

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

На правах рукописи

Давдян Григорий Сергеевич

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

Специальность 1.3.8. – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
д.ф.-м.н., старший научный сотрудник МИСИС  
Страумал Борис Борисович

Москва – 2026

## Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Аналитический обзор литературы .....	9
1.1 Объемные фазовые превращения в титановых сплавах, их особенности и связь с механическими свойствами.....	9
1.2 Многокомпонентные сплавы и их особенности.....	12
1.3 Интенсивная пластическая деформация методом кручения под высоким давлением .....	13
1.3.1 Интенсивная пластическая деформация титановых сплавов.....	17
1.3.2 Интенсивная пластическая деформация многокомпонентных сплавов .....	19
1.4 Зернограницные фазовый переход «смачивание» второй твердой фазой в титановых сплавах.....	20
Глава 2 Материалы и методики исследования .....	23
2.1 Материалы исследований .....	23
2.2 Экспериментальные методы.....	24
2.2.1 Термическая обработка.....	24
2.2.2 Деформация методом кручения под высоким давлением.....	26
2.2.3 Металлографическая подготовка образцов .....	26
2.2.4 Рентгеноструктурный и фазовый анализ .....	27
2.2.5 Сканирующая электронная микроскопия .....	28
2.2.6 Просвечивающая электронная микроскопия.....	30
2.2.7 Измерения твердости и модуля упругости методом Оливера-Фарра .....	31
2.2.8 Измерения микротвердости.....	32
2.2.9 Испытания на трёхточечный изгиб .....	33
Глава 3 Зернограницные фазовые превращения в сплавах на основе титана.....	35
3.1 Зернограницные фазовые превращения в системе Ti-V .....	35
3.2 Протекание зернограницного фазового перехода в нанокристаллическом поликристалле на примере сплава Ti-4Fe. ....	41
3.3 Зернограницные фазовые превращения в высокоэнтропийных сплавах TiZrHfMoCr и TiZrHfMoCrCo .....	48

3.4 Выводы по главе 3 .....	54
Глава 4 Влияние кручения под высоким давлением на фазовые превращения и механические свойства сплавов на основе титана.....	54
4.1 Система Ti-V.....	55
4.1.1 Предварительные отжиги в $\alpha$ Ti области фазовой диаграммы Ti-V .....	55
4.1.2 Отжиги сплавов в $\beta$ Ti области фазовой диаграммы Ti-V .....	65
4.1.3 Отжиги сплавов в $\alpha + \beta$ области фазовой диаграммы Ti-V.....	72
4.2 Кручение под высоким давлением сплавов системы Ti-Fe.....	75
4.3 Кручение под высоким давлением высокоэнтропийных сплавов.....	80
4.4 Выводы по главе 4 .....	84
Заключение .....	84
Список сокращений и условных обозначений .....	88
Публикации по теме диссертации .....	89
Список литературы .....	90

## Введение

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 зернограницный 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  $\beta$ -Ti, насыщенной легирующими компонентами  $\beta$ -стабилизаторами, формируются прослойки второй твердой фазы  $\alpha$ -Ti, растворимость  $\beta$ -стабилизаторов в которой ограничена. На сегодняшний день в титановых сплавах данный фазовый переход наблюдался только в сплавах с эвтектоидообразующими  $\beta$ -стабилизаторами, тогда как в сплавах титана с изоморфными  $\beta$ -стабилизаторами смачивание второй твердой фазой границ зерен остается не изученным.

Во-вторых, слабо изученной остается фаза  $\omega$ -Ti высокого давления. Опять же, имеется несколько исследований образования данной фазы в сплавах титана с эвтектоидообразующими  $\beta$ -стабилизаторами, а в сплавах с изоморфными  $\beta$ -стабилизаторами ее образование остается не изученным. Также отсутствуют исследования влияния данной фазы на механические свойства – косвенные исследования указывают на то, что фаза  $\omega$ -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  $\omega$ -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 зернограницным фазовым переходом смачивания, в частности долей полностью смоченных границ, и получения конечной объемной доли метастабильной фазы  $\omega$ -Ti высокого давления для управления механическими свойствами титановых сплавов.

**Цель работы** – найти возможные зернограницные 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 зернограницного 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 зернограницного фазового перехода смачивания в сплавах титана с изоморфным  $\beta$ -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  $\beta$ -Ti фазы после КВД выше, чем предсказывает равновесная фазовая диаграмма. При этом границы зерен  $\alpha/\alpha$  смочены прослойками  $\beta$ -фазы, а не наоборот, как в крупнокристаллическом состоянии.

3. Впервые изучен зернограницный 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 °C.

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  $\omega$ -Ti фазы после КВД в сплавах с монотектоидным превращением монотонно падает с ростом концентрации  $\beta$ -стабилизатора (ванадия).

6. Впервые обнаружено, что в отличие от сплавов титана с эвтектоидным превращением (Ti–Fe), доля  $\omega$ -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  $\beta$ -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  $\beta$ -фазы прослойками  $\alpha$ -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  $\beta$ -фаза смачивает границы зерен  $\alpha$ -фазы, а не наоборот, как в крупнозернистых образцах.

Впервые была подтверждена возможность зернограницного 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 °С). 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  $\beta$ -стабилизаторами наблюдается образование фазы  $\omega$ -Ti высокого давления при сильных деформациях.

На примере сплавов системы Ti-V было установлено, что в титановых сплавах с моноктетонидным превращением доля образующейся при КВД метастабильной  $\omega$ -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 моноктетонидным превращением доля образующейся при КВД метастабильной  $\omega$ -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 характеризации 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.

## Глава 1 Аналитический обзор литературы

### 1.1 Объемные фазовые превращения в титановых сплавах, их особенности и связь с механическими свойствами

Управление свойствами титановых сплавов может осуществляться как за счет измельчения их внутренней структуры, так и благодаря использованию полиморфных превращений, связанных с существованием у титана нескольких фазовых модификаций. В высокочистом, конденсированном состоянии титан может существовать в двух модификациях – низкотемпературной гексагональной плотноупакованной (ГПУ) фазе  $\alpha$ -Ti (ниже 882,5 °C) и высокотемпературной объемно-центрированной кубической (ОЦК) фазе  $\beta$ -Ti (выше 882,5 °C) [1 с. 28, 2 с. 7, 3 с. 13]. Так как ОЦК-фаза в чистом титане существует только при высоких температурах и не закаливается, изучение его свойств в данной модификации крайне затруднительно. При легировании титана  $\beta$ -стабилизаторами происходит снижение температуры полиморфного перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода, что показано на рисунке 1.1 [1 с. 32]. Таким образом, при помощи легирования титана  $\beta$ -стабилизаторами можно добиться существования  $\beta$ -Ti фазы при комнатной температуре. В частности, при быстром охлаждении доля  $\beta$ -Ti фазы может даже превышать стабильную, причём степень этого превышения зависит от конкретного компонента легирования. Однако можно отметить, что изоморфные стабилизаторы, такие как, например, ванадий (V), практически полностью переходят в метастабильные состояния других фаз даже при быстром охлаждении [4], тогда как неизоморфные компоненты, например железо (Fe), при резкой закалке могут оставаться в метастабильном состоянии  $\beta$ -Ti фазы в больших количествах [5]. При высоких концентрациях  $\beta$ -стабилизаторов в сплаве при охлаждении переход  $\alpha \rightarrow \beta$  должен начинаться при столь низких температурах, что по кинетическим причинам переход не осуществляется. В таких сплавах возможно получить 100 %  $\beta$ -Ti фазы при комнатной температуре.

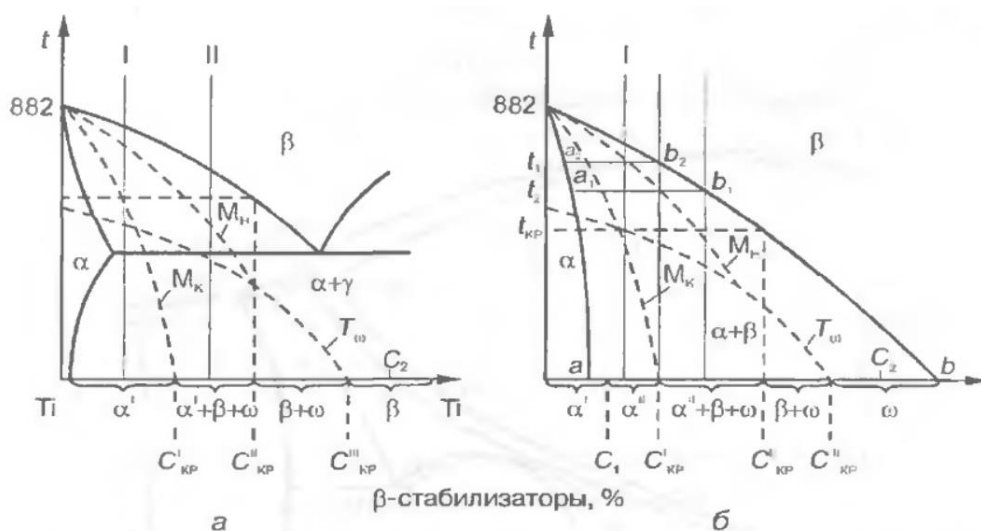


Рисунок 1.1 – Фазовый состав титановых сплавов с  $\beta$ -эвтектоидообразующими (а) и  $\beta$ -изоморфными (б) стабилизаторами после закалки из  $\beta$  области [1, с. 32].

Стабилизация  $\beta$ -Ti фазы приводит к снижению модуля упругости и пластичности [7, с. 81]. В сплавах с близкой к 100 % долей  $\beta$ -Ti фазы удавалось достигнуть модуля упругости равного 52 ГПа, что более чем в два раза ниже среднего значения для  $\alpha$ -Ti фазы ( $\approx 110$  ГПа) [2 с. 17, 7 с. 17, 8, 9]. Несмотря на снижение модуля упругости и пластичности,  $\beta$ -Ti фаза способствует повышению прочности материалов и, соответственно, повышению твёрдости. Зависимость прочности от фазового состава представлена на рисунке 1.2 [7, с. 82]. Следует также упомянуть, что  $\alpha+\beta$  сплавы значительно тверже  $\alpha$  сплавов, в ряде случаев в  $\alpha+\beta$  сплавах, находящихся в микрокристаллическом состоянии, удавалось достигнуть значений микротвёрдости 320–390 HV [10–12], против 130–160 HV в  $\alpha$  сплавах [12].

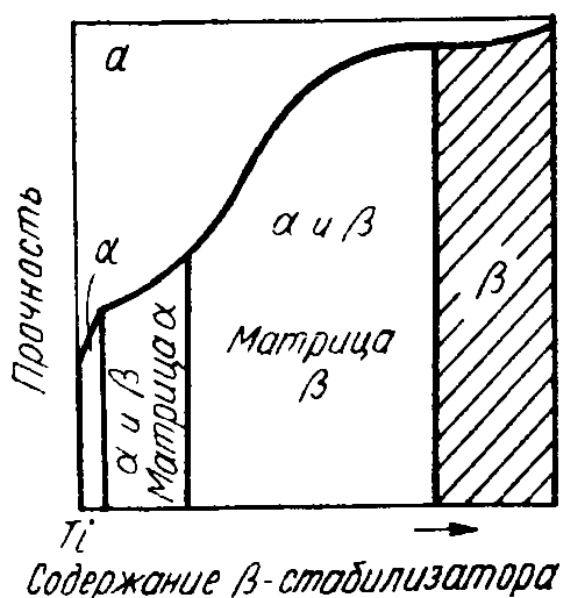


Рисунок 1.2 – Зависимость прочности отожжённых титановых сплавов от фазового состава по Р. Джаффи [7, с. 82].

При закалке титановых сплавов, в зависимости от количества легирующих элементов  $\beta$ -стабилизаторов, могут образовываться мартенситные  $\alpha'$ -Ti и  $\alpha''$ -Ti фазы [1 с. 32, 2 с. 99–100]. Зависимость образования мартенситных и метастабильных фаз от легирования представлена на рисунке 1.1 [1 с. 32]. Важна также и растворимость различных компонентов в фазах титана. В данной работе мы исследовали сплавы системы Ti–V и Ti–Fe, поэтому в таблице 1.1 представлены максимальные значения растворимости ванадия (V) [4] и железа (Fe) [5] в фазах титана.  $\alpha'$ -Ti фаза имеет искажённую ГПУ решетку [2 с. 100–101], повышает прочность, но снижает пластичность материалов [13 с. 51], модуль упругости мартенситной фазы  $\alpha'$ -Ti примерно такой же, как в стабильном состоянии фазы  $\alpha$ -Ti. Необходимо подчеркнуть, что, в отличие от мартенсита в сталях, титановый мартенсит  $\alpha'$ -Ti не приводит к резкому изменению

свойств сплава.  $\alpha''$ -Ti фаза имеет орторомбическую структуру [2 с. 101–107], модуль Юнга этой фазы составляет около 64 ГПа [14], что значительно ниже, чем у  $\alpha$ -Ti фазы (110 ГПа). Орторомбический мартенсит снижает твердость и прочность материалов [3 с. 120–123].

Таблица 1.1 – Максимальные растворимости компонентов V (ванадия) и Fe (железа) в фазах титана.

Система (Ti-V)	Растворимость, ат. V %	Система (Ti-Fe)	Растворимость, ат. Fe%
$\alpha$	0–3,5	$\alpha$	0–0,05
$\beta$	0–100	$\beta$	0–100
$\alpha'$	5	$\alpha'$	3
$\alpha''$	5–15	$\alpha''$	–
$\omega$	11–25	$\omega$	4–16

Существует также  $\omega$ -Ti фаза. Она имеет гексагональную примитивную (ГП) структуру [1 с. 32–36, 2 с. 120–161]. Получение данной полиморфной модификации возможно двумя способами: термическими методами или приложением высокого давления. Термические методы – это закалка или старение при 300–500 °С, в зависимости от состава сплава [2 с. 120–161]. Получаемую в результате термических методов  $\omega$ -Ti фазу называют атермической или изотермической. Второй способ – это интенсивная пластическая деформация при высоком давлении [15–18]. Получаемую таким способом  $\omega$ -Ti фазу еще называют  $\omega$ -Ti фазой высокого давления. Этим способом можно получить (и закалить до атмосферного давления)  $\omega$ -Ti фазу даже в чистом титане [19–22].

Данная фаза, вне зависимости от способов ее получения, является метастабильной при комнатной температуре и атмосферном давлении [18, 23]. Эта модификация повышает прочность, но охрупчивает материалы, что приводит к необходимости дополнительной термической обработки – старения, для распада  $\omega$ -Ti фазы. В работе [14] авторы рассчитали, что модуль упругости атермической  $\omega$ -Ti фазы в сплавах системы Ti-Nb составляет 120 ГПа.

Из-за особенностей её образования  $\omega$ -Ti слабо изучена. В первую очередь это касается материалов, содержащих  $\omega$ -Ti фазу, полученную при высоком давлении, так как получаемые при использовании методов высокого давления образцы обладают небольшими габаритными размерами, в результате чего проведение испытаний на прочность, согласно ГОСТ 1497-84, не представляется возможным.

Таким образом, для лучшего управления свойствами нанокристаллических титановых сплавов, получаемых ИПД методиками, необходимо проводить дополнительные исследования,

направленные на изучение фазовых превращений, происходящих при интенсивной пластической деформации, а также необходимо провести анализ особенностей образующихся фаз и их влияния на механические свойства.

Существует еще один слабо изученный фазовый переход в сплавах на основе титана. При содержании в сплаве достаточного количества  $\beta$ -стабилизаторов может наблюдаться фазовый переход «смачивания», который в титановых сплавах практически не изучался. При этом из-за высокой доли площади границ зерен в металлах с нанокристаллической (10 нм – 100 нм), субмикрокристаллической (100 нм – 1 мкм) и ультрамелкозернистой (1 мкм – 10 мкм) структурой данный переход может оказывать значительное влияние на итоговые характеристики материалов.

## 1.2 Многокомпонентные сплавы без главного компонента и их особенности

Многокомпонентные сплавы без главного компонента также часто называют высокоэнтропийными сплавами (ВЭС), однако с терминологической точки зрения это не всегда одно и то же. Многокомпонентный сплав без главного компонента содержит как минимум пять различных компонентов, при этом доли этих компонентов находятся в примерно равных объёмах (5–35 %). Таким образом, сплав не содержит основного компонента. Высокоэнтропийные сплавы должны быть однофазными ввиду высокой конфигурационной энтропии  $\Delta S$ , которая должна быть больше  $1,5 \times R$  ( $R$  – универсальная газовая постоянная). Таким образом, если сплав, содержащий пять и более компонентов, не образует однофазный раствор, то называть его высокоэнтропийным некорректно, а правильное название – многокомпонентный сплав без главного компонента. Первые исследования таких материалов относят ко второй половине 20 века, однако по-настоящему интенсивное исследование началось лишь в начале 21 века, с работ двух независимых групп авторов [24, 25]. Как правило, разработка ВЭСов ведется на базе выбранной системы, примером таких систем являются Ti-Zr-Hf, Fe-Co-Ni, Co-Cr, и уже в эту систему добавляются дополнительные компоненты.

Многокомпонентные сплавы TiZrHfMoCrCo и TiZrHfMoCr состоят из биоинертных компонентов, широко используемых в медицине. Половина или больше состава сплавов представлена элементами 4 переходной группы металлов (Ti, Zr, Hf) которые обладают полным взаимным изоморфизмом и схожими диаграммами состояния с легирующими компонентами. Итоговая смесь этих компонентов в качестве единого высокоэнтропийного сплава имеет высокую биосовместимость, сравнимую с коммерчески чистым титаном (CP Ti) [26–29]. Вместе с этим, данные сплавы имеют существенно более высокую твердость ( $> 500$  HV) [29], по сравнению с чистым титаном ( $\approx 160$  HV) [12] и широко используемым сплавом титана BT-6 (290–



360 HV) [10]. Это доказывает перспективность данных сплавов в качестве замены титановым. Тем не менее необходимы дальнейшие исследования, направленные на поиски возможности управления механическими характеристиками, такими как прочность, пластичность и модуль упругости с помощью управления фазовым составом и микроструктурой.

Исследования ВЭСов начались относительно недавно, поэтому данных по их микроструктурным особенностям и фазовым превращениям, необходимых для предсказания их свойств и управления ими, все еще недостаточно.

### 1.3 Интенсивная пластическая деформация методом кручения под высоким давлением

Интенсивная пластическая деформация является видом механической обработки, при которой материал можно подвергнуть высокой деформации без его разрушения [30–33]. Существует несколько требований, которые должны реализовываться в результате обработки, чтобы метод считался ИПД технологией: 1) формирование субмикрокристаллических структур с высокоугловыми границами зерен; 2) получение однородного состояния по всему объёму материала; 3) отсутствие повреждений или разрушений в материале [32, с. 13; 33]. Каждый из множества методов ИПД имеет свои особенности. Тем не менее, чаще всего применяются кручение под высоким давлением (КВД) и равноканальное угловое прессование (РКУП), остальные используются значительно реже. Каждый метод ИПД приводит к изменению свойств материала по трем различным направлениям. Во-первых, это изменение размеров зёрен [33–36]. На рисунке 1.3 приведен средний размер зерна меди в зависимости от ИПД метода обработки [30]. Следует отметить, что ИПД обработка не всегда приводит к уменьшению размера зёрен. В зависимости от режима обработки в материале достигается определенный стационарный средний размер зерна, как «снизу», так и «сверху». Таким образом, если исходный материал имел структуру более мелкую, чем та, которая должна получиться при используемом режиме обработки, то в результате ИПД зёрна будут увеличиваться до формирования стационарного среднего размера зёрен в материале с «нижними» и «верхними» размерными границами [37–40]. Второй важной особенностью ИПД методик являются фазовые превращения. Иногда ИПД-обработка может приводить к тому, что структура и свойства материала становятся таковыми, как если бы он был отожжён при небольшой температуре с последующей его закалкой. В большинстве случаев фазовые превращения происходят бездиффузионным путем [41–43]. В-третьих, при ИПД внутри материала образуются новые дефекты. Необходимо подчеркнуть, что при появлении новых дефектов в материале возникают силы релаксации, которые, при достижении определенной объёмной концентрации дефектов, уравнивают образование новых. Таким образом концентрация дефектов в материале не увеличивается бесконечно, а

только достигает некоторого стационарного состояния [44, 45]. Следует также отметить, что после ИПД обработки в материале остается множество остаточных напряжений, которые могут оказывать значительное влияние и исказить кристаллическую структуру зерен, тем самым влияя на параметры решетки и свойства материала.

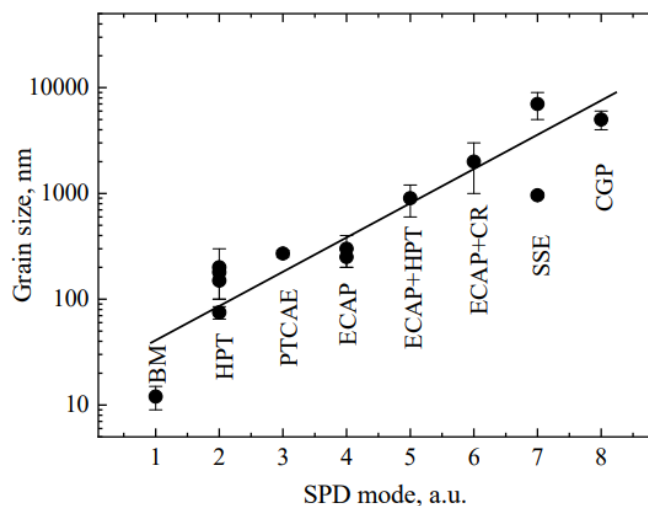


Рисунок 1.3 – Стационарный размер зерна меди при различных методах ИПД обработки [30].

ИПД обработка может приводить к значительным изменениям свойств материала. По закону Холла-Петча уменьшение среднего размера зерна приводит к упрочнению материалов. Фазовые превращения могут оказывать разносторонний эффект: есть данные, что ИПД обработка может изменять магнитные свойства, коррозионные свойства, жаропрочность, биомедицинские свойства и др. [32, 46, 47]

В нашей работе мы использовали метод КВД. По сравнению с другими ИПД методами КВД выделяется сильным измельчением зерен и получением большей доли высокоугловых границ между зернами, а также простотой метода [30–33, 48–50]. Принцип КВД схематически изображен на рисунке 1.4. Образец в форме диска (Sample) помещается между двумя наковальнями, после чего одна из наковален, обычно верхняя (Plunger), сдвигает образец (P) так, чтобы он находился под гидростатическим давлением и не мог прокручиваться, и одна из наковален, обычно нижняя, начинает вращаться (Support). В результате такого воздействия в образце возникают силы трения, которые вызывают внутри материала сдвиговые деформации.

