechanical properties of a high-entropy TiZrHfMoCrCo alloy //Materials. – 2023. – Т. 16. – №. 24. – С. 7558.

5. **Davdian G. S.**, Gornakova A. S., Straumal B. B., Korneva A., Afonikova N. S., Novikova E. A., Tyurin A. I. Effect of pre-annealing on the formation of the ω -phase in the Ti-2 wt% V alloy after high-pressure torsion //Journal of Materials Science. – 2024. – Т. 59. – №. 14. – С. 5771-5786.

6. Gornakova A. S., Straumal B. B., Tyurin A. I., Afonikova N. S., Kilmametov A. R., Druzhinin A. V., Nekrasov A. N., **Davdian G. S.**, Duong L. V. The Determining Influence of the Phase Composition on the Mechanical Properties of Titanium—Iron Alloys after High-Pressure Torsion //Materials. – 2024. – Т. 17. – №. 15. – С. 3740.

7. **Davdian G. S.**, Gornakova A. S., Straumal B. B., Orlov V. I., Afonikova N. S., Tyurin A. I., Druzhinin A. V., Kilmametov A. R., Sommadossi S. Effect of Vanadium Concentration on the Structure and Properties of Ti–V Alloys Subjected to High-Pressure Torsion //Physics of Metals and Metallography. – 2024. – Т. 125. – №. 11. – С. 1271-1283.