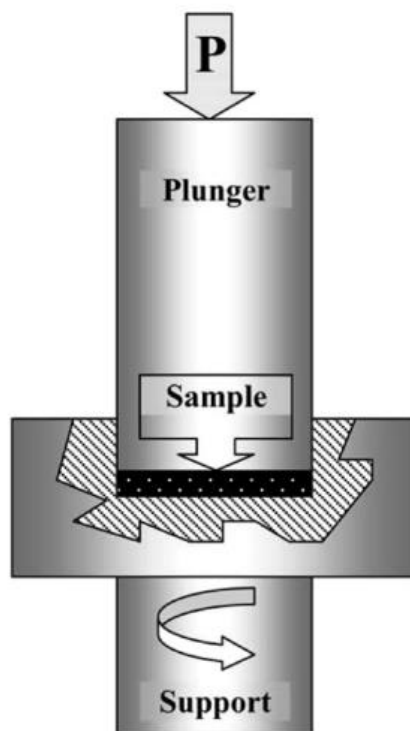


Рисунок 1.4 – Схема устройства КВД установки [48].

Существует три типа КВД установки [49]: без канавок [Рисунок 1.5(a)], с одной канавкой [Рисунок 1.5(b)] и с двумя канавками [Рисунок 1.5(c)]. Первая установка Бриджмена не имела канавок, в процессе КВД образцы пластически растекались, в результате немного изменяя свою форму – увеличивался диаметр и уменьшалась толщина. Цель канавок в КВД установке заключается в уменьшении изменения формы или даже в полном сохранении формы образцов.

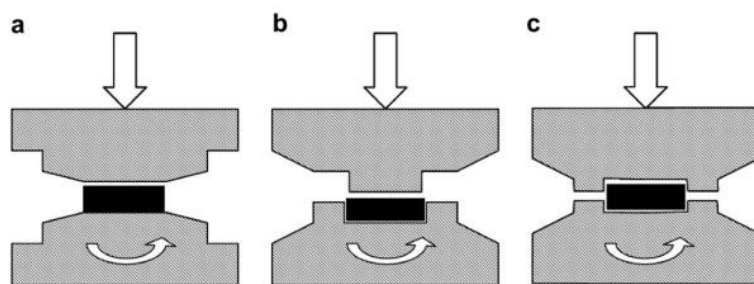


Рисунок 1.5 – Схематическая иллюстрация КВД установок без канавки (a), с одной канавкой (b) и с двумя канавками (c) [49].

Процесс изменения структуры материала можно описать как стадийный. На первой стадии внутри исходных кристаллов образуется ячеистая структура, где на границах ячеек концентрируются дислокации, при этом сформированные ячейки относительно крупные, а углы разориентации между ними небольшие:  $2\text{--}3^\circ$ . На второй стадии в структуре наблюдается появление новых кристаллов, существенно меньших чем исходные. Происходит уменьшение среднего размера ячеек, и увеличиваются углы разориентации между ними. На третьей стадии

завершается эволюция структуры, образуются нанокристаллические элементы с высокими углами разориентации, при этом объём нанокристаллической структуры увеличивается по мере повышения степени деформации, до момента формирования однородной структуры вдоль всего образца [30, 51, 52].

Для оценки эквивалентной степени деформации в какой-то области обрабатываемого образца, по параметрам изображенным на рисунке 1.6, применяют формулу 1.1 [49].

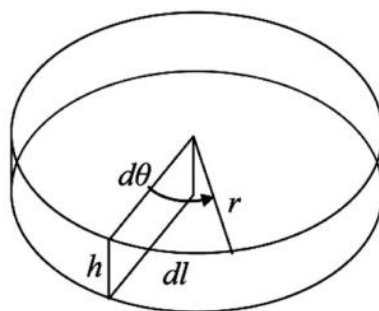


Рисунок 1.6 – Параметры используемые для оценки деформации при КВД [49].

$$\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\pi N r}{h} \quad (1.1)$$

Где  $\varepsilon$  – эквивалентная степень деформации,  $N$  – количество оборотов,  $r$  – расстояние от центра до точки определения степени деформации,  $h$  – толщина образца. Таким образом теоретическая степень деформации в центре образцов должна равняться нулю ( $r = 0$ ), а дальше увеличиваться по мере удаления от центра, однако множество экспериментальных исследований показывают, что это не так. Фактически часто достигается однородность свойств материалов вдоль всего их диаметра. Авторы работы [49] считают, что возникающие сильные внутренние напряжения стремятся к приведению материала к однородности, и при достаточных параметрах обработки материал достигает этого состояния.

Попытки проанализировать и составить модель, позволяющую предсказывать результаты КВД обработки, были предприняты еще автором метода [53]. Исследования, направленные на построение модели продолжаются и сейчас [54–56]. Тем не менее, математической модели, которая бы предсказывала результаты КВД обработки, все еще нет.

Хорошо изученными являются влияние гидростатического давления и количества оборотов при КВД, подробно разобранными в [49]. Так, в работе [48] изучалась структура и микротвердость никелевого сплава в зависимости от приложенного гидростатического давления при КВД. Значения давления равнялись 1, 3, 6 и 9 ГПа с 5 оборотами плунжера для каждого образца. В работе было показано, что при низких значениях приложенного давления при КВД имеется существенная неоднородность структуры и твердости вдоль диаметра образца. Большим значениям твердости соответствуют края изучаемых образцов, а также большая дисперсность

структуры. По мере приближения к центру увеличиваются размеры зерен, а значения твердости снижаются. Повышение прилагаемого давления при КВД обработке с каждым дополнительным оборотом плунжера приводило к повышению однородности вдоль диаметров образцов. Соответственно, наибольшая однородность была достигнута при нагрузке 9 ГПа при КВД. В другой работе изучалось влияние количества оборотов на структуру алюминия при одинаковой прилагаемой нагрузке 1 ГПа [57]. Как видно из рисунка 1.7 уже после одного оборота на границах образца устанавливаются максимальные значения твердости, примерно вдвое превышая исходные, в то время как твердость в центре изменилась не столь существенно по сравнению с исходной. Постепенное повышение числа оборотов не оказывает видимого влияния на края образца, однако выравнивает значения вдоль диаметра, после 8 оборотов значения микротвердости становятся, в рамках погрешности, полностью однородными по всему диаметру.

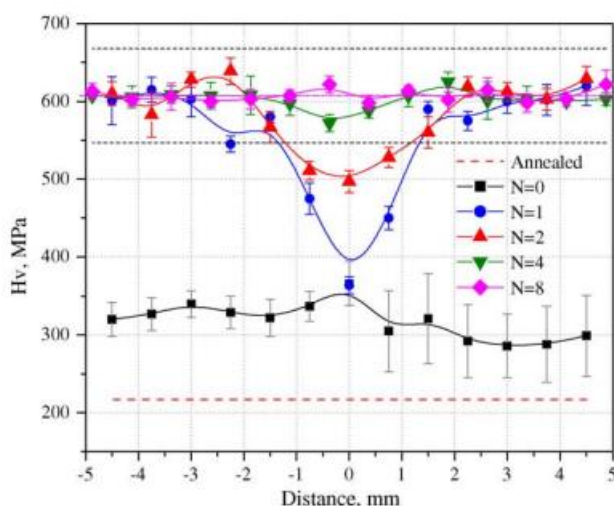


Рисунок 1.7 – Микротвердость чистого алюминия после обработки КВД с нагрузкой 1 ГПа в зависимости от числа оборотов [57].

### 1.3.1 Интенсивная пластическая деформация титановых сплавов [58]

Исследования влияния интенсивной пластической деформации на титановые сплавы представляют особый интерес по двум причинам. Первая заключается в малом эффекте фазового наклёпа при переходе низкотемпературной  $\alpha$ -Ti фазы в высокотемпературную  $\beta$ -Ti фазу и обратно, что усложняет измельчение внутренней структуры титановых сплавов термическими методами [13 с. 8]. Вторая причина заключается в образовании  $\omega$ -Ti фазы при ИПД обработках, наличие которой приводит к изменению механических свойств – резкому повышению прочности и модуля Юнга, повышению твердости, однако снижается пластичность. На рисунке 1.8 представлена условная фазовая диаграмма давление-компонентный состав системы Ti–V. На диаграмме видно, что нахождение всех трех фаз в состоянии термодинамического равновесия возможно лишь в одной точке. В работе [18] проводилось сравнение образования  $\omega$ -Ti фазы в

чистом титане при приложении различного давления при КВД. Было обнаружено, что при приложении только гидростатического давления до 6 ГПа и выдержке 5 минут  $\omega$ -Ti фаза не наблюдалась после снятия давления, однако если в тех же условиях образцы подвергались кручению, то доля  $\omega$ -Ti фаза составляла около 90 %. Таким образом, опираясь на данные результаты, а также на результаты исследований микроструктуры был сделан вывод, что при КВД формирование  $\omega$ -Ti фазы происходит при КВД вследствие роста внутренних напряжений вблизи границ зерен. Из-за ГПУ решетки характер измельчения внутренней структуры титана и его сплавов несколько отличается от обычного стадийного измельчения. Из-за низкой энергии активации дефектов в упаковке, низкой симметрии кристаллической структуры и возможности протекания пластической деформации по внебазисным направлениям в титановых сплавах измельчение внутренней структуры в основном осуществляется двойникованием [32 с. 355].

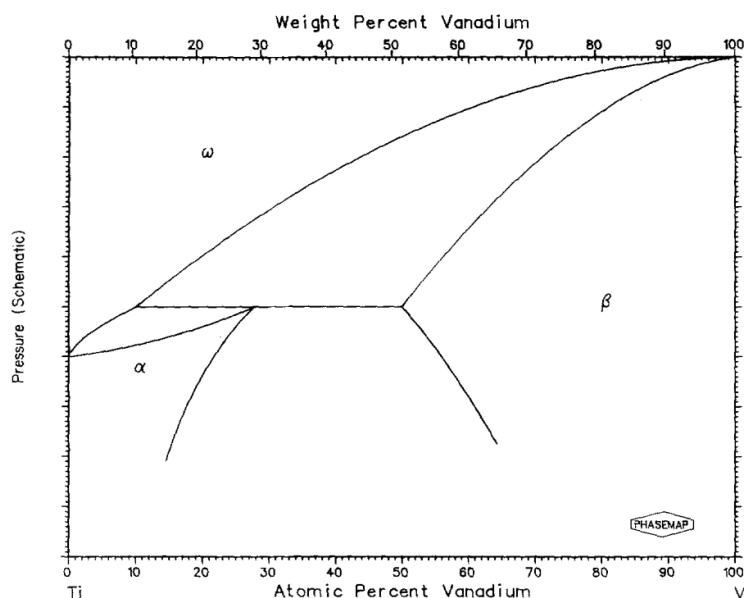


Рисунок 1.8 – Условная фазовая диаграмма давление-компонентный состав системы Ti–V [4].

В исследовании чистого титана методом КВД было обнаружено двухкратное повышение механических свойств, микротвердость становится однородной при давлении в 6 ГПа с 5 оборотами, рисунок 1.9 [19]. В другом исследовании чистого титана методом КВД удалось повысить микротвердость и предельную прочность примерно втрое [21]. Активно изучаются и промышленные сплавы типа ВТ6 [59; 60], Ti-6Al-7Nb [61], а также другие двухкомпонентные сплавы, с целью получить новые материалы с уникальными механическими и биологическими свойствами [62–68].

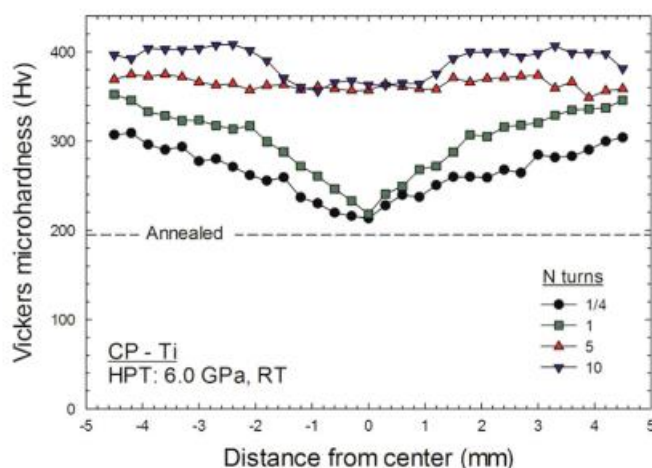


Рисунок 1.9 – Микротвердость коммерчески чистого титана вдоль диаметра образца в зависимости от количества оборотов плунжера, при одинаковом давлении 6 ГПа [19].

### 1.3.2 Интенсивная пластическая деформация многокомпонентных сплавов без главного компонента

Как и классические сплавы с одним главным компонентом, свойства многокомпонентных можно изменять методами различных обработок, в том числе с помощью ИПД [69].

Примеров такого рода исследований последних лет весьма немало [70–77]. Ожидается в них происходит повышение твердости. В работе [70] наблюдается высокая неоднородность микротвердости. Как видно из рисунка 1.9, даже после пяти оборотов значения твердости между краем и центром отличаются практически вдвое. По сравнению с необработанными материалами твердость повышается в 2–4 раза, что очень существенно, но, тем не менее, на практике материалы с настолько неоднородными свойствами не используются, а потому требуется или повышать количество оборотов или прикладываемое давление и отслеживать достижение гомогенности свойств.

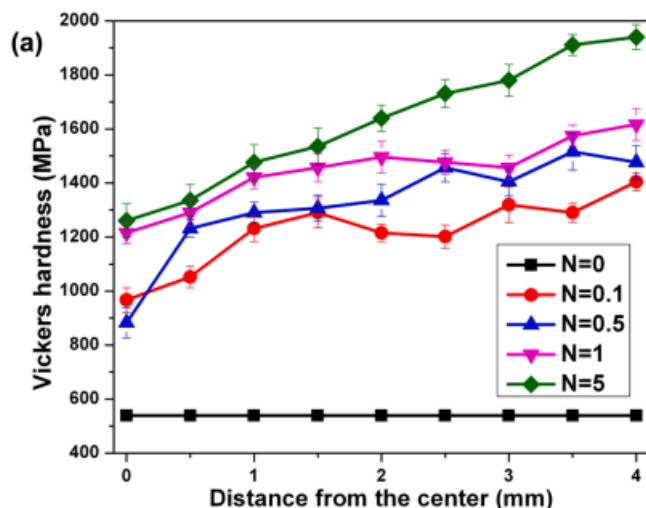


Рисунок 1.9. Микротвердость сплава CoCuFeMnNi до и после КВД в зависимости от количества оборотов плунжера, при давлении 5 ГПа [70].

Исследования микротвердости сплавов TiZrHfNb (в равных долях компонентов) [74] и ZrHfNbTaW (в эквивалентной атомной доле) [76] показали, что при обработке КВД с давлением 6 ГПа и скоростью 1 об/мин даже после 20 и 50 оборотов не происходит выравнивание свойств вдоль всего диаметра образца.

Количество публикаций на тему влияния интенсивной пластической деформации на многокомпонентные сплавы, в частности на фазовые превращения, с основой Ti–Zr–Hf в литературе весьма ограничены. Исследований фазовых переходов смачивания в данных сплавах также в литературе нет. Это стимулирует к проведению исследований по отношению к этим перспективным сплавам.

#### 1.4 Зернограничные фазовый переход «смачивания» второй твердой фазой в титановых сплавах

В многофазных поликристаллических материалах может наблюдаться так называемое «смачивание». Суть этого эффекта заключается в том, что в определённых термодинамических условиях энергия границы между двумя зёрнами одной фазы, назовем эту первую фазу как  $\alpha$ , может быть больше энергии двух межфазных границ, где вторую фазу назовем как  $\beta$ , таким образом получится, что  $2\sigma_{\alpha\beta} < \sigma_{\alpha\alpha}$ , где  $\sigma_{\alpha\alpha}$  энергия границы между двумя зёрнами одной фазы, а  $\sigma_{\alpha\beta}$  энергия границы между  $\alpha$  и  $\beta$  фазами. Тогда системе энергетически выгодно, чтобы между границами двух зёрен одной фазы существовала прослойка второй фазы [77]. Данную ситуацию называют зернограничным фазовым переходом «смачивания». Активно изучать данный фазовый переход начали относительно недавно [78]. Было обнаружено, что существует как жидкофазное, так и твердофазное зернограничное смачивание. Наиболее исследованным является жидкофазный переход, так как кинетика таких переходов значительно быстрее, примеры таких исследований можно найти в работах [79–86]. Тем не менее существует и несколько работ, посвященных твердофазному смачиванию, например работы [87–92].

Данный фазовый переход оказывает роль на многие свойства материалов [77]. Однако особую роль данный переход будет играть в нанокристаллических и субмикрокристаллических материалах, так как в них атомы на границах между зёрнами занимают огромную долю от общего объема [77].

Фазовый переход смачивания второй твердой фазой в титановых сплавах уже был исследован рядом различных авторов. Так, например, были изучены двухкомпонентные сплавы с эвтектоидными  $\beta$ -стабилизаторами, например Ti–Co [93], Ti–Cu [94], Ti–Fe [95] и Ti–Cr [96], а



также много компонентные сплавы, например Ti–40Zr–6Al [97], Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr [98], Ti–6Al–4V [99, 100] и другие.

Данные исследования показали, что при отжигах титановых сплавов в  $\alpha$ Ti+ $\beta$ Ti областях фазовой диаграммы между границами  $\beta$ -Ti зерен матрицы происходит зернограничный фазовый переход, с формированием прослоек второй твердой фазы  $\alpha$ -Ti. С помощью приведенных работ [94–101] и на примере рисунка 1.10 [94] рассмотрим общие закономерности зернограничного фазового перехода в титановых сплавах.

Так, температура начала зернограничного фазового перехода снижается, с повышением доли второго компонента  $\beta$ -стабилизатора в составе сплава. К примеру, в сплаве Ti–4 вес. % Cr [96] после отжига при температуре 650 °C смачивание не обнаружено, тогда как в сплаве, содержащем 5 вес. % Cr [93] доля смоченных границ после отжига при той же температуре составила 60 %. Это подтверждается и в сплавах Ti–Cu, где после отжигов при 810 °C доля смоченных границ в сплаве, содержащем 2 вес. % Cu, равна нулю, а в сплаве, содержащем 3 вес. % Cu доля смоченных границ составила уже больше 20 %. По мере повышения температуры доля полностью смоченных границ растет до некоторой границы. Так для сплава Ti–4 вес. % Co эта граница составила немного меньше 80 %, а для сплава Ti–2 вес. % Co она была немного больше 80 % (см. рисунок 1.10), после чего доля полностью смоченных границ резко снижается. Можно предположить, что это связано с двумя факторами. На первом этапе при повышении температуры энергия межзеренных границ снижается, как для случая однофазной границы, так и для случая двухфазной. Однако энергия двухфазных границ будет снижаться быстрее, и в какой-то момент энергия двухфазных границ становится меньше энергии ГЗ, и по границам зерен одинаковых фаз начинают формироваться прослойки второй фазы. Однако, из-за того, что происходит смачивание фазы  $\beta$ -Ti прослойками  $\alpha$ -Ti фазой, а доля фазы  $\alpha$ -Ti снижается с повышением температуры, в соответствии с фазовой диаграммой, то для смачивания  $\beta$ -Ti зерен просто не остается в достаточном количестве равновесной при данных условиях (температуры и давления)  $\alpha$ -Ti фазы.

Чем больше контактный угол между двумя зернами, тем ниже температура смачивания для данной границы зерен. Это приводит к тому, что с повышением температуры зернограничный фазовый переход начинается с большеугловых границ зерен, и по мере повышения температуры все больше границ зерен смачиваются, вплоть до полного смачивания всех ГЗ в поликристалле.

Также, необходимо подчеркнуть, что в соответствии с [97–99, 101, 102] формирование прослоек второй твердой фазы между зернами в титановых сплавах не желательно, особенно непрерывных, так как это резко снижает пластичность материалов. Данный эффект обусловлен

накоплением дислокаций вдоль смачивающих прослоек в момент наложения напряжений, что при отсутствии прослоек могло бы привести к движению дислокаций по границам зерен, пластической деформации, однако при наличии по границам непрерывных прослоек второй фазы движение дислокаций становится затруднительным, и по мере их накопления вдоль границы увеличивается напряжение, что в итоге приводит к образованию трещины. Таким образом, если сравнивать механические свойства материалов содержащих и не содержащих прослоек второй фазы по границам зерен, то содержащие должны иметь повышенную прочность, но сниженную пластичность, вплоть до хрупкого состояния.

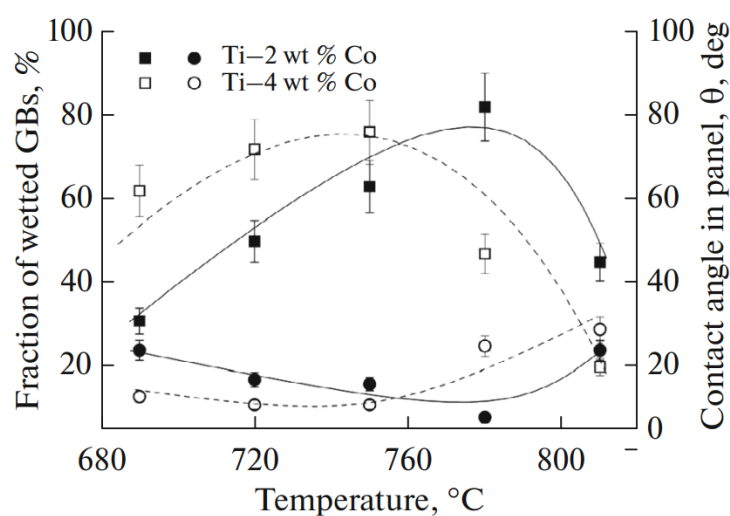


Рисунок 1.10 – Доля полностью смоченных границ зерен и средний контактный угол между зернами в сплавах Ti–2 вес. % Co и Ti–4 вес. % Co в зависимости от температуры отжига [93].

## Глава 2 Материалы и методики исследования

### 2.1 Материалы исследований

Список исследованных сплавов систем Ti–V, Ti–Fe и многокомпонентных сплавов представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Список исследованных сплавов и их краткое обозначение.

Сплав	Краткое обозначение
Ti–2,0 ± 0,1 вес. % V	Ti-2V
Ti–4,0 ± 0,1 вес. % V	Ti-4V
Ti–6,0 ± 0,1 вес. % V	Ti-6V
Ti–8,0 ± 0,1 вес. % V	Ti-8V
Ti–0,5 ± 0,05 вес. % Fe	Ti-0,5Fe
Ti–4,0 ± 0,1 вес. % Fe	Ti-4Fe
Ti–6,3 ± 0,3 вес. % Fe	Ti-6Fe
Ti–9,2 ± 0,2% вес. Fe	Ti-9Fe
Ti 11,35 вес. %, Zr 22,09 вес. %, Hf 38,91 вес. %, Mo 17,8 вес. %, Cr 9,85 вес. %	TiZrHfMoCr
Ti 10,84 вес. %, Zr 18,73 вес. %, Hf 42,34 вес. %, Mo 20,77 вес. %, Cr 3,82 вес. %, Co 3,50 вес. %	TiZrHfMoCrCo

Все сплавы были изготовлены из компонентов высокой чистоты, таблица 2.2.

Таблица 2.2 – Чистота использованных металлов.

Компонент	Ti	V	Fe	Zr	Hf	Mo	Cr	Co
Чистота, %	99,98	99,98	99,97	99,98	99,95	99,97	99,99	99,99

Фазовые диаграммы систем Ti–V и Ti–Fe представлены на рисунках 2.1 и 2.2 соответственно.

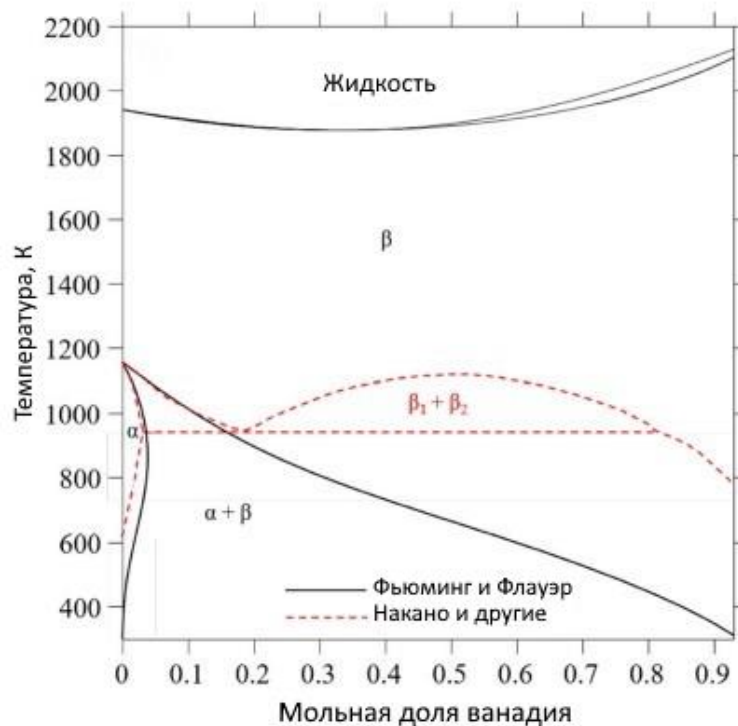


Рисунок 2.1 – Фазовая диаграмма системы Ti–V. Красные штриховые линии соответствуют диаграмме построенной Накано и др. [103], черные линии – Фьюмингом и Флауэром [104].

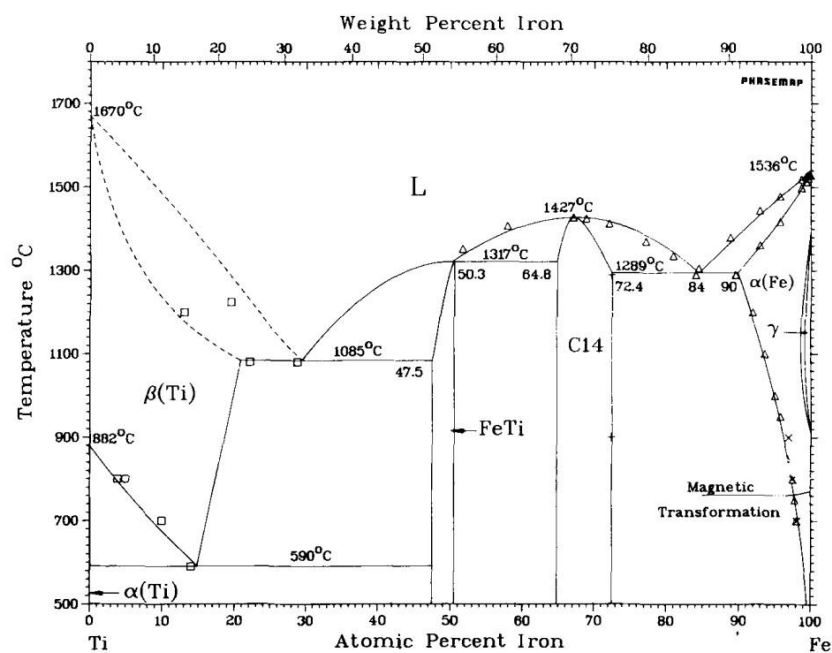


Рисунок 2.2 – Фазовая диаграмма системы Ti–Fe [5].

## 2.2 Экспериментальные методы

### 2.2.1 Термическая обработка

Сплавы были выплавлены методом левитации в атмосфере чистого аргона (Ti–V, ВЭСы) и вакуумно-дуговой плавкой компонентов в атмосфере высокочистого аргона внутри

водоохлаждаемой медной изложницы (Ti-Fe). В результате изготовления сплавов были получены слитки в виде цилиндров, с диаметром 10 мм. На электроэрозионной установке слитки были нарезаны на диски толщиной  $\approx 0.7\text{--}0.8$  мм, далее они были отшлифованы для снятия нагара, а затем запаяны в кварцевые ампулы с вакуумом, давление в ампулах составляло  $\approx 1 \times 10^{-4}$  Па.

Ампулы с образцами были отожжены при температурах, представленных в таблицах 2.3–2.5.

Таблица 2.3 – Температуры ( $T$ ) и продолжительность ( $t$ ) отжигов сплавов системы Ti-V.

Сплав	Ti-2V	Ti-4V	Ti-6V	Ti-8V
$T^{\circ}\text{C}$ ( $t$ )	400°C (1900 ч.), 500°C (720 ч.), 600°C (720 ч.), 650°C (720 ч.), 700°C (1900 ч.), 750°C (720 ч.), 900°C (24 ч.), 1000°C (24 ч.)	500°C (720 ч.), 600°C (720 ч.), 650°C (720 ч.), 750°C (720 ч.), 900°C (24 ч.), 1000°C (24 ч.)	500°C (720 ч.), 600°C (720 ч.), 650°C (720 ч.), 650°C (720 ч.), 700°C (720 ч.), 750°C (720 ч.), 900°C (24 ч.), 1000°C (24 ч.)	500°C (720 ч.), 600°C (720 ч.), 650°C (720 ч.), 650°C (720 ч.), 700°C (720 ч.), 750°C (720 ч.), 900°C (24 ч.), 1000°C (24 ч.)

Таблица 2.4 – Температуры ( $T$ ) и продолжительность ( $t$ ) отжигов сплавов системы Ti-Fe.

Сплав	Ti-0,5Fe	Ti-4Fe	Ti-6Fe	Ti-9Fe
$T^{\circ}\text{C}$ ( $t$ )	800°C (7 ч.)	После КВД: 600°C (1 ч.), 640°C (1 ч.), 680°C (1 ч.), 720°C (1 ч.), 760°C (1 ч.), 800°C (1 ч.)	580°C (840 ч.), 670°C (1230 ч.), 850°C (148 ч.)	470°C (673 ч.)

Таблица 2.5 – Температуры ( $T$ ) и продолжительность ( $t$ ) отжигов ВЭСов.

Сплав	TiZrHfMoCr	TiZrHfMoCrCo
$T^{\circ}\text{C}$ ( $t$ )	600°C (480 ч.), 800°C (336 ч.), 1000°C (24 ч. и 336 ч.), 1200°C (144 ч.), после КВД 1000°C (96 ч.)	600°C (480 ч.), 800°C (336 ч.), 1000°C (24 ч. и 336 ч.), после КВД 1000°C (96 ч.)

В дальнейшем для краткости образцы после предварительного отжига могут обозначаться  $T^{\circ}\text{C}$ , а образцы после кручения под высоким давлением как КВД. При комбинации обработок обозначения могут быть  $T^{\circ}\text{C} + \text{КВД}$  или  $\text{КВД} + T^{\circ}\text{C}$ .

### 2.2.2 Деформация методом кручения под высоким давлением

Кручение под высоким давлением было проведено на установке с нижней канавкой, с компьютерным управлением производства W. Clement GmbH. Из литературных данных известно, что для достижения динамического равновесия в титановых сплавах достаточно сделать 5 оборотов при прилагаемом давлении 6 ГПа [19]. Для полной уверенности в получении однородного состояния в нашем исследовании образцы титановых сплавов были обработаны с давлением 7 ГПа с 5 оборотами плунжера со скоростью 1 об/мин. ВЭСы обрабатывались с давлением 6 ГПа с 5 оборотами плунжера со скоростью 1 об/мин. Температура проведения обработки была комнатной. В процессе работы установки температура образца могла подниматься, но не более чем до  $50^{\circ}\text{C}$ , что недостаточно для влияния на процесс и результаты обработки. В процессе КВД программа записывала зависимость крутящего момента от угла поворота, пример изображен на рисунке 2.3(а). В результате КВД образцы несколько изменили свою форму, в частности толщина в среднем уменьшилась в два раза (с 0,7 мм до 0,35 мм). Пример образца после КВД представлен на рисунке 2.3(б).

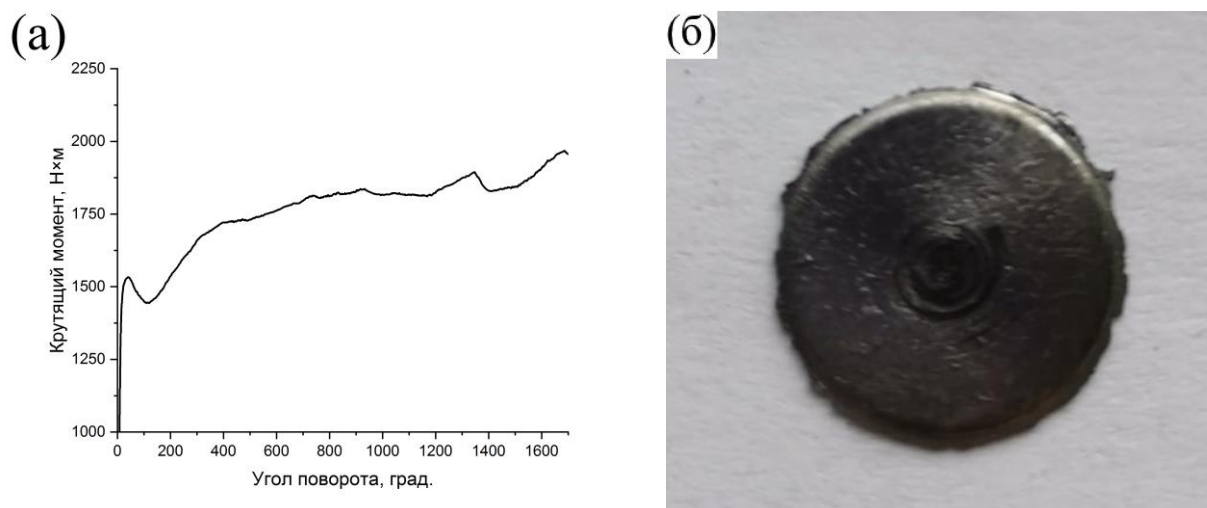


Рисунок 2.3 – Зависимость крутящего момента от угла поворота в процессе КВД обработке сплава Ti-2 V после предварительного отжига при  $400^{\circ}\text{C}$  (а), пример образца после КВД обработки (б).

### 2.2.3 Металлографическая подготовка образцов

После отжигов, для проведения дальнейших исследований, все образцы проходили металлографическую обработку шлифованием и полированием. После образцы были последовательно отшлифованы на шлифовальной бумаге с зернистостью 400, 800, 1200 и 2500.

После этого образцы были последовательно полированы на полировочном сукне, с использованием алмазных паст с размером частиц 6 мкм, 3 мкм и 1 мкм. При необходимости поверхность дополнительно протравливалась в специальном растворе (100 мл  $H_2O$  + 2–3 мл HF) и очищалась в ультразвуковой ванне в течение 15 минут. Для исследований методом ПЭМ образцы были дополнительно нарезаны на электроэрозионной установке на диски диаметром 3 мм.

## 2.2.4 Рентгеноструктурный и фазовый анализ

Рентгеноструктурный анализ (РСА) был проведен на порошковом дифрактометре Rigaku 138 SmartLab в излучении  $CuK\alpha$ , который работает на полнопрофильном анализе порошковых дифракционных спектров (метод Ритвельда), с режимом фокусировки по Брэггу-Брентано. Пример полученных дифрактограмм представлен на рисунке 2.4. Для расшифровки полученных дифрактограмм была использована программа PowderCell.

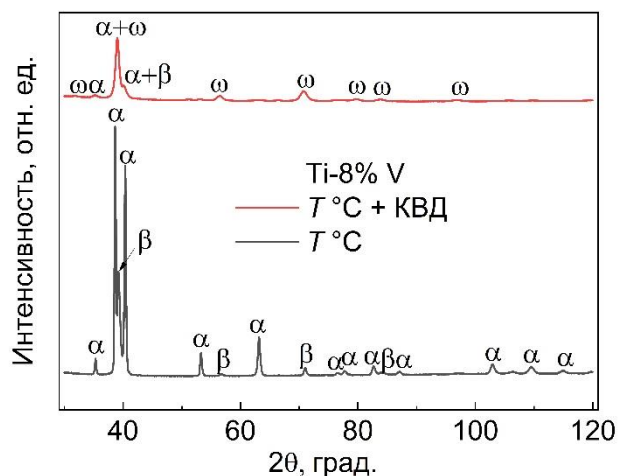


Рисунок 2.4 – Дифрактограммы сплава Ti-8 V, черная линия соответствует состоянию после предварительного отжига ( $T$  °C), а красная линия соответствует состоянию после  $T$  °C плюс КВД.

Были проведены качественный и количественный анализы, для идентификации фаз и определения их соотношения, соответственно. Также были определены параметры решетки фаз и размеры области когерентного рассеяния (ОКР). В работе был проведен качественный анализ неравновесности состояния. Размеры ОКР рассчитывались программой. В случае ручного пересчета по отдельной плоскости использовали формулу 2.1.

$$D = \frac{0.94 \times \lambda}{B \cos \theta}, \quad (2.1)$$

где  $D$  – размер ОКР,  $\lambda$  – длина волны излучения дифрактометра,  $B$  – ширина пика на его середине, в радианах и  $\theta$  – угол Брэгга.

Плотности дислокаций от блоков ОКР рассчитывали по формуле 2.2, к примеру для образца Ti-2V в исходном состоянии ОКР равнялись 57 нм (среднее), таким образом  $\rho_{\text{окр}}$  получилась равной  $9 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ .

$$\rho_{\text{окр}} = \frac{3}{D^2} \quad (2.2)$$

Величину микроискажений находили по формуле 2.3.

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{B}{4 \tan \theta} \quad (2.3)$$

После чего плотность дислокаций от микроискажений определяли формулой 2.4.

$$\rho_{\text{ми}} = \frac{1}{b^2} \left( \frac{\Delta d}{d} \right)^2, \quad (2.4)$$

где  $b$  – вектор Бюргерса единичной дислокации. Так как проводимое определение плотностей дислокации в нашей работе качественное, мы принимали вектор Бюргерса равным параметру решетки,  $a = 2,95 \text{ нм}$  фаза  $\alpha\text{-Ti}$ . В качестве примера приведем опять же расчеты для исходного (литого) Ti-2V образца, в нем  $\rho_{\text{ми}}$  получилась равной  $9,8 \times 10^{12} \text{ м}^{-2}$ .

### 2.2.5 Сканирующая электронная микроскопия

Исследования при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводились на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе FEI Versa 3D. СЭМ использовался для анализа микроструктур образцов в исходном состоянии, после отжига и после КВД. Помимо детектора вторичных электронов использовался детектор обратно рассеянных электронов и детектор для рентгеноспектрального микроанализа. Детектор обратно рассеянных электронов формирует изображение с контрастом, основанным на химическом составе области, пример такого изображения представлен на рисунке 2.5. Рентгеноспектральный анализ, проведенный для темных и светлых зон на изображении, полученном при помощи СЭМ, определил их компонентный состав. Таким образом было установлено, что в данном образце имеются светлые зоны с высоким содержанием ванадия (более 10 вес. %) и эти зоны представляют собой зерна  $\beta$ -матрицы, внутри этих зерен находятся темные дисперсионные выделения в виде линий, в которых доля ванадия значительно ниже (менее 3.2 вес. %), а также по границам наблюдается темная смачивающая фаза, также имеющая низкое содержания ванадия (менее 3,2 вес. %).

Также при использовании микрорентгеноспектрального анализа были составлены карты распределения компонентов, рисунок 2.6 и диаграммы компонентного состава на области, рисунок 2.7.



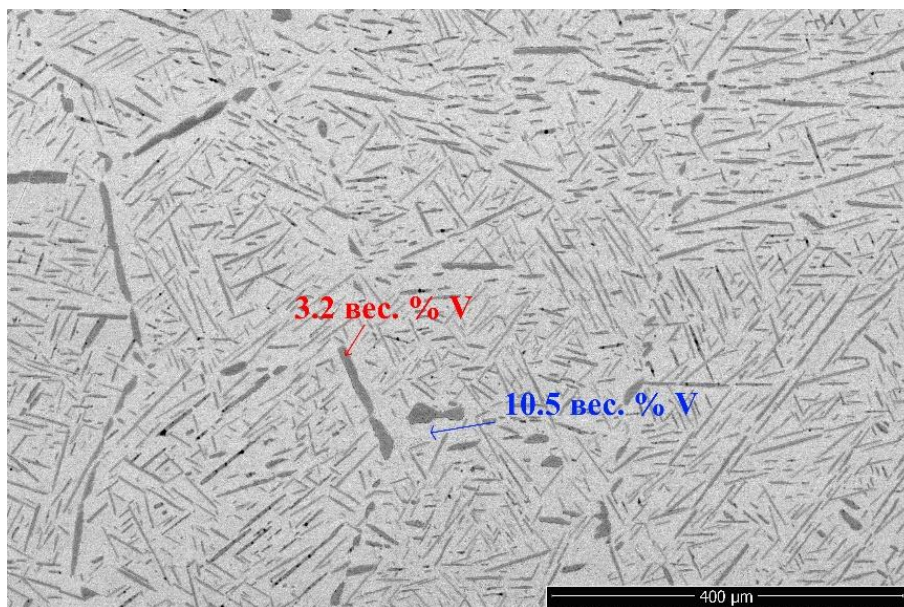
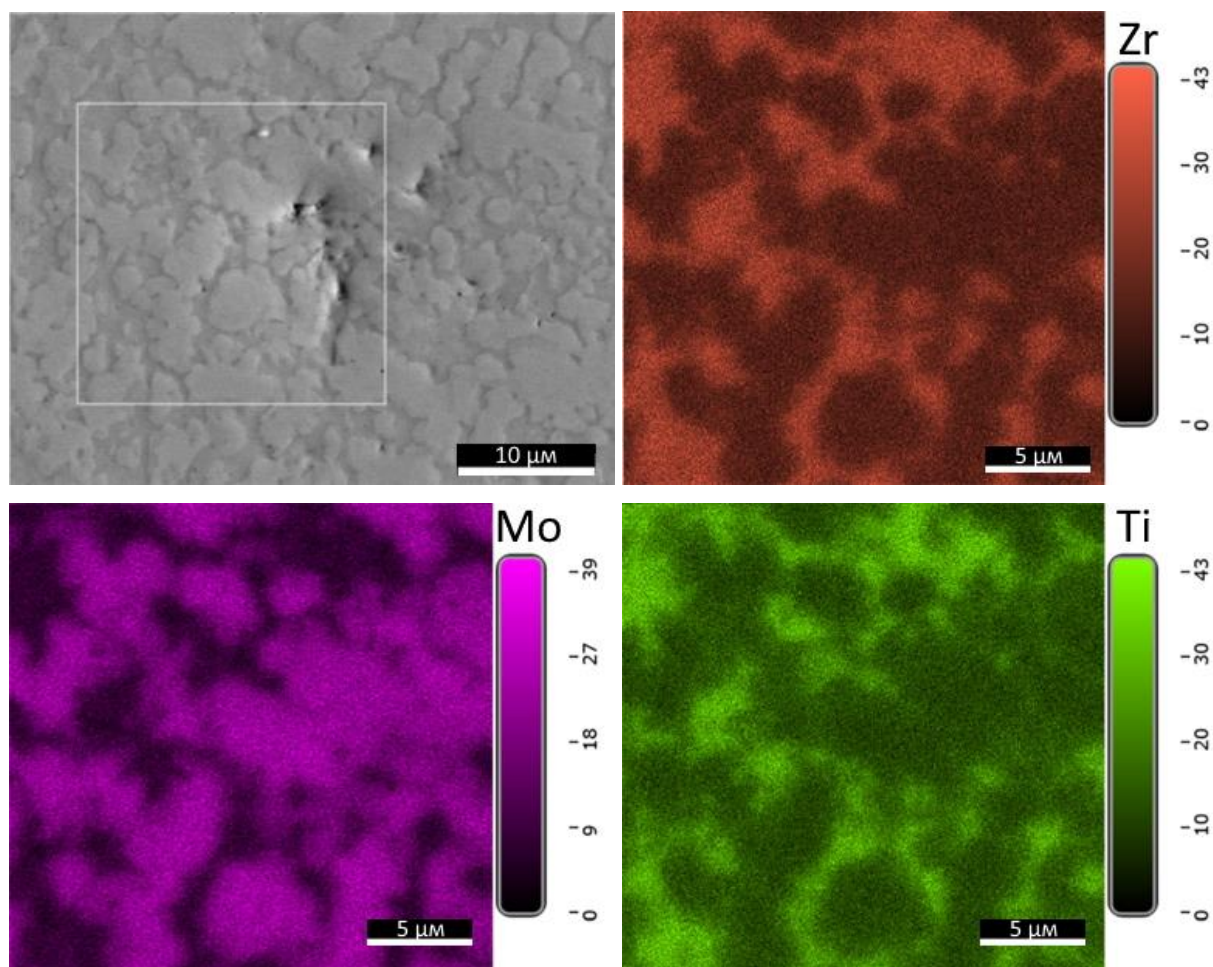


Рисунок 2.5. – СЭМ изображение сплава Ti-8 V после предварительного отжига при 750 °C в течение 764 часов.



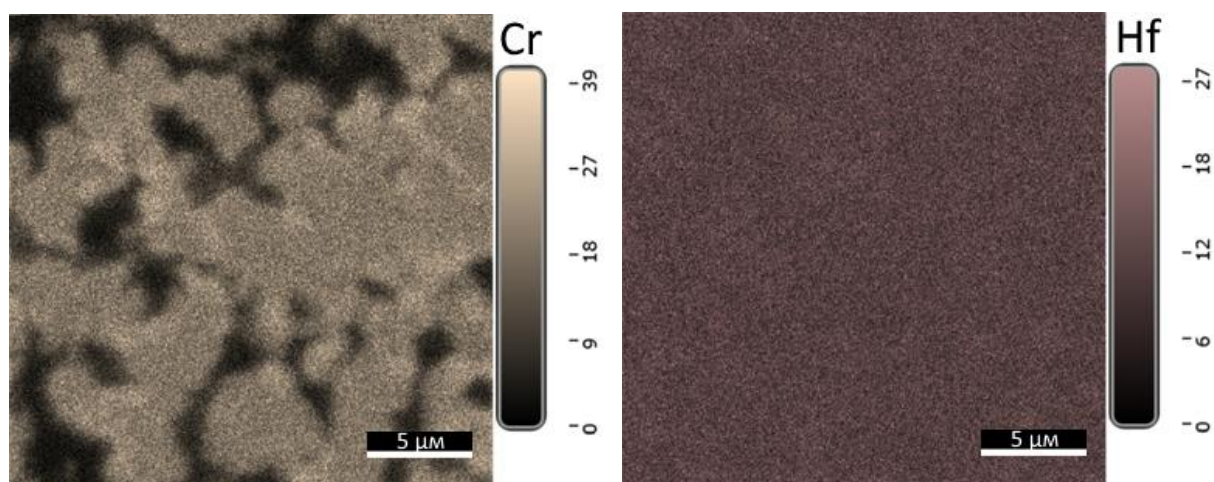


Рисунок 2.6 – Карты распределения компонентов многокомпонентного сплава без главного компонента TiZrHfMoCrCo.

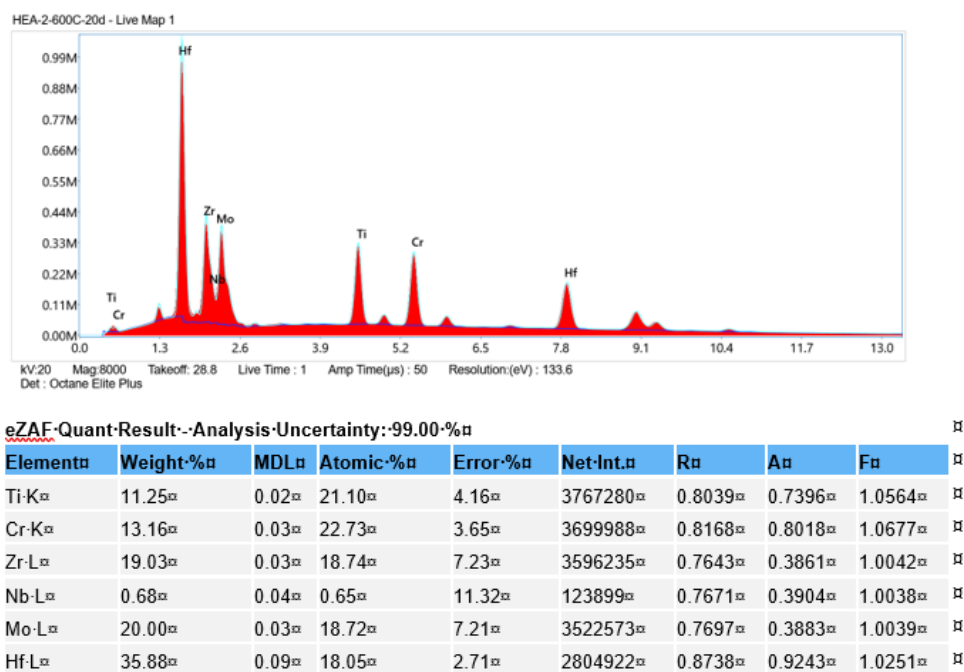


Рисунок 2.7 – Диаграмма состава высокоэнтропийного сплава TiZrHfMoCr.

## 2.2.6 Просвечивающая электронная микроскопия

Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводились на аппарате JEM-2100 с системой изготовления образцов Gatan, с энергией электронов 200 кэВ. Исследования были выполнены научно-исследовательским центром коллективного пользования «Материаловедение и металлургия», МИСиС, Москва. Обработка полученных результатов была произведена с помощью программы DigitalMicrograph.

С помощью ПЭМ были получены светлопольные и темнопольные изображения микроструктуры, а также электронограммы. Примеры полученных изображений и

электронограмм представлены на рисунке 2.8. На светлопольных изображениях видны все элементы микроструктуры, а на темнопольных изображениях видны только области дифракции заданного дифракционного пучка. Темнопольные изображения были использованы для расчетов средних размеров зерен. На электронограммах были проведены качественные исследования фазового состава. Для этого измерялись радиусы колец, а по радиусам были рассчитаны межплоскостные расстояния. Сравнение полученных межплоскостных расстояний с табличными данными позволило определить фазы и направления рефлексов.

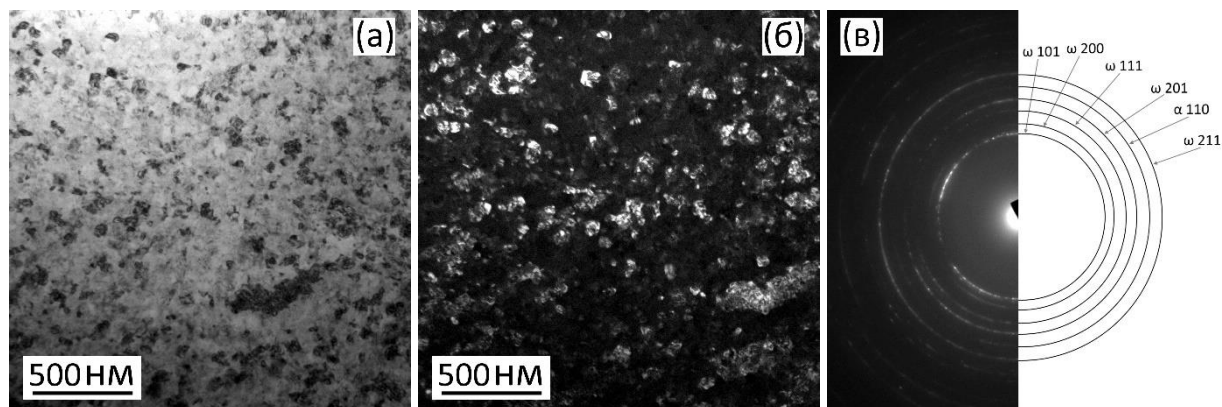


Рисунок 2.8 – ПЭМ изображения сплава Ti-2 V, после предварительного отжига плюс КВД: светлопольное изображение (а), темнопольное изображение (б) и электронограмма (в).

### 2.2.7 Измерения твердости и модуля упругости методом Оливера-Фарра

Измерения твердости были проведены на приборе TI-950 Hysitron Tribo-indenter оснащенном индентором Берковича. Измерения были проведены в «Научно-исследовательском институте нанотехнологий и наноматериалов Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина (НИИ «Нанотехнологии и Наноматериалов»)).

Пример такой зависимости представлен на рисунке 2.9. Численные значения твердости ( $H$ ) и модуля Юнга ( $E$ ) исследуемых образцов были определены методом Оливера-Фарра на основе характеристических  $P-h$  – диаграмм (пример – рисунок 2.9). Измерения проводились вдоль всего диаметра исследуемого образца, в результате были получены зависимости для твердости (пример – рисунок 2.10(а)) и для модуля упругости (пример – рисунок 2.10(б)). Средние значения  $H$  и  $E$  были получены путем усреднения полученных результатов.



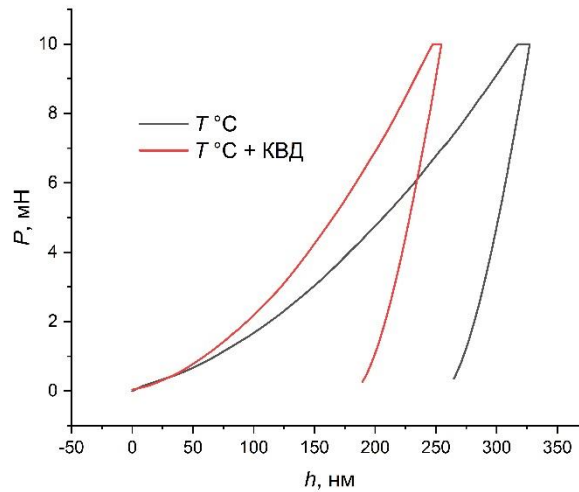


Рисунок 2.9 – Зависимость положения индентора ( $h$ ) от приложенной нагрузки ( $P$ ) при наноиндентировании сплава Ti-2 V. Черная линия соответствует образцу  $T^{\circ}\text{C}$ , а красная  $T^{\circ}\text{C} + \text{КВД}$  ( $T^{\circ}\text{C} = 1000^{\circ}\text{C}$ ).

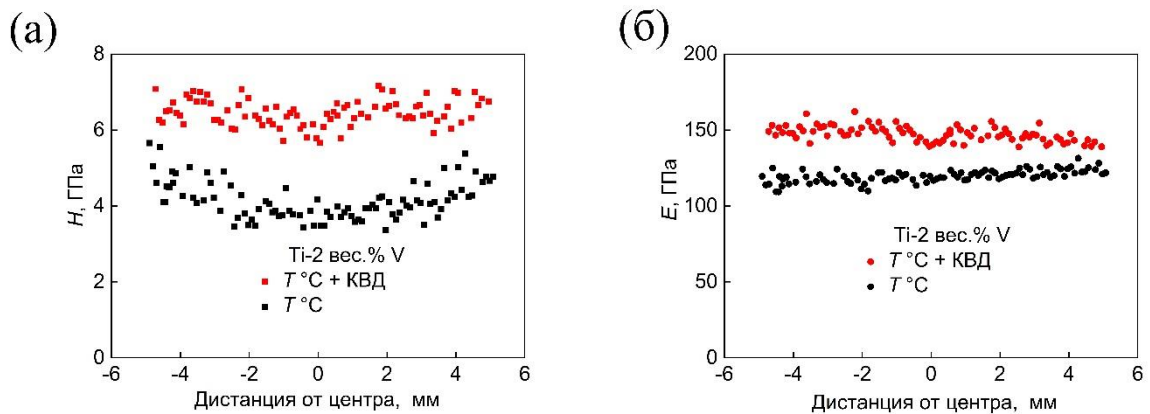


Рисунок 2.10 – Пример измерения твердости (а) и модуля упругости (б) на одном из исследуемых сплавов Ti-2 V. Черные фигуры соответствуют образцу  $T^{\circ}\text{C}$ , а красные  $T^{\circ}\text{C} + \text{КВД}$  ( $T^{\circ}\text{C} = 1000^{\circ}\text{C}$ ).

### 2.2.8 Измерения микротвердости

Измерения микротвердости были проведены на микротвердомере ИТВ-1-И-МС. Расчеты были проведены с помощью оптических фотографий с отпечатками, посредством измерений диаметров ромбов ( $d_1$  и  $d_2$ ) по формуле (2.3), определяющей микротвердость по Виккерсу HV. Нагрузка ( $P$ ) на всех измерениях составляла 200 граммов, а время выдержки 15 секунд. Примеры отпечатков индентора представлены на рисунке 2.11, где на фотографии 2.11(а) отпечаток соответствует образцу сплава Ti-2V после предварительного отжига при  $650^{\circ}\text{C}$  (181 HV), а фотография 2.11(б) после предварительного отжига при  $650^{\circ}\text{C}$  плюс КВД (403 HV).

$$HV = \frac{0.189 \times P}{\left(\frac{(d_1 + d_2)}{2}\right)^2} \quad (2.3)$$

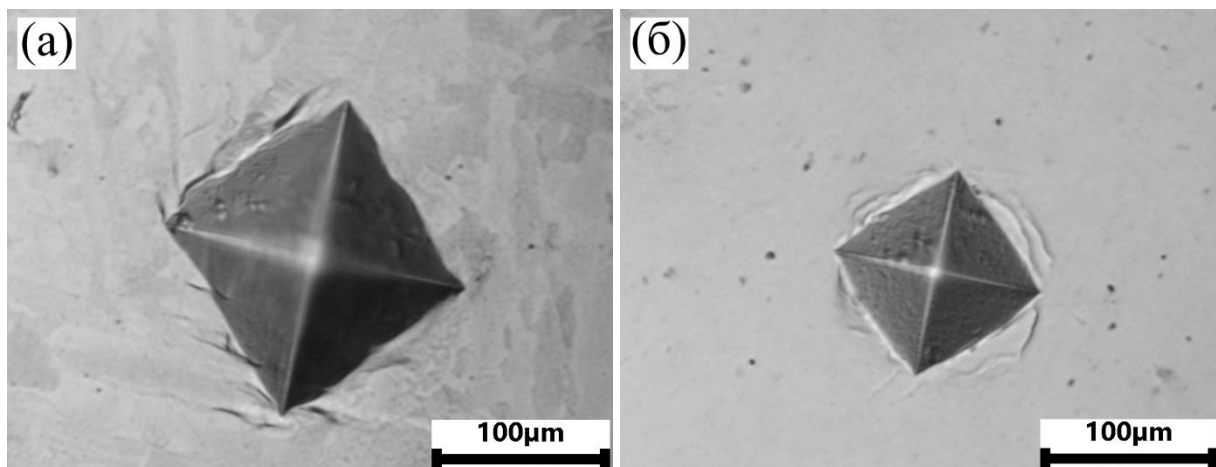


Рисунок 2.11 – Пример отпечатков индентора сплава Ti-4 V:  $T^{\circ}\text{C}$  (а) и  $T^{\circ}\text{C} + \text{КВД}$  (б)  
( $T^{\circ}\text{C} = 650^{\circ}\text{C}$ ).

Измерения на образцах обработанных КВД были проведены на серединах их радиусов. Каждое приводимое значение — это среднее из 10 измеренных отпечатков на образец, отсюда и приводимые погрешности. Здесь необходимо отметить, что при измерениях микротвердости возникают сложности, которые могут приводить к разовой ошибке в измерении одного отдельного отпечатка из-за неоднородности материала (например, если отпечаток попал в отдельную фазу, границу между зернами, дефект), а также человеческий фактор, из-за неверного выбора места индентирования, фокусировки микроскопа, выбора границ отпечатка. Могут происходить и систематические ошибки, связанные с неточной калибровкой прибора, погрешности измерения диагонали отпечатки и, самое главное, подготовки образца, где образцы могут иметь неодинаковое качество шлифовки и полировки.

### 2.2.9 Испытания на трёхточечный изгиб

Прочностные испытания были проведены на установке УТС 111.2-50. Для проведения испытаний была подготовлена индивидуальная основа с расстоянием между опорами равным 7,5 мм. Образцы предварительно нарезались на пластины длиной  $\approx 9$  мм, шириной  $\approx 1.5\text{--}2.5$  мм и толщиной до КВД обработки  $\approx 0,7$  мм и после  $\approx 0,35$  мм. При проведении испытаний программное обеспечение записывало зависимость между положением трассера и силой сопротивления материала (нагрузкой), пример изображен на рисунке 2.12(а). По полученным графикам по формуле 2.4 были рассчитаны модули упругости.

$$E = \frac{l^3 \times m}{4 \times b \times h^3}, \quad (2.4)$$

где  $l$  – расстояние между опорами,  $m$  – угол наклона начального прямолинейного участка кривой зависимости силы/перемещения,  $b$  – ширина и  $h$  – толщина образца.

По формулам 2.5 и 2.6 была построена зависимость напряжения от деформации, по которым были определены условный предел текучести для пластичных материалов и предел прочности для хрупких. Пример зависимости напряжения от деформации представлен на рисунке 2.12(б).

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{3 \times P \times l}{2 \times b \times h^2} \quad (2.5)$$

$$\varepsilon_{\text{изг}} = \frac{6 \times D \times h}{l^2}, \quad (2.6)$$

где  $P$  – нагрузка в заданной точке кривой отклонения нагрузки,  $D$  – максимальное отклонение центра балки.

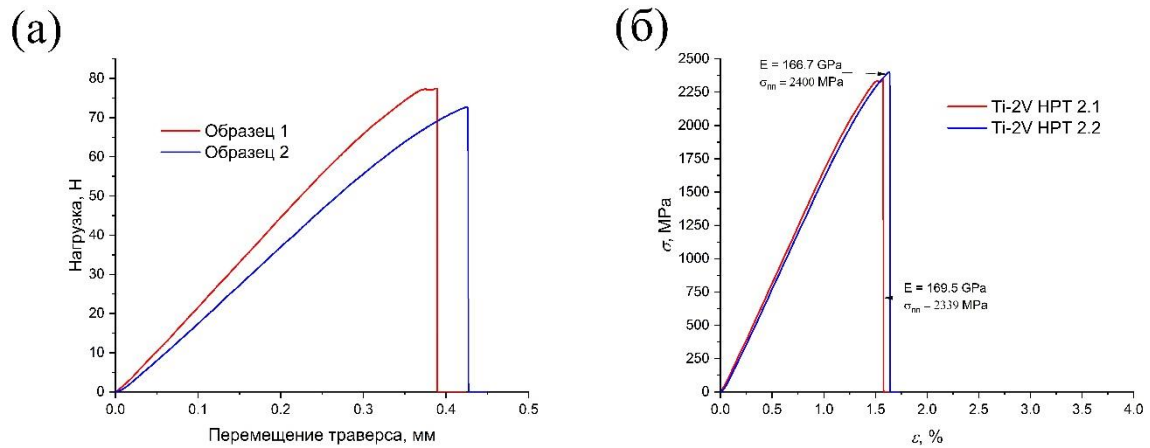


Рисунок 2.12 – Полученные методом трехточечного изгиба зависимости для сплава Ti-2 V после предварительного отжига при 750 °С плюс КВД (а) перемещения траверса от нагрузки и (б) деформации от напряжения.

## Глава 3. Зернограничные фазовые превращения в сплавах на основе титана

### 3.1 Зернограничные фазовые превращения в системе Ti–V

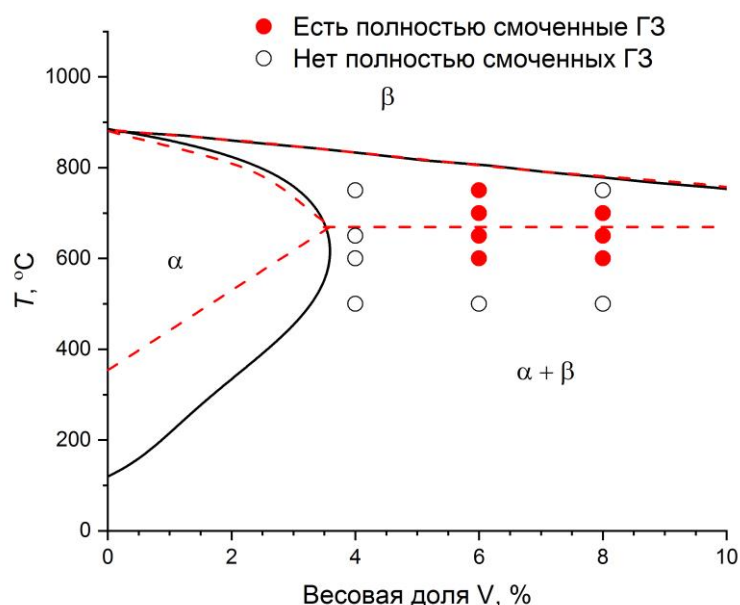


Рис. 3.1. Две версии фазовой диаграммы Ti–V, черная линия [104] и красная пунктирная линия [103]. Кружками показаны температуры отжига и состав образцов. Незаполненные точки означают образцы, в которых не наблюдалось полное смачивание границ в  $\beta$ -Ti второй твердой фазой  $\alpha$ -Ti. Залитые кружки показывают условия, в которых наблюдалось полное смачивание границ в  $\beta$ -Ti второй твердой фазой  $\alpha$ -Ti.

Ранее зернограничный фазовый переход смачивания в системе Ti–V, так же как и в прочих бинарных сплавах с изоморфным  $\beta$ -стабилизатором, не изучался. Для поиска данного перехода в этой системе были проведены отжиги сплавов Ti-4V, Ti-6V и Ti-8V в  $\alpha$ -Ti+ $\beta$ -Ti области фазовой диаграммы, рисунок 3.1. В сплаве Ti-4V смачивание не было обнаружено, рисунок 3.2. Отжиги при более высоких температурах в данном сплаве приведут вплотную к области существования одной  $\beta$ -Ti фазы, а при более низких по кинетическим причинам зернограничный фазовый переход займет годы или не будет протекать вообще.



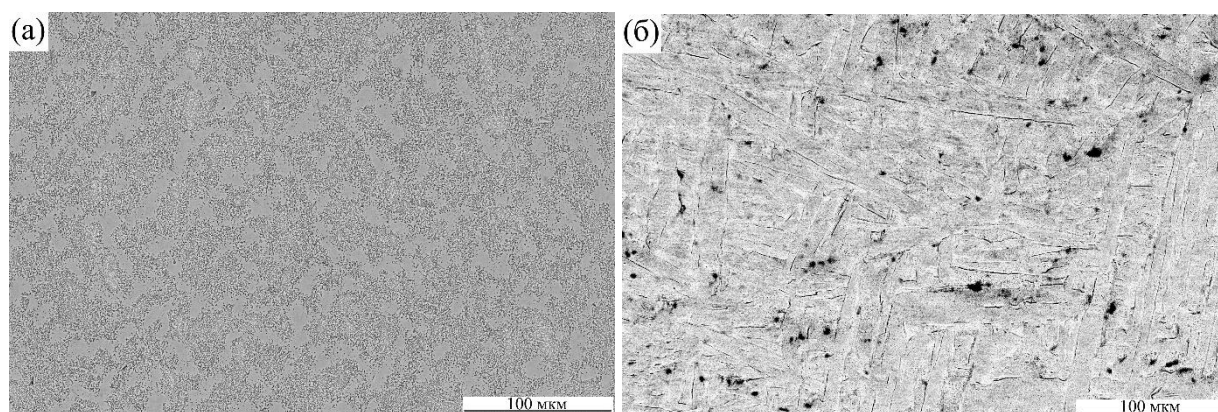


Рисунок 3.2 – Микроструктура сплава Ti-4V после отжигов при (а) 500 °С и (б) 750 °С, в обоих случаях смачивание отсутствует.

В сплавах Ti-6V и Ti-8V смачивание второй твердой фазой было обнаружено. Некоторое количество полностью смоченных границ было найдено в образцах, отожжённых при 600 °С, 650 °С, 700 °С и 750 °С, а вот после отжигов при 500 °С полное смачивание отсутствует, рисунки 3.3–3.7, ГЗ – граница зерен, ТС – тройной стык ГЗ.

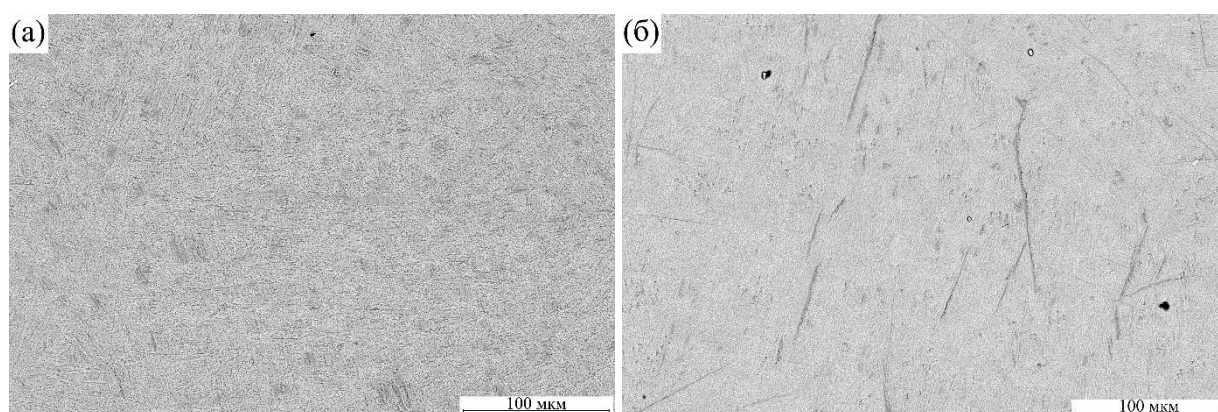


Рисунок 3.3 – Микроструктура сплавов (а) Ti-6V и (б) Ti-8V после отжигов при 500 °С, в обоих образцах отсутствуют смоченные границы.

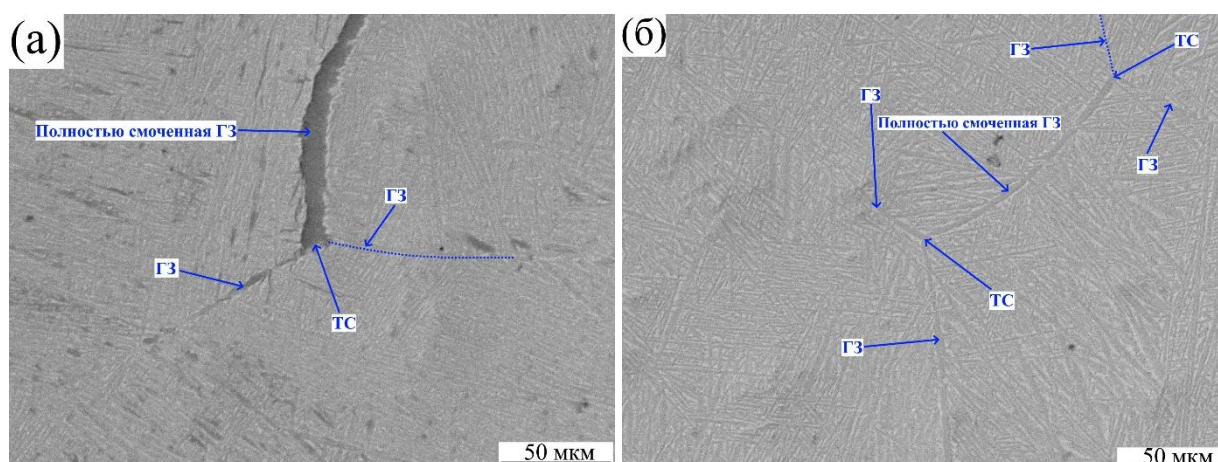


Рисунок 3.4 – Микроструктура сплавов (а) Ti-6V и (б) Ti-8V после отжигов при 600 °С (ТС – тройной стык, ГЗ – граница зерен).



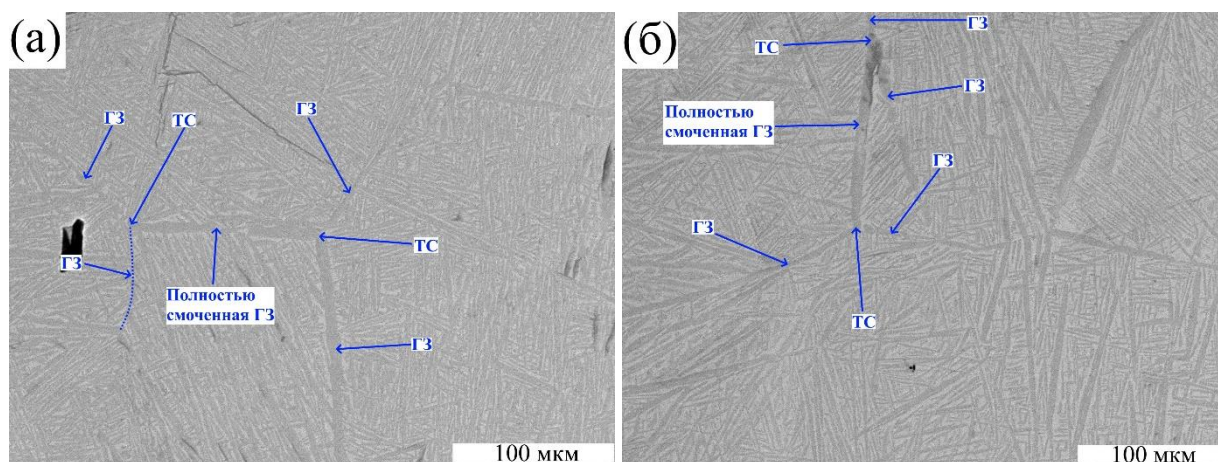


Рисунок 3.5 – Микроструктура сплавов (а) Ti-6V и (б) Ti-8V после отжигов при 650 °С.

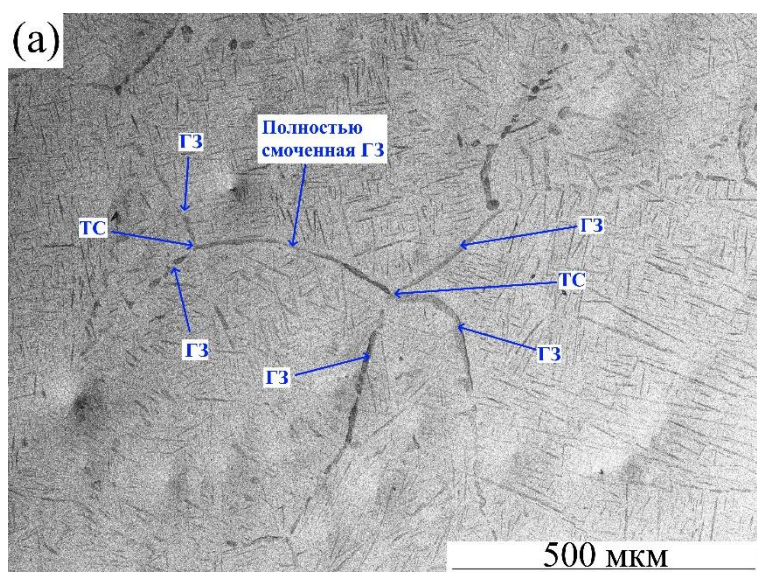


Рисунок 3.6 – Микроструктура сплава Ti-8V после отжигов при 700 °С.

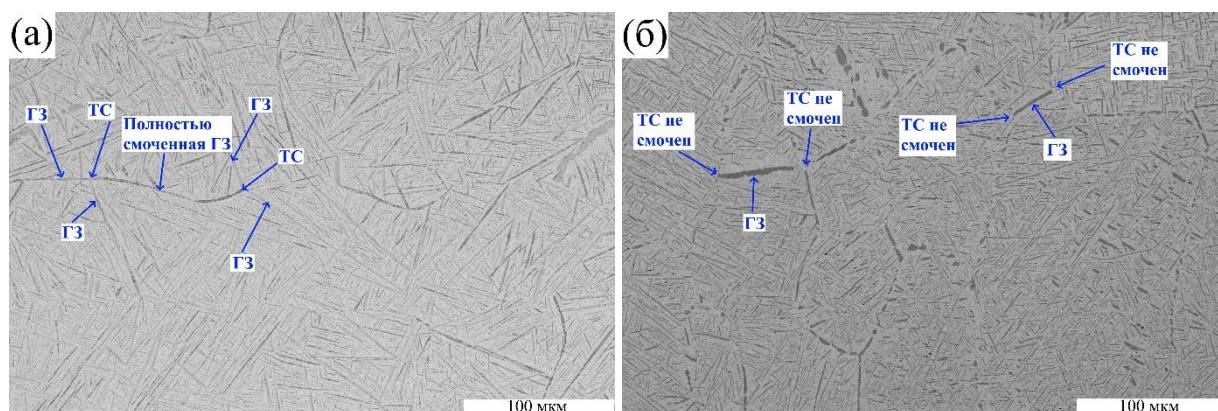


Рисунок 3.7 – Микроструктура сплавов (а) Ti-6V и (б) Ti-8V после отжигов при 750 °С.

В сплавах Ti-V, также, как и в прочих сплавах титана с  $\beta$ -стабилизаторами, при охлаждении внутри зерен-матриц происходит фазовый переход  $\beta$ -Ti  $\rightarrow$   $\alpha$ -Ti. Однако, в отличие от ранее исследованных двухкомпонентных сплавов с эвтектоидными  $\beta$ -стабилизаторами, формирующиеся в процессе охлаждения пластины  $\alpha$ -Ti фазы в сплавах Ti-V имеют размеры, сравнимые с межзеренными прослойками. Это приводит к невозможности достаточно

точно оценить доли смоченных и несмоченных границ, а также контактные углы между зернами  $\beta$ -Ti матрицы и смачивающей прослойкой ( $\alpha$ -Ti). Анализ полностью смоченных и неполностью смоченных границ проводится следующим образом: находится тройной стык (ТС) и рассматриваются тянущиеся от него три прослойки второй фазы, если рассматриваемая прослойка непрерывно достигает другого тройного стыка, то граница считается полностью смоченной, а если нет, то, соответственно, не полностью смоченной. Это действие повторяется для остальных тянущихся прослоек от тройного стыка, а после исследуется следующий тройной стык и так далее. Анализ микроструктуры всей поверхности сплава Ti-8V после отжига при 750 °C выявил полное отсутствие полностью смоченных границ, рисунок 3.7 (б), причем вместо непрерывных прослоек по границам часто тянутся линзовидные частицы. В некоторых областях границы выглядят полностью смоченными, однако в точках тройных стыков второй фазы нет вообще, что указывает на отсутствие полного смачивания. В том же сплаве, но отожженном при 700 °C, полностью смоченные границы были обнаружены, рисунок 3.6. Данный факт указывает на точку максимума полностью смоченных границ в сплаве Ti-8V в диапазоне температур 700–750 °C. Расчетный фазовый состав по фазовой диаграмме составил 71 % и 43 % объемных процента при температурах 750 °C и 700 °C, соответственно. Это означает, что в обоих случаях доли фаза  $\alpha$ -Ti должно быть достаточно для формирования прослоек второй фазы, а значит причина снижения доли полностью смоченных границ при повышении температуры 750 °C не может быть связана с недостаточностью равновесного объема второй твердой фазы. В таком случае остается лишь влияние энергии границ зерен, что указывает на необычный характер зависимости энергии однофазных и двухфазных границ, где с повышением температуры термодинамически становится выгодна двухфазная граница, однако с еще большим повышением температуры в какой-то момент опять энергетически становится выгодна однофазная граница. Данное обстоятельство возможно из-за снижения термодинамически устойчивой равновесной доли смачивающей фазы  $\alpha$ -Ti.

Измерения микротвердости показали результаты роста микротвердости с увеличением температуры отжига, рисунок 3.8, так как  $\beta$ -Ti фаза тверже  $\alpha$ -Ti фазы, а повышение температуры отжига и доли второго компонента смещает фазовое равновесие в сторону  $\beta$ -Ti фазы. Некоторое снижение твердости после отжигов при 600 °C по сравнению с отжигами при 500 °C обусловлено тем, что температура начала перекристаллизации в титановых сплавах начинается от 520 °C и выше (в зависимости от состава), а значит, структура сплава после отжига при 500 °C схожа со структурой исходного состояния, полученного закалкой в воде из расплава, содержащей мартенситные включения и несколько завышенную долю  $\beta$ -Ti фазы.

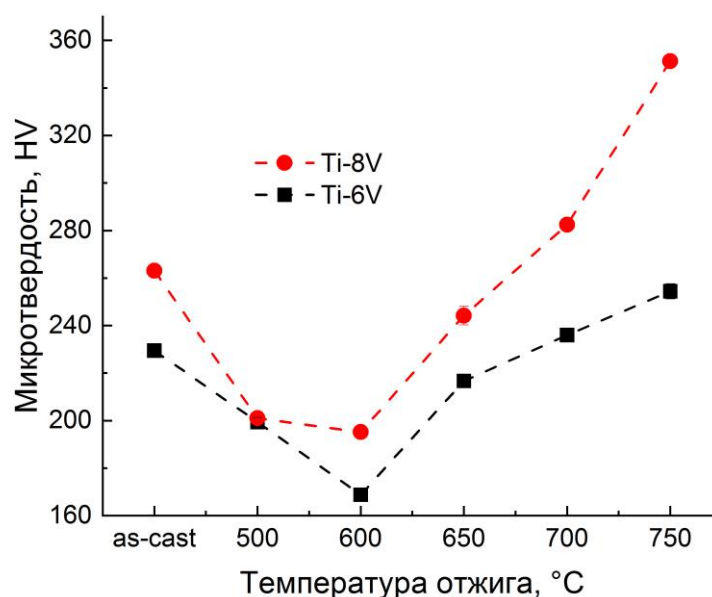


Рисунок 3.8 – Микротвердость сплавов Ti-6V и Ti-8V после отжигов при различных температурах.

На рисунке 3.9 представлены результаты испытаний образцов Ti-6V и Ti-8V на трехточечный изгиб после отжигов при 500 °C и 750 °C. Условный предел текучести 0,2 %  $\sigma_{0,2}$  сплавов после отжигов при 500 °C примерно одинаков, что согласуется с результатами измерений микротвердости, рисунок 3.9. Условный предел текучести сплава Ti-6V после отжига при 750 °C примерно на 25 % выше, по сравнению с состоянием после отжига при 500 °C, что также согласуется с результатами измерений микротвердости. В сплаве Ti-8V после отжига при 750 °C несколько завышены значения предела текучести для корреляции по существующему принципу соотношения с микротвердостью  $\sigma_{0,2} = 3 \times HV$ . При этом в данном образце отсутствуют полностью смоченные границы, в отличие от сплава Ti-6V отожженного при той же температуре (750 °C). Однако данный сплав значительно менее пластичен, по сравнению с другими сплавами, отожженными при этой температуре, разрушение происходит ступенчато, поведение материала можно охарактеризовать как хрупко-пластическое. Падение пластичности не связано с формированием непрерывных прослоек, наоборот, имеющиеся непрерывные прослойки в сплаве Ti-6V практически не сказались на пластичности. Резкое падение пластичности в титановых сплавах, как правило, связывают с образованием фазы  $\omega$ -Ti, РСА не выявил эту фазу, в случае, если объем этой фазы невелик (менее 5 %), то по причине наложения пиков  $\beta$ -Ti и  $\omega$ -Ti фаз программный рентгеноструктурный фазовый анализ действительно мог не «почувствовать» ее наличие в структуре. В данных условиях в областях, пересыщенных ванадием, действительно могло выпасть некоторое количество атермической (образующейся в результате закалки из  $\beta$  области отжига на фазовой диаграмме) фазы  $\omega$ -Ti в осадок в виде дисперсных частиц. Данное

предположение объясняет как повышенный предел текучести и очень высокое значение микротвердости, так и резкое снижение пластичности. фаза  $\beta$ -Ti хоть и приводит к снижению пластичности, а ее равновесный объем в сплаве Ti-6V при температуре 750 °C составляет 44 %, против 71 % в сплаве Ti-8V при той же температуре, но все равно не может являться достаточным объяснением для настолько резкого изменения механических свойств. Данная фаза снижает максимальное пластическое деформационное удлинение, но не приводит к охрупчиванию, а микротвердость  $\beta$ -титановых сплавов обычно достигает значений до 320 HV. С другой стороны, хрупкость наблюдается только в образце не имеющего непрерывных прослоек второй твердой фазы, что также может являться причиной изменения поведения на испытаниях методом трехточечного изгиба

Для уверенного понимания влияния формирования пластичных прослоек  $\alpha$ -Ti фазы вдоль границ крупных зерен  $\beta$ -Ti фаз требуются дополнительные обширные исследования. Сложность таких исследований в основном вызвана требованием изменения температуры отжига, для изменения доли смоченных границ. При изменении температуры изменяются не только доли границ, но и объемный фазовый состав, а также растворимость второго компонента в фазах. Разделение всех этих факторов практически невозможно. Проведенные нами исследования явно указывают на отличающийся механизм разрушения, схожий с композитными материалами. В структуре формируется двухфазный состав, где фаза  $\beta$ -Ti приводит к упрочнению, в то время как  $\alpha$ -Ti прослойки способствуют пластичности и вязкости разрушения. Можно предположить, что при скоплении дислокаций на границах вместо зарождения трещины начинается пластическая деформация прослоек, в результате нагрузка распространяется вдоль прослойки приводя к пластической деформации соединенных границ зерен. Эти дополнительные затраты энергии повышают прочность материала, и не вредят его пластичности.

Таким образом, в системе Ti-V изучен фазовый переход смачивания границ зёрен второй твёрдой фазой. Определены интервалы температур и составов, в которых наблюдается полное смачивание границ в  $\beta$ -Ti второй твердой фазой  $\alpha$ -Ti. Наличие прослоек более пластичной фазы  $\alpha$ -Ti по границам  $\beta$ -Ti/ $\beta$ -Ti может изменять механические свойства двухфазного поликристалла  $\alpha$ -Ti+  $\beta$ -Ti.



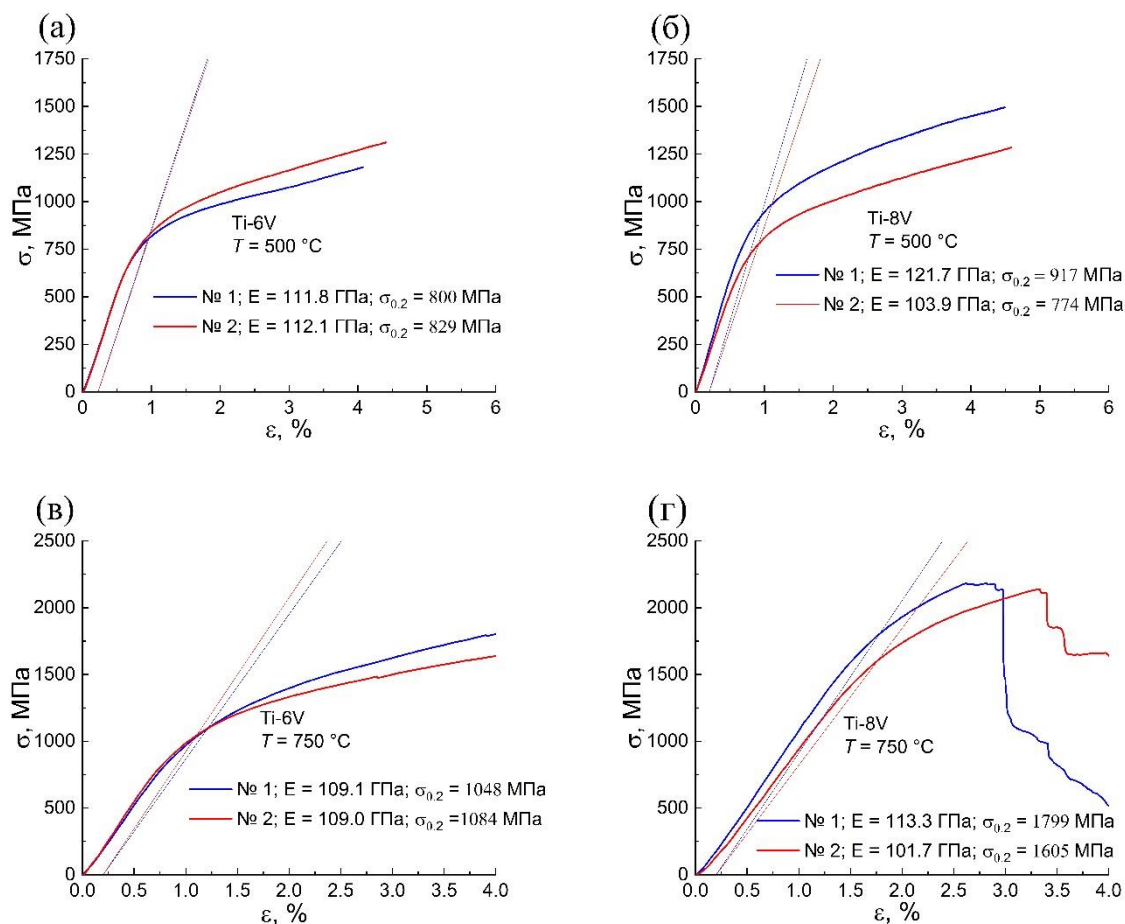


Рисунок 3.9 – Результаты испытаний на трехточечный изгиб сплавов Ti-6V и Ti-8V после отжигов при температурах (а, б) 500 °C и (в, г) 750 °C.

### 3.2 Протекание зернограничного фазового перехода в субмикроструктурном поликристалле на примере сплава Ti-4Fe

Ранее в сплаве Ti-4Fe уже была подтверждена возможность протекания зернограничного фазового перехода «смачивания» при температурах 600–800 °C, соответствующих области  $\alpha$ -Ti +  $\beta$ -Ti фазовой диаграммы [94]. Как известно, термодинамическое фазовое равновесие системы зависит от поверхностного натяжения на границах зерен, вклад которого в крупнокристаллических поликристаллах не учитывается, по причине его незначительности. Однако в нанокристаллических и субмикроструктурных материалах общий объем границ между зернами занимает существенную часть и пренебрегать его вкладом становится недопустимо. Все это приводит к смещению равновесного фазового состава в малокристаллическом по сравнению с крупнокристаллическим состоянием. Данная особенность окажет влияние и на зернограничные фазовые переходы, что приводит к необходимости проведения дополнительных исследований по этому вопросу.

С этой целью методом КВД были получены нанокристаллические образцы сплава Ti-4Fe, их микроструктура представлена на рисунке 3.10, средний размер зерен составил  $68 \pm 32$  нм. При отжигах было необходимо сохранить как можно меньший средний размер зерна, но и достичь при этом объемного фазового равновесия в данном состоянии (с соответствующим средним размером зерна). Были проведены кратковременные отжики по одному часу при температурах 600–800 °С, с шагом 40 °С. Полученные после отжигов микроструктуры представлены на рисунке 3.11.

По полученным фотографиям микроструктур были рассчитаны средние размеры зерен фаз, рисунок 3.12а и доли фаз, рисунок 3.12б. Сравнение полученных фактически долей фаз и расчетных равновесных, при данных температурах отжига по фазовой диаграмме, приводит к выводу, что, во первых, так как исходное состоянии практически полностью состояло из  $\omega$ -Ti фазы, рисунок 3.13а, а после отжигов мы получили  $\alpha$ -Ti+ $\beta$ -Ti структуры, что также подтверждается данными рентгеноструктурного анализа приведенного на рисунках 3.13б, 3.13в и 3.13г, значит выбранное время отжигов достаточно для приведения системы к состоянию фазового объемного равновесия из нанокристаллического состояния, и, во вторых, сравнивая фазовый состав при температурах 600–680 °С можно сделать вывод, что фазовое равновесие нанокристаллического состояния смещается, относительно обычного в сторону  $\beta$ -Ti фазы. В результате такого сдвига фактическая доля фазы  $\beta$ -Ti превосходит равновесную для крупнокристаллических материалов по фазовой диаграмме.

Микроструктуры в основном представлены равноосными зернами двух фаз. Редкие смоченные прослойки можно увидеть в образцах со средним размером зерна 1 мкм и более. Таким образом в процессе нагрева происходит распад  $\omega$ -Ti фазы на зерна  $\alpha$ -Ti и  $\beta$ -Ti фаз. Далее начинается рост равноосных зерен обеих фаз, и только при достижении размера зерна  $\approx 2$  мкм системе становится термодинамически выгодно формирование прослоек второй твердой фазы. Однако происходит формирование прослоек  $\beta$ -Ti фазы вдоль зерен  $\alpha$ -Ti фазы, что обратно крупнокристаллическому состоянию.

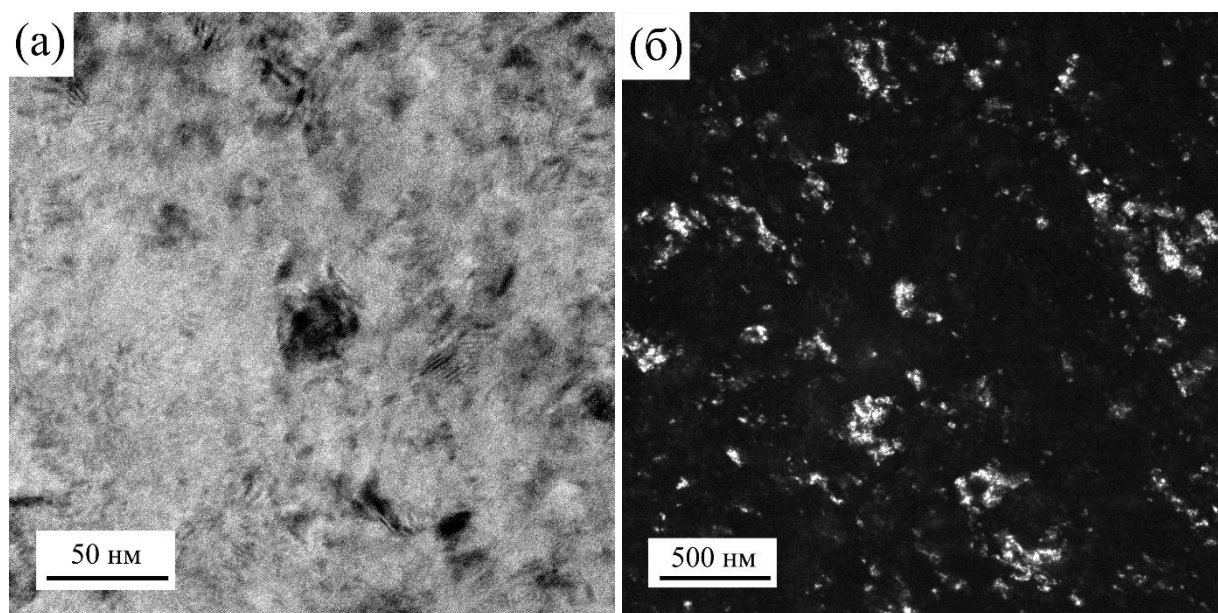


Рисунок 3.10 – ПЭМ изображения микроструктуры сплава Ti-4Fe после КВД в (а) светлопольной и (б) темнопольной съемке.

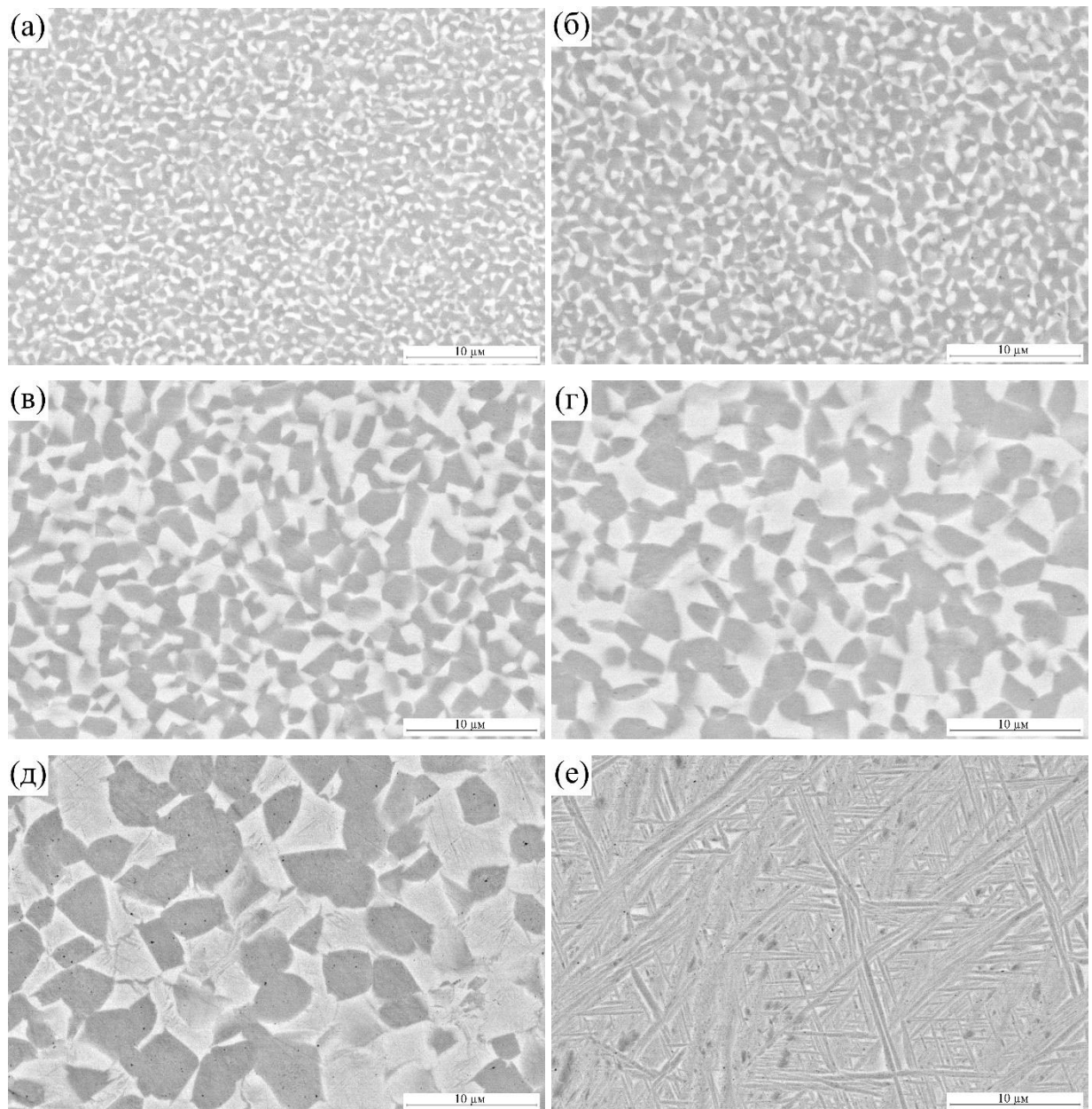


Рисунок 3.11 – Микроструктура сплава Ti-4Fe после отжигов из нанокристаллического состояния в течение часа при температурах (а) 600 °C, (б) 640 °C, (в) 680 °C, (г) 720 °C, (д) 760 °C, (е) 800 °C.



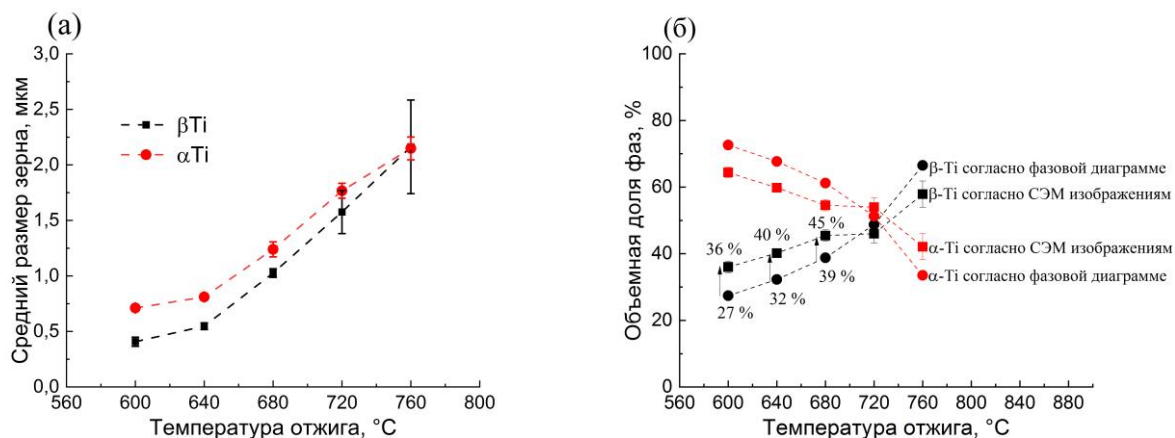


Рисунок 3.12 – (а) Средний размер зерен фаз и (б) доли фаз, теоретические в соответствии с фазовой диаграммой и рассчитанные по фотографиям микроструктур.

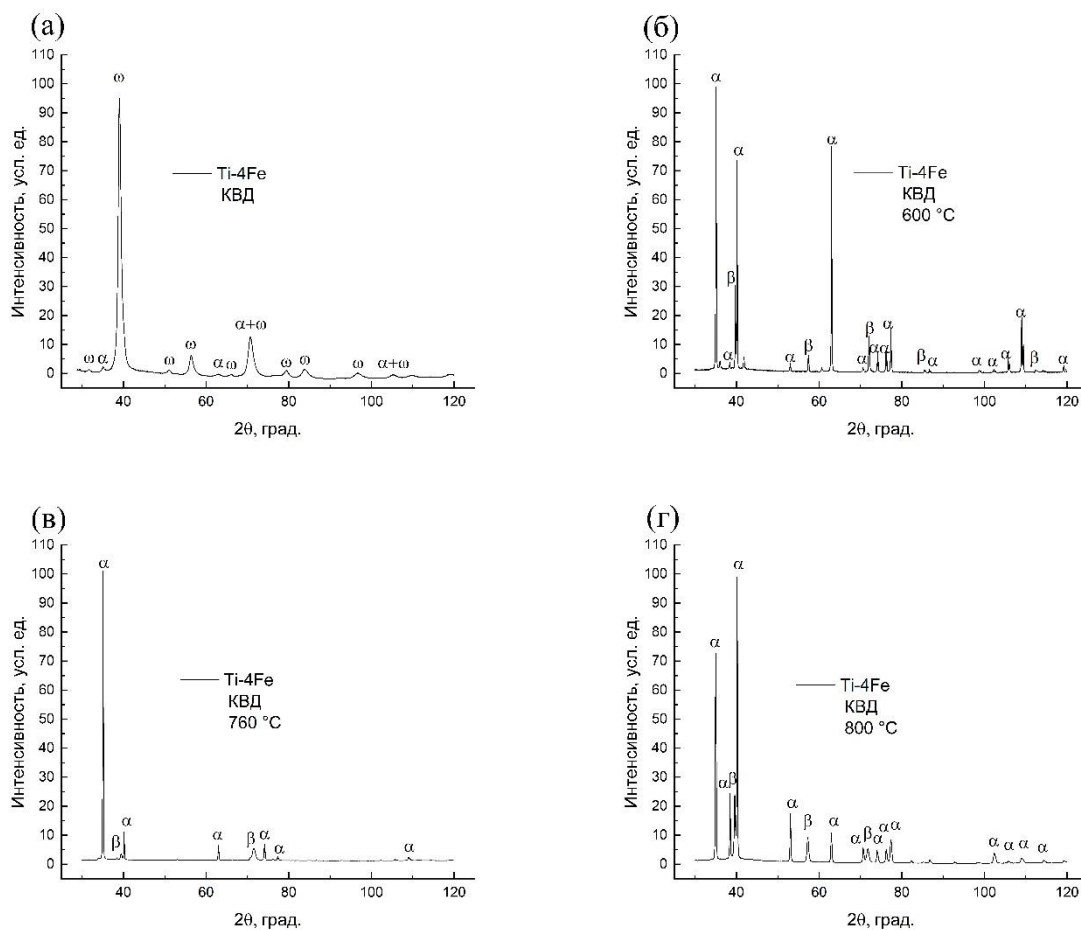


Рисунок 3.13 – Рентгеноструктурный анализ сплава Ti-4Fe (а) после КВД, (б) после КВД и последующего отжига при температуре 600  $^{\circ}\text{C}$  в течение часа, (в) 760  $^{\circ}\text{C}$  и (г) 800  $^{\circ}\text{C}$ .

Значения микротвердости увеличиваются с повышением объемной доли более твердой  $\beta$ -Ti фазы, несмотря на рост среднего размера зерна, рисунок 3.14.

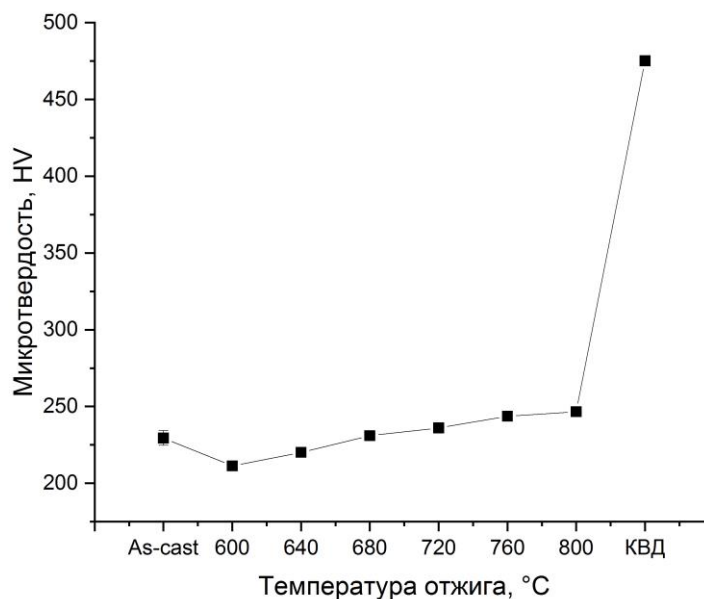


Рисунок 3.14 – Микротвердость сплава Ti-4Fe в исходном состоянии (as-cast), после отжигов при температурах 600–800 °C и после КВД.

В то же время условный предел текучести  $0,2\% \sigma_{0.2}$  значительно снижается с повышением температуры отжига с  $\approx 970$  МПа, при 600 °C, до  $\approx 630$  МПа после отжига при температуре 720 °C, рисунок 3.15а. После чего, при более высоких температурах отжига, условный предел текучести увеличивается. Значения условного предела текучести в этой ситуации зависят от двух факторов, фазового состава и среднего размера зерна. При этом средний размер зерна увеличивается при температурах отжига от 600 °C до 720 °C почти 3 раза. После отжига при 760 °C на фотографиях микроструктуры обнаруживаются участки с мартенситной структурой как на рисунке 3.16, данные элементы структуры значительно меньше полученных размеров зерен-матриц и вероятно вносят ощутимый вклад в повышение условного предела текучести, что подтверждается высоким значением этой характеристики в том же сплаве после отжига при 800 °C, вся структуры которого представлена мартенситными включениями, рисунок 3.11е.

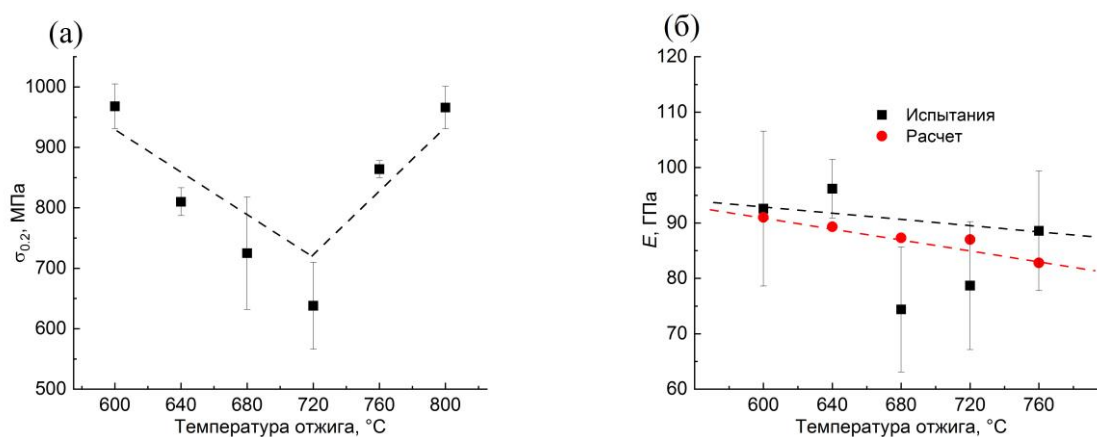


Рисунок 3.15 – Условный предел текучести 0,2 % (а) и модуль упругости  $E$  (б), измеренные методом трехточечного сплава Ti-4Fe после отжигов при 600–800 °C.

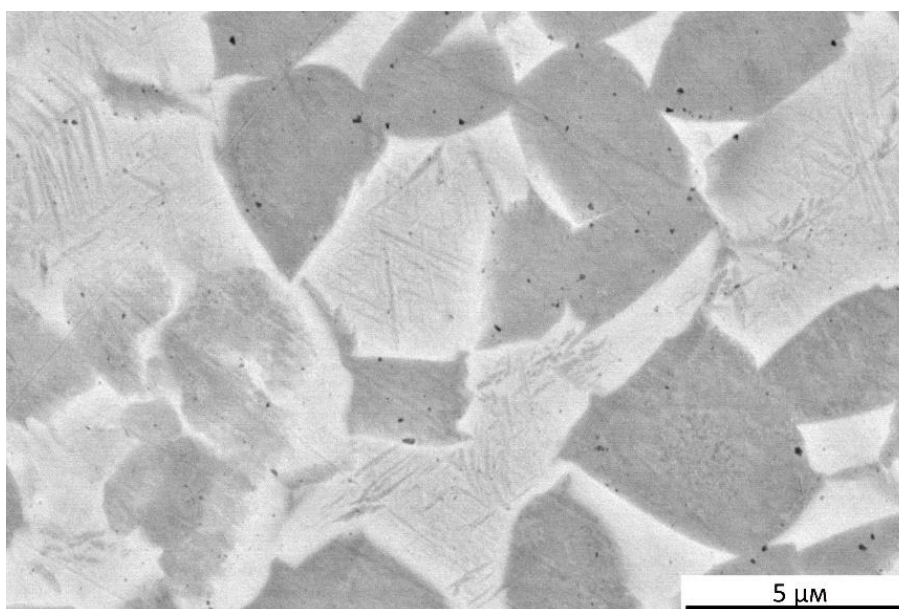


Рисунок 3.16 – Микроструктура сплава Ti-4Fe отожжённого при 760 °C с видимыми мартенситными элементами структуры.

Таким образом, в системе Ti–Fe изучено влияние размера зёрен на фазовый переход смачивания границ зёрен второй твёрдой фазой. Для этого сплав Ti–Fe был подвергнут кручению под высоким давлением с последующим коротким отжигом для образования субмикроструктурной структуры. Показано, что в таких ультрамелкозернистых образцах, в отличие от ранее изученных крупнозернистых, наоборот, вторая твёрдая фаза  $\beta$ -Ti смачивает границы зерен  $\alpha$ -Ti/ $\alpha$ -Ti.

### 3.3 Зернограничные фазовые превращения в многокомпонентных сплавах TiZrHfMoCr и TiZrHfMoCrCo [105, 106]

Ранее зернограничный фазовый переход смачивание в многокомпонентных сплавах TiZrHfMoCr и TiZrHfMoCrCo не изучался. Главной особенностью данных сплавов является совокупность сравнимых с титановыми сплавами упругих свойств и биосовместимости со значительно более высокими прочностными свойствами.

В исходном состоянии оба сплава состояли из трех фаз, которые были определены РСА, рисунок 3.17. Исследование микроструктуры с использованием микрорентгеноспектрального анализа позволило определить фазы и их компонентные составы, рисунок 3.18 и таблицы 3.1 и 3.2.

Исходный состав обоих сплавов состоял из ОЦК фазы (A2) и двух фаз Лавеса C15 (Fd3m) и C14 (P63/mmc). ОЦК фаза содержит повышенное количество «тяжелых» элементов, и поэтому это самая светлая фаза на фотографиях микроструктуры при съемке с использованием детектора обратно отражённых электронов.

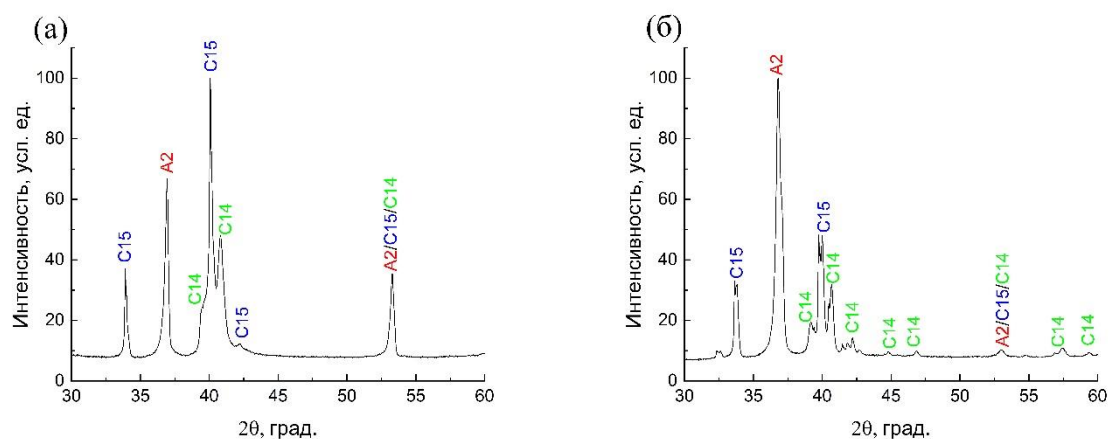


Рисунок 3.17 – Дифрактограммы сплавов (а) TiZrHfMoCr и (б) TiZrHfMoCrCo исходного состояния.

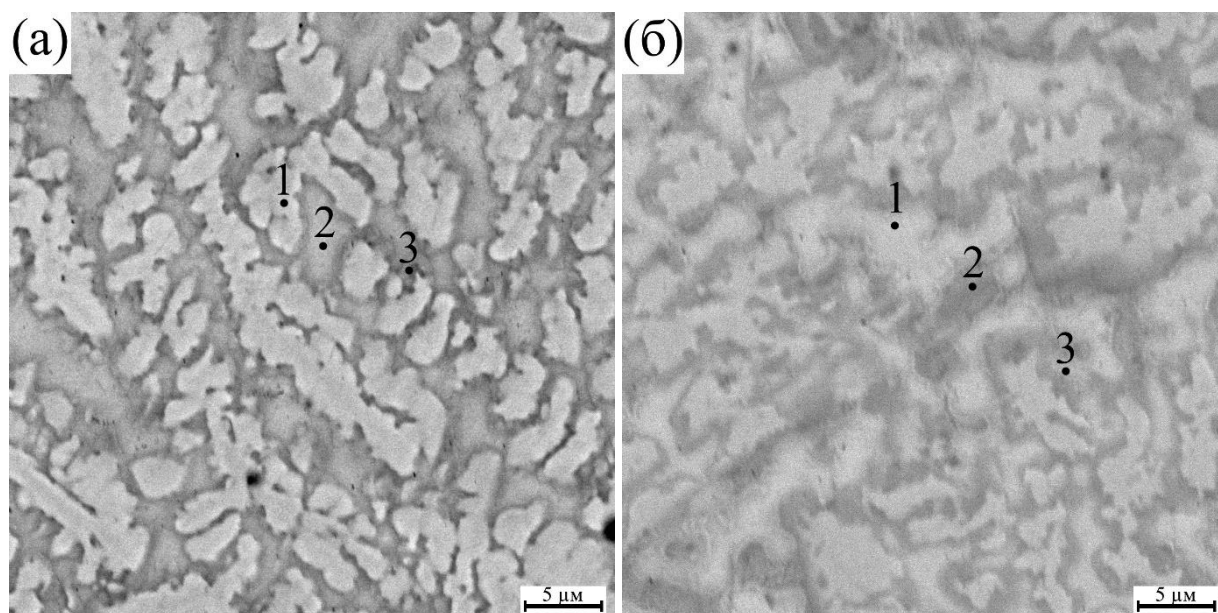


Рисунок 3.18 – Микроструктуры сплавов (а) TiZrHfMoCr и (б) TiZrHfMoCrCo исходного состояния с точками, указывающими области определения компонентного состава.

Таблица 3.1 – Компонентный состав сплава TiZrHfMoCr измеренный в различных точках, рисунок 3.17(а), в весовых процентах.

Точка	Фаза	Ti	Cr	Zr	Mo	Hf
1	(Hf)Куб(A2)	$6,3 \pm 0,1$	$12,8 \pm 0,1$	$13,0 \pm 0,2$	$29,4 \pm 0,3$	$38,5 \pm 0,3$
2	(Mo, Cr) <sub>2</sub> Zr(C15)	$12,4 \pm 1,9$	$10,3 \pm 1,1$	$24,9 \pm 1,6$	$15,1 \pm 2,1$	$38,6 \pm 0,6$
3	Cr <sub>2</sub> Zr(C14)	$14,6 \pm 0,9$	$7,9 \pm 0,9$	$28,2 \pm 1,2$	$11,1 \pm 0,9$	$39,5 \pm 0,6$
Средний состав		11,3	9,9	22,1	17,8	38,9

Таблица 3.2 – Компонентный состав сплава TiZrHfMoCrCo измеренный в различных точках, рисунок 3.17(б), в весовых процентах.

Точка	Фаза	Ti	Cr	Co	Zr	Mo	Hf
1	(Ti, Zr, Hf) куб (A2)	$13,8 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,9$	$30,0 \pm 1$	$6,5 \pm 0,9$	$47,0 \pm 0,9$
2	(Mo, Cr) <sub>2</sub> Zr (C15)	$12,2 \pm 0,5$	$5,3 \pm 0,2$	$6 \pm 1,3$	$16,2 \pm 1,7$	$19,5 \pm 1,1$	$40,9 \pm 0,9$
3	Cr <sub>2</sub> Zr(C14)	$6,6 \pm 0,1$	$5,2 \pm 0,8$	$1,3 \pm 0,1$	$11,6 \pm 0,3$	$35,7 \pm 0,3$	$39,6 \pm 0,3$
Средний состав		10,9	3,8	3,5	18,8	20,8	42,3

Для определения температур, в которых происходит зернограницный фазовый переход «смачивания», отжиги проводились при температурах 600 °C, 800 °C, 1000 °C и 1200 °C.

Микроструктуры сплава TiZrHfMoCr представлены на рисунке 3.19. После отжигов при температурах 600 °С, 800 °С и 1200 °С в сплаве TiZrHfMoCr смачивание не наблюдается. Отжиг при 600 °С не привел к изменению микроструктуры, а его микротвердость близка к литому состоянию  $605 \pm 10$  HV. После отжигов при 1200 °С в сплаве наблюдаются термические дефекты, микротвердости фаз сильно различаются, значения для твердой фазы составляют  $860 \pm 30$  HV, тогда как для мягкой равны  $260 \pm 5$  HV. Проведенный компонентный анализ в образце, отожженном при 1200 °С в точках 1, 2 и 3 (см. табл. 3.3) выявил, что в точке 3 практически не содержатся хром и молибден, и она состоит из трех компонентов: Ti, Zr, Hf. Полное смачивание ГЗ удалось обнаружить после отжига при 1000 °С в течение 336 часов, рисунок 3.19 (в) и рисунок 3.20. Средние значения микротвердости составили  $650 \pm$  HV, различий в твердости отдельных фаз выявлено не было. Рентгеноструктурный анализ показал, что после отжигов образец состоял из двух фаз: ОЦК фазы (А2) и фазы Лавеса С15. Это значит, что границы зёрен в фазе Лавеса С15 смачиваются второй твердой ОЦК фазой. При этом сформированные по границам зерен прослойки второй фазы имеют неклассический вид, располагаясь по границам крайне неравномерно, что может быть связано с особенностью многокомпонентных сплавов.



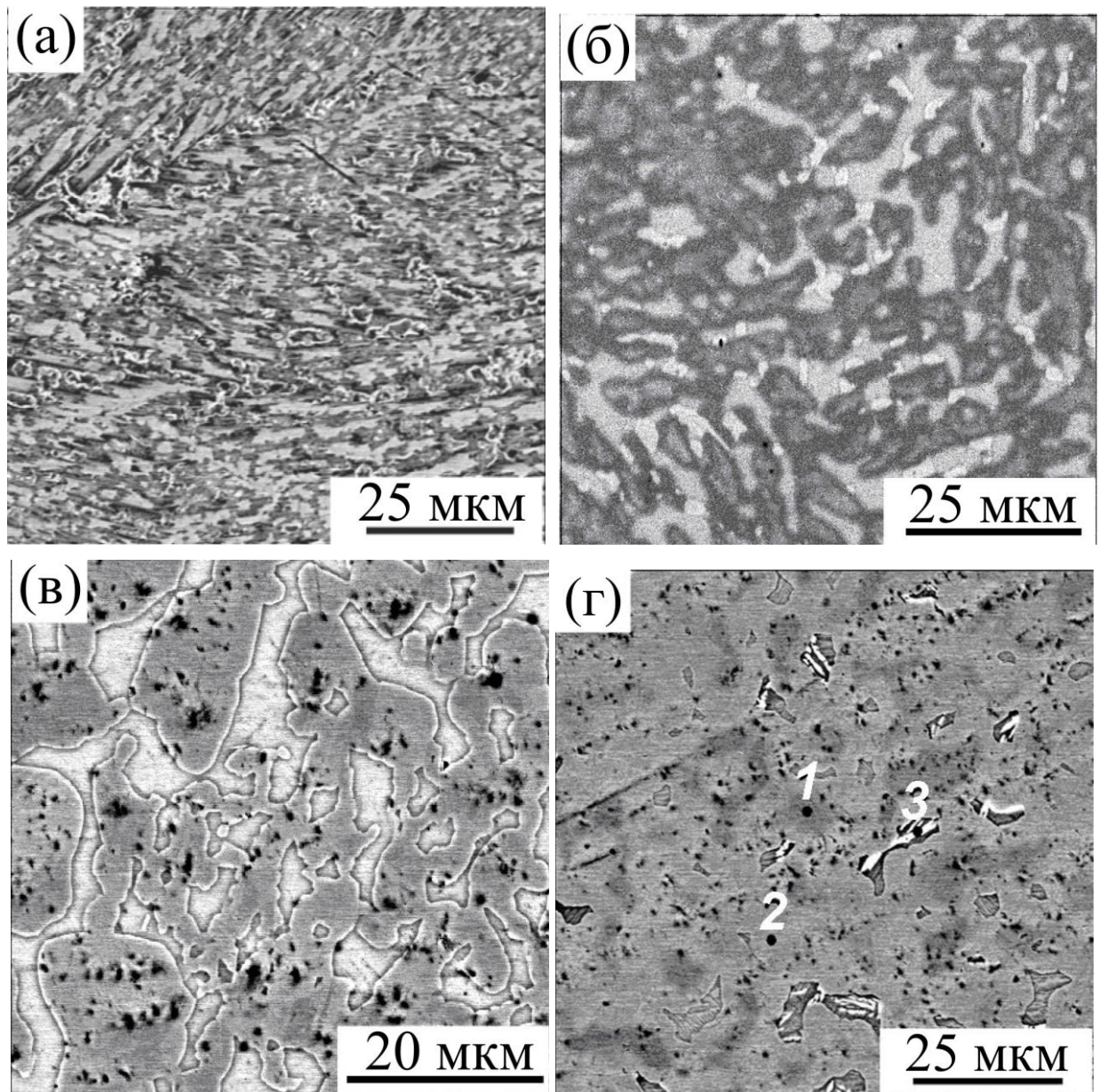


Рисунок 3.19 – Микроструктура сплава TiZrHfMoCr после отжига при температурах (а) 600 °C, (б) 800 °C, (в) 1000 °C, (г) 1200 °C в течение 336 часов.

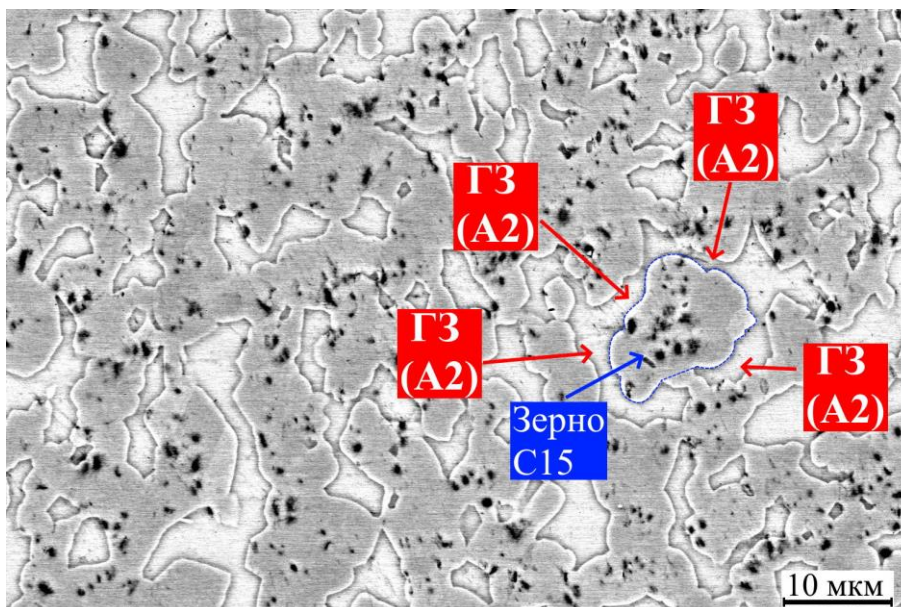


Рисунок 3.20 – Микроструктура сплава TiZrHfMoCr после отжига при температуре 1000 °C в течение 336 часов.

Таблица 3.3 – Компонентный состав сплава TiZrHfMoCr после отжига при 1200 °C измеренный в различных точках, рисунок 3.19(г), в весовых процентах.

Точка	Фаза	Ti	Cr	Zr	Mo	Hf
1	(A2)	8.18	19.15	14.16	24.73	33.78
2	(C15)	12.70	12.03	20.77	20.08	34.42
3	(B1)	18.35	1.26	37.95	5.15	37.29

На рисунке 3.21 представлены фотографии микроструктуры сплава TiZrHfMoCrCo после отжигов при температуре (а) 600 °C, (б) 800 °C, (г) 1000 °C в течение 336 часов и (в) 1000 °C в течение 24 часов. Как и в сплаве предыдущего состава после отжигов при температурах 600 °C и 800 °C, полное смачивание не наблюдается. Оно обнаружено после отжигов при 1000 °C в течение 24 часов и 336 часов. Значения микротвердости образцов, отожженных при 800 °C и 1000 °C, составили  $580 \pm 40$  HV и  $610 \pm 25$  HV, соответственно. После отжига при 1200 °C образец размягчился до  $200 \pm 5$  HV. Повышение продолжительности отжига не сказалось на доле полностью смоченных границ, но привело к утолщению прослоек на ГЗ примерно в два раза. В данном сплаве, в образцах после отжига, рентгеноструктурным анализом были определены три фазы, присутствовавшие в исходном состоянии, однако интенсивность их пиков меняется при отжиге. В частности, возрастает относительная интенсивность пиков фазы Лавеса C15 и, соответственно, интенсивность пиков A2 и C14 снижается, рисунок 3.22.



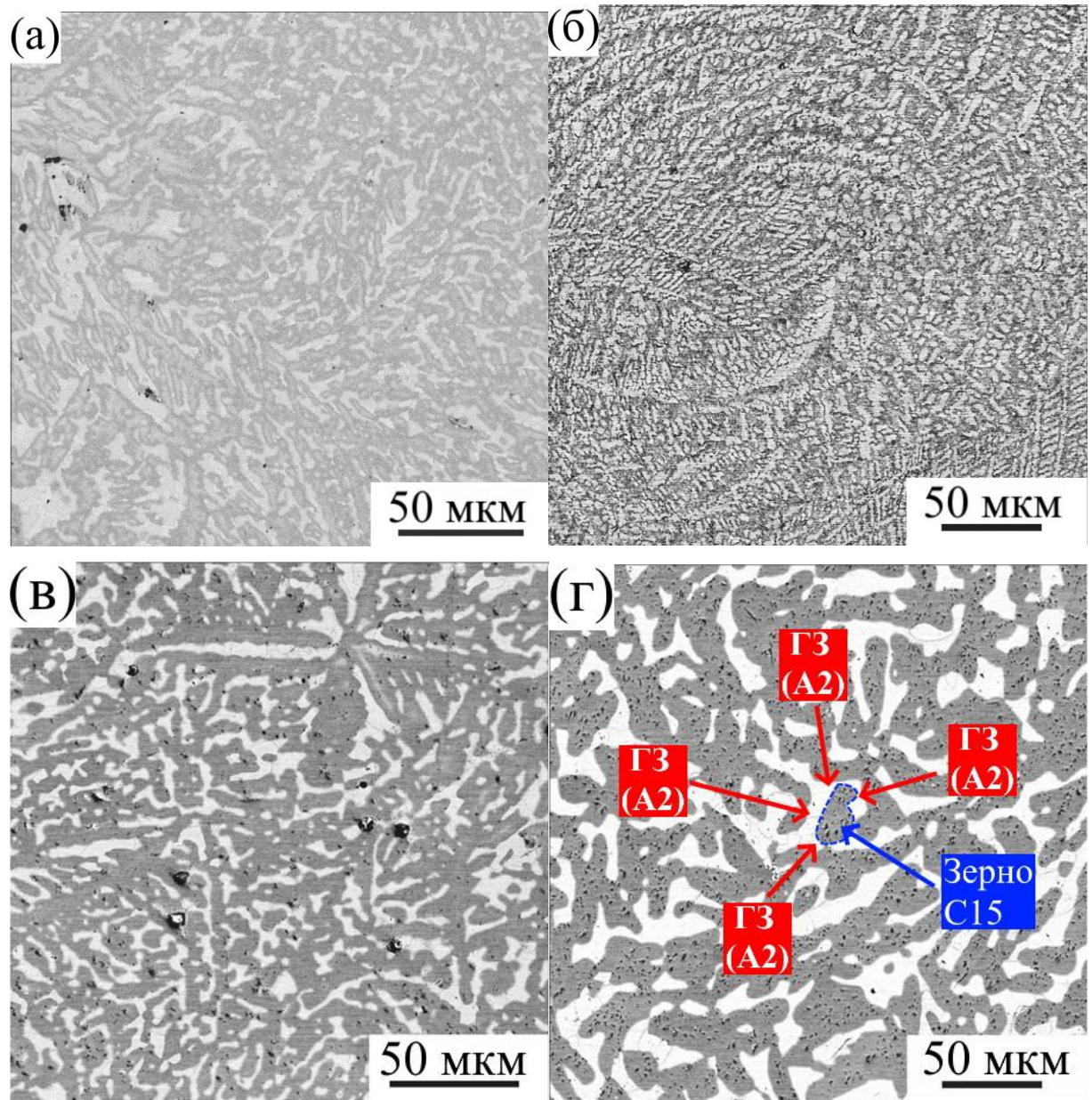


Рисунок 3.21 – Микроструктуры сплава TiZrHfMoCrCo после отжигов при температуре (а) 600, (б) 800 (336 часов) и 1000 °C в течение (в) 24 часов и (г) 336 часов.

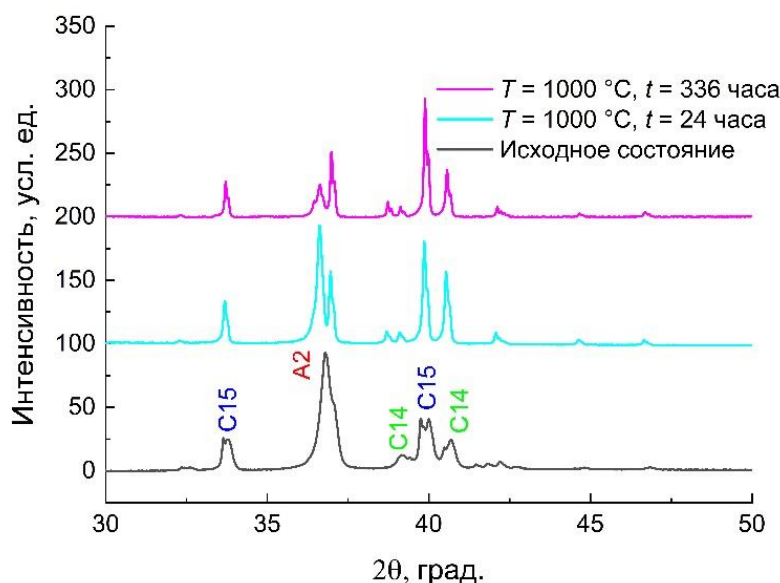


Рисунок 3.22 – Дифрактограммы образцов сплава TiZrHfMoCrCo после различных обработок.

Таким образом, впервые изучен зернограницный фазовый переход смачивания твёрдой фазой в сплавах без главного компонента (высокоэнтропийных) TiZrHfMoCr и TiZrHfMoCrCo. В них могут присутствовать ОЦК фаза (A2) и две фазы Лавеса C15 (Fd3m) и C14 (P63/mmc). Показано, что полное смачивание границ зерен в фазе Лавеса C15 прослойками ОЦК-фазы (A2) наблюдается в узком диапазоне температур вблизи 1000 °C.

### 3.4 Выводы по главе 3

1. В системе Ti–V обнаружен фазовый переход смачивания границ зёрен второй твёрдой фазой. Наличие или отсутствие непрерывных прослоек  $\alpha$ -Ti по границам  $\beta$ -Ti/ $\beta$ -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  $\beta$ -Ti смачивает границы зерен  $\alpha$ Ti/ $\alpha$ 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 °C.

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 в многокомпонентных.

## Глава 4. Влияние кручения под высоким давлением на фазовые превращения и механические свойства сплавов на основе титана

### 4.1 Система Ti–V

Исследования влияния состава сплава и микроструктуры на фазовые превращения происходящие в процессе КВД обработки, и получаемые механические свойства были сгруппированы по областям фазовой диаграммы Ti–V, представленной на рисунке 4.1.

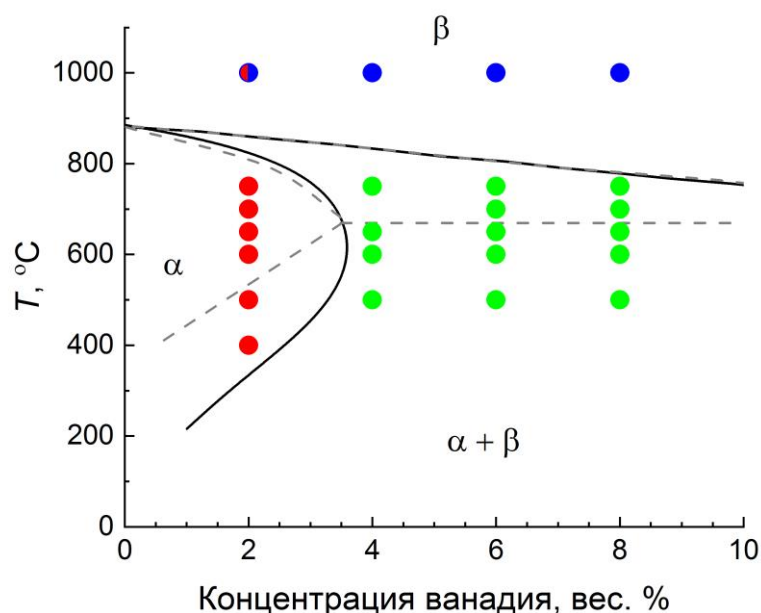


Рисунок 4.1 – Фазовая диаграмма системы Ti-V [103, 104]. Красные точки показывают область рассмотрения главы 4.1.1., синие точки главы 4.1.2, зеленые точки главы 4.1.3.

#### 4.1.1 Предварительные отжиги в $\alpha$ -Ti области фазовой диаграммы Ti–V [107]

Рассмотрим влияние предварительной микроструктуры при отжигах в однофазной  $\alpha$ -Ti области на результаты КВД обработки. В данной области был исследован сплав Ti-2V, а изменение предварительной микроструктуры варьировалось температурой отжига до КВД. В таблице 4.1 приведены фазовый состав образцов, микротвердость (HV), предел прочности ( $\sigma_{\text{пп}}$ ) и модуль упругости ( $E$ ) после КВД обработки, в зависимости от температуры предварительного отжига ( $T$ ).

Таблица 4.1 – Фазовый состав, микротвердость (HV), предел прочности ( $\sigma_{\text{пп}}$ ) и модуль упругости ( $E$ ) исследуемых образцов сплава Ti-2V после КВД обработки.

$T$ , °C + КВД	Фазовый состав	HV	$\sigma_{\text{пп}}$ , МПа	$E$ , ГПа
Без отжига	$\alpha$ , $\omega$	$470 \pm 5$		

400	$\alpha, \omega$	$335 \pm 5$		
500	$\alpha, \omega$	$390 \pm 5$	$2200 \pm 100$	$191 \pm 2$
600	$\alpha, \omega$	$455 \pm 5$	$2330 \pm 50$	$169 \pm 1$
650	$\alpha, \omega$	$420 \pm 5$	$1430 \pm 270$	$86 \pm 15$
700	$\alpha, \omega$	$430 \pm 5$	$1520 \pm 150$	$90 \pm 17$
750	$\alpha, \beta, \omega$	$435 \pm 5$	$2370 \pm 30$	$168 \pm 2$

На рисунке 4.2 приведены дифрактограммы образцов после КВД, предварительно отожжённых в  $\alpha$ -Ti области фазовой диаграммы Ti-V, с указанием к каким фазам относятся пики. Во всех образцах основной фазой является метастабильная при атмосферном давлении фаза  $\omega$ -Ti. Второй фазой, присутствующей во всех образцах, является стабильная  $\alpha$ -Ti фаза. При проведении анализа полученных дифрактограмм с помощью программы PowderCell, без учета присутствия фазы  $\beta$ -Ti, в образце, предварительно отожжённом при 750 °C, не получалось добиться удовлетворительного фактора сходимости расчетного построения и фактического  $\chi^2$ , который для удовлетворительных результатов должен находиться в диапазоне  $1 < \chi^2 < 1,5$ . И лишь с учетом присутствия в структуре фазы  $\beta$ -Ti удалось достичь  $1 < \chi^2 < 1,5$ .

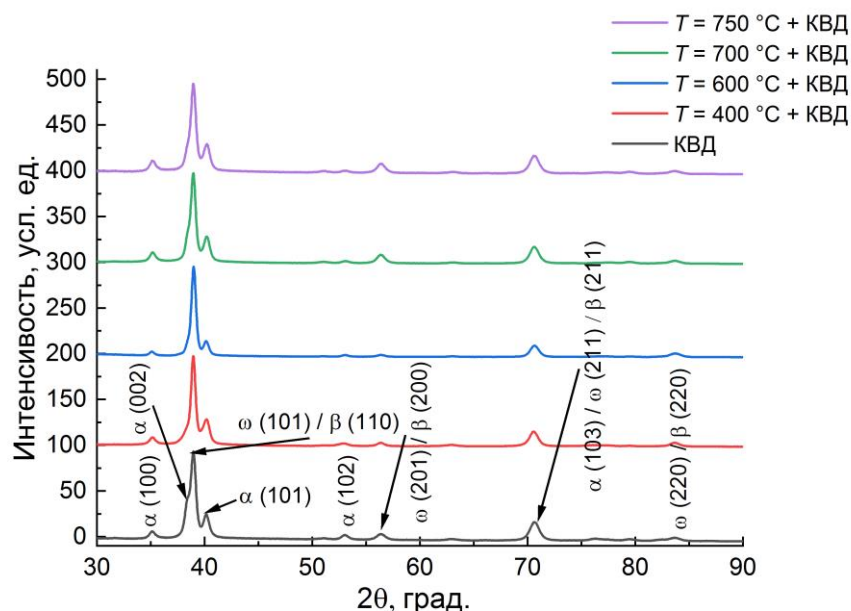


Рисунок 4.2 – Дифрактограммы образцов сплава Ti-2V после предварительного отжига (ПТО) при температуре  $T + \text{КВД}$ .

Эта сложность обусловлена наложением пиков различных фаз при определенных значениях углов. Наложение происходит из-за близости пиков, их смещением, вызванным растворением второго компонента, сильным уширением пиков из-за высоких внутренних

напряжений и наноразмерных областей когерентного рассеивания. Более того, при определенных концентрациях растворенного ванадия в фазе  $\beta$ -Ti происходит смещение пиков фазы  $\beta$ -Ti таким образом, что они полностью накладываются на пики фазы  $\omega$ -Ti. К примеру, самый интенсивный пик фазы  $\omega$ -Ti находится при  $2\theta$ , равном  $39,13^\circ$ , а для фазы  $\beta$ -Ti при  $2\theta$ , равном  $38,48^\circ$ . Второй по интенсивности пик фазы  $\omega$ -Ti находится при  $2\theta$ , равном  $70,89^\circ$ , и имеет относительную интенсивность 16 % по отношению к самому интенсивному пику, тогда как для фазы  $\beta$ -Ti второй по интенсивности пик находится при  $2\theta$ , равном  $69,6^\circ$ , и имеет относительную интенсивность 17 %. Для подтверждения рассмотрим и третьи по интенсивности пики,  $2\theta = 56,52^\circ$ , град. с относительной интенсивностью 13 % у фазы  $\omega$ -Ti и  $2\theta = 55,54^\circ$  с относительной интенсивностью 12 % у фазы  $\beta$ -Ti. Таким образом близко сходятся и относительные интенсивности пиков, а если учитывать еще и текстуру, которая присутствует после ИПД деформации, то разделение фаз  $\beta$ -Ti и  $\omega$ -Ti становится практически невозможным. Имеется близость и у ряда остальных менее интенсивных пиков этих фаз. Однако у фазы  $\omega$ -Ti при  $2\theta$ , равном  $31,7^\circ$  имеется пик с относительной интенсивностью  $\approx 4\%$ , который не имеет аналога у фазы  $\beta$ -Ti. Наконец, принятые в программном анализе методы расчетов следует считать достаточно точными, и в данной работе эти расчеты принимаются за верные.

Таким образом, образец Ti-2V, предварительно отожжённый при температуре  $750^\circ\text{C}$ , содержит три фазы после КВД, и является единственным трехфазным в рассматриваемой области диаграммы. Микроструктуры образцов после предварительной термообработки (ПТО) при  $700^\circ\text{C}$  и  $750^\circ\text{C}$  имеют пересыщенные ванадием области, располагающиеся вдоль пластин с пониженным содержанием ванадия, рисунок 4.3. Предварительные отжиги данных образцов производились в однофазной области, тем не менее, эти пересыщенные ванадием области могут быть объяснены только образованием в процессе отжигов фазы  $\beta$ -Ti. Это подтверждается измеренными значениями микротвердости образцов ПТО в данной области, рисунок 4.4. Результаты измерений микротвердости показывают, что образцы ПТО  $700^\circ\text{C}$  и  $750^\circ\text{C}$  имеют значения выше, чем у  $\alpha$ -сплавов титана ( $160\text{ HV} \pm 16\text{ HV}$ ), а значит содержат в себе некоторое количество фазы  $\beta$ -Ti. Причем образец, предварительно отожжённый при  $750^\circ\text{C}$ , имеет значения микротвердости на 20 % выше, чем образец, предварительно отожжённый при  $700^\circ\text{C}$ , что говорит о еще большей доле фазы  $\beta$ -Ti. Таким образом, мы выявили принципиальное различие микроструктур образцов ПТО  $700^\circ\text{C}$  и  $750^\circ\text{C}$  по сравнению с остальными, однако РСА анализ выявил, что в процессе КВД фаза  $\beta$ -Ti образовалась только в образце ПТО  $750^\circ\text{C}$ . В микроструктурах образцов ПТО  $700^\circ\text{C}$  и  $750^\circ\text{C}$  должно быть два различия. Первое это объем фазы  $\beta$ -Ti. Второе это энергия внутренних напряжений и концентрации дефектов. Поскольку образец ПТО  $750^\circ\text{C}$  закаливался от более высокой температуры, то образующиеся в нем внутренние напряжения должны быть выше, так же, как и концентрация дефектов. Дальнейшие



обсуждения причин образования в процессе КВД фазы  $\beta$ -Ti будут приведены ниже, в пунктах 4.1.2 и 4.1.3.

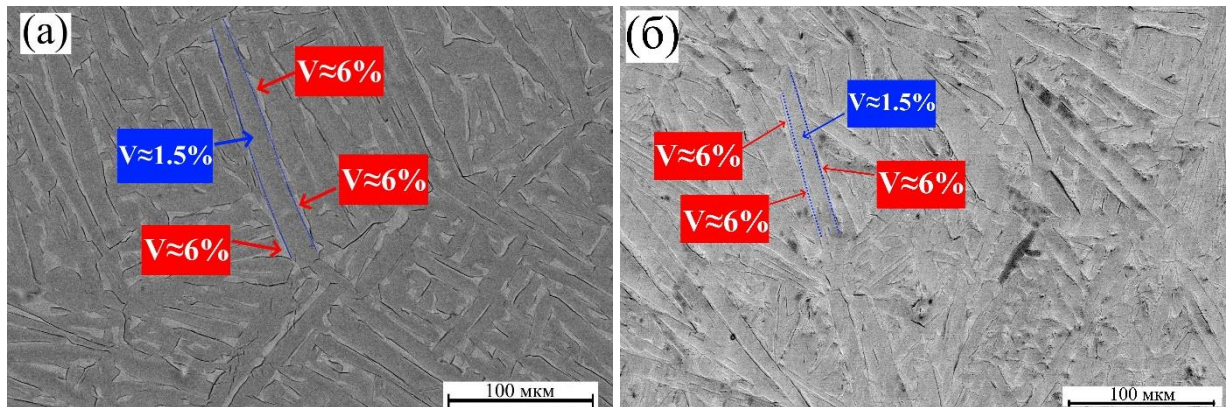


Рисунок 4.3 – Микроструктуры образцов после отжига при (а) 700 °С и (б) 750 °С.

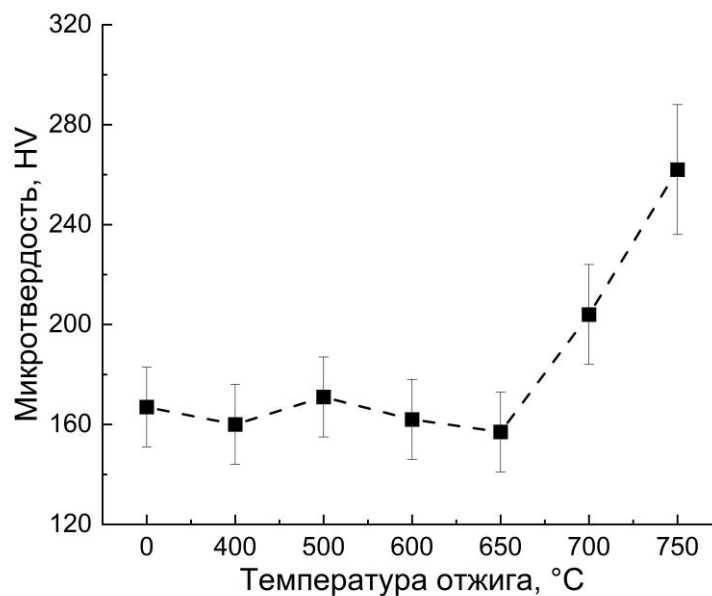


Рисунок 4.4 – Микротвердость образцов после отжигов при различных температурах.

В третьем столбце таблицы 4.1 приводятся значения микротвердости, с относительно низкой погрешностью. Данные погрешности представляют собой среднюю ошибку среднего значения всех измеренных отпечатков индентора. На самом деле при измерениях микротвердости методом Виккерса принято считать, что минимальная погрешность измерений равняется 10 %. Таким образом, если вычислить среднее значение микротвердости всех образцов и учесть данную погрешность, то получится  $420 \pm 42$  HV, и тогда можно считать близким диапазон значений  $378 \text{ HV} < 420 \text{ HV} < 462 \text{ HV}$ . В таком случае выпадающими становятся значения микротвердости обработанных методом КВД литых образцов и образцов ПТО 400 °С. На рисунке 4.5 представлены фотографии микроструктур этих образцов до КВД. Оба образца химически однородны. Выше было сделано предположение о влиянии на результаты КВД

обработки внутренних напряжений и концентрации дефектов. И действительно, данные образцы должны характеризоваться максимальной разницей совокупных энергий внутренних напряжений и концентраций дефектов. Образец после изготовления закаливали в воду от температуры расплава, а образец ПТО 400 °С имел температуру и время отжига достаточные, чтобы процессами релаксации снять все оставшиеся после закалки из расплава внутренние напряжения, а так как известно, что концентрация равновесных дефектов имеет обратную зависимость от температуры отжига, то значит, что у образца, обработанного КВД из исходного состояния, концентрация дефектов должна быть максимальной, а в образце ПТО 400 °С минимальной.

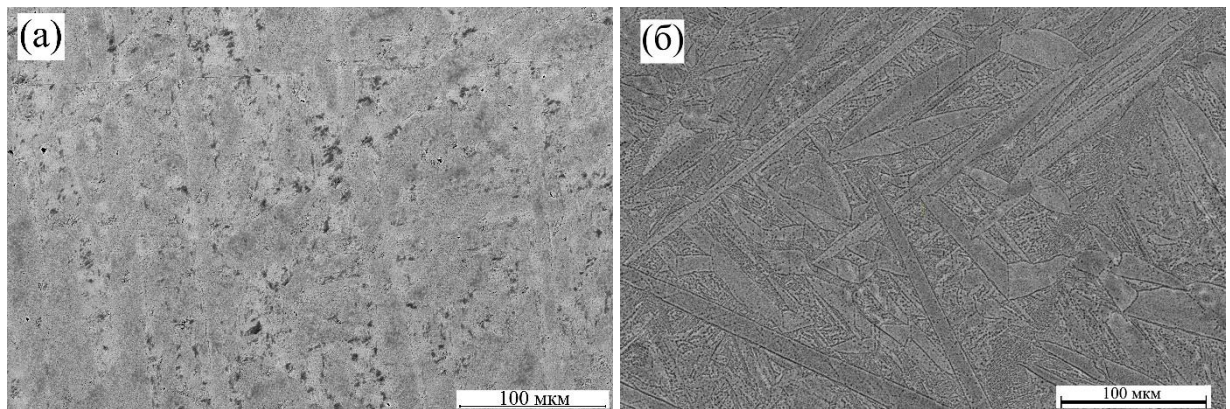


Рисунок 4.5 – Микроструктуры образцов (а) КВД и (б)  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C} + \text{КВД}$ .

Качественную оценку плотности дислокаций и микроискажений можно сделать, основываясь на характеристиках пиков рентгенограмм. На рисунке 4.6 представлены пики плоскости (002) для образцов в различном состоянии. Оранжевая линия соответствует эталонному положению данного пика фаза  $\alpha\text{-Ti}$ . Видно, что после отжига при температуре 400 °С его положение совпадает с эталонным, однако имеется сильное уширение. При этом у исходного (as-cast) образца положение пика несколько смещено вправо, а его интегральная ширина  $B$  даже больше, чем после отжига при температуре 400 °С. Расчеты плотности дислокаций от ОКР показывают, что плотность дислокаций исходного образца примерно на 15 % выше. В тоже время интегральная ширина образцов после отжигов при температурах 700 °С и 1000 °С становится значительно меньше, однако их смещение усиливается, особенно в образце с температурой предварительного отжига 1000 °С, в котором разница  $2\theta$  с эталоном составляет примерно  $0,15^{\circ}$ . Ввиду того, что количество растворенного ванадия в фазе  $\alpha\text{-Ti}$  в данных образцах одинаковое и смещение межплоскостных расстояний за счет растворенного ванадия должно быть одинаковым, то дополнительные смещения, могут указывать на мартенситную структуру, которая имеет искаженную решетку фаза  $\alpha\text{-Ti}$ . Ее существование гарантирует высокие внутренние напряжения в структуре, и указывают на сильно неравновесное состояние. Таким образом влияние оказывают

не только плотности дислокаций за счет ОКР и микроискажений, но и изменения межплоскостных расстояний, вызванные искажениями структуры фазы.

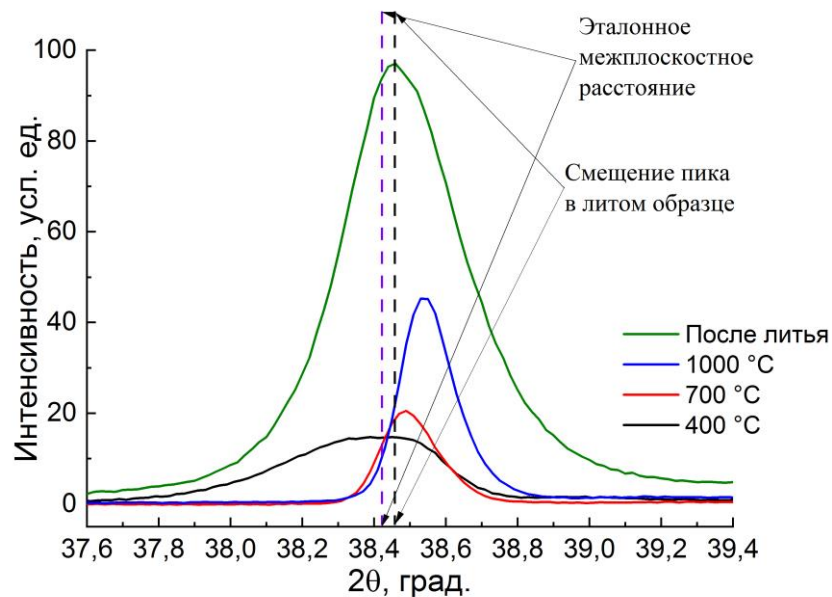


Рисунок 4.6 – Изображение пика плоскости (002) для образцов Ti-2V с различной обработкой.

Графики зависимости крутящего момента от угла поворота в процессе КВД сплава Ti-2V, показывают, что выход на насыщение происходит при различных значениях крутящего момента, причем эта разница сохраняется вплоть до снятия напряжений (рис. 4.7). Это еще раз доказывает влияние предварительной микроструктуры и предположения о влиянии различных факторов микроструктуры, к примеру внутренних напряжений и концентрации дефектов на процесс и результат КВД обработки. На данном графике приводится сплав Ti-2 ПТО 1000 °C, который отжигался в  $\beta$ -области фазовой диаграммы. Его микроструктурное состояние должно быть близко к микроструктурному состоянию образца после изготовления, но с несколько меньшими внутренними напряжениями и концентрацией дефектов.

Измеренные значения твердости двумя методами данных образцов после КВД обработки вдоль диаметра показали сильную неоднородность свойств образца ПТО 400 °C рисунок 4.8(а) и образца ПТО 500 °C рисунок 4.8(б). В центральной части образца значения твердости минимальны и увеличиваются при удалении от центра к краям. Эти два образца имели минимальные значения крутящего момента при выходе на пластическую деформацию, рисунок 4.7 синяя и зеленая линии. Это означает, что данные образцы подвергались меньшим напряжениям при деформации, что привело в случае образца с минимальным значением крутящего момента к полному отсутствию деформации в центре, а в случае образца ПТО 500 °C к недостаточной деформации для получения радиальной однородности.



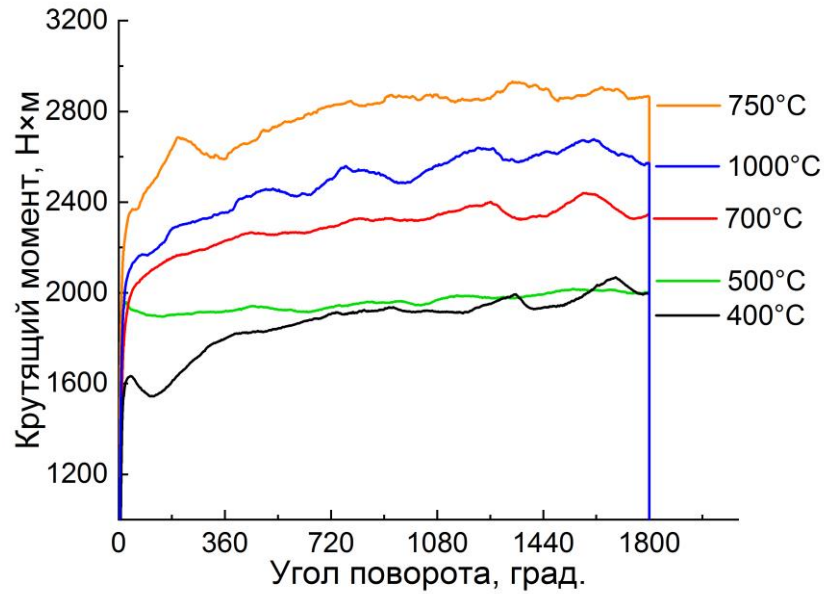


Рисунок 4.7 – Зависимость крутящего момента от угла поворота плунжера в процессе КВД обработки сплава Ti-2V.

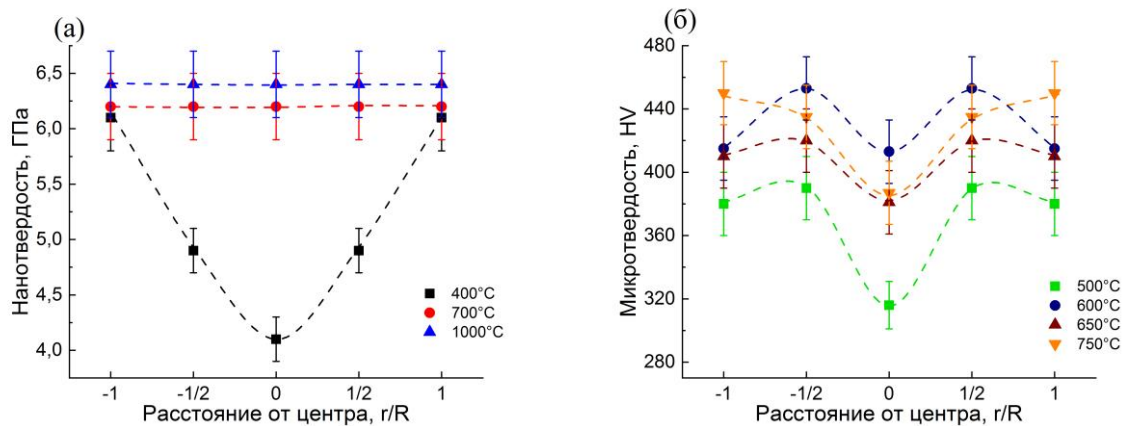


Рисунок 4.8 – Зависимости значений твердости (а) методом наноиндентирования и (б) методом микроиндентирования вдоль диаметра образцов сплава Ti-2V после КВД обработки с различной температурой предварительного отжига.

Неравномерная яркость зерен на темнопольных фотографиях микроструктур образцов, рисунок 4.9, говорит о сильных агломератах – по-разному развернутых зернах. Кольца на ряде электронограмм образца ПТО 400 °С + КВД прерываются, имеются несплошные кольца, в отличие от колец на электронограммах образцов ПТО 700 °С + КВД и 1000 °С + КВД, рисунок 4.10. Такой вид электронограмм указывает на малое количество зерен и (или) высокую текстуру в исследуемой области. Больше половины зерен образца ПТО 1000 °С + КВД имеют размеры до 50 нм, и практически все остальные зерна имеют размеры до 100 нм, рисунок 4.11. В образце ПТО 700 °С + КВД доля зерен с размерами до 50 нм составляют около 25 %, еще около 60 %

имеют размеры до 100 нм, размеры остальных зерен достигают 300 нм. В образце ПТО 400 °С + КВД меньше 50 % зерен имеют размеры до 100 нм, и достигают 400 нм.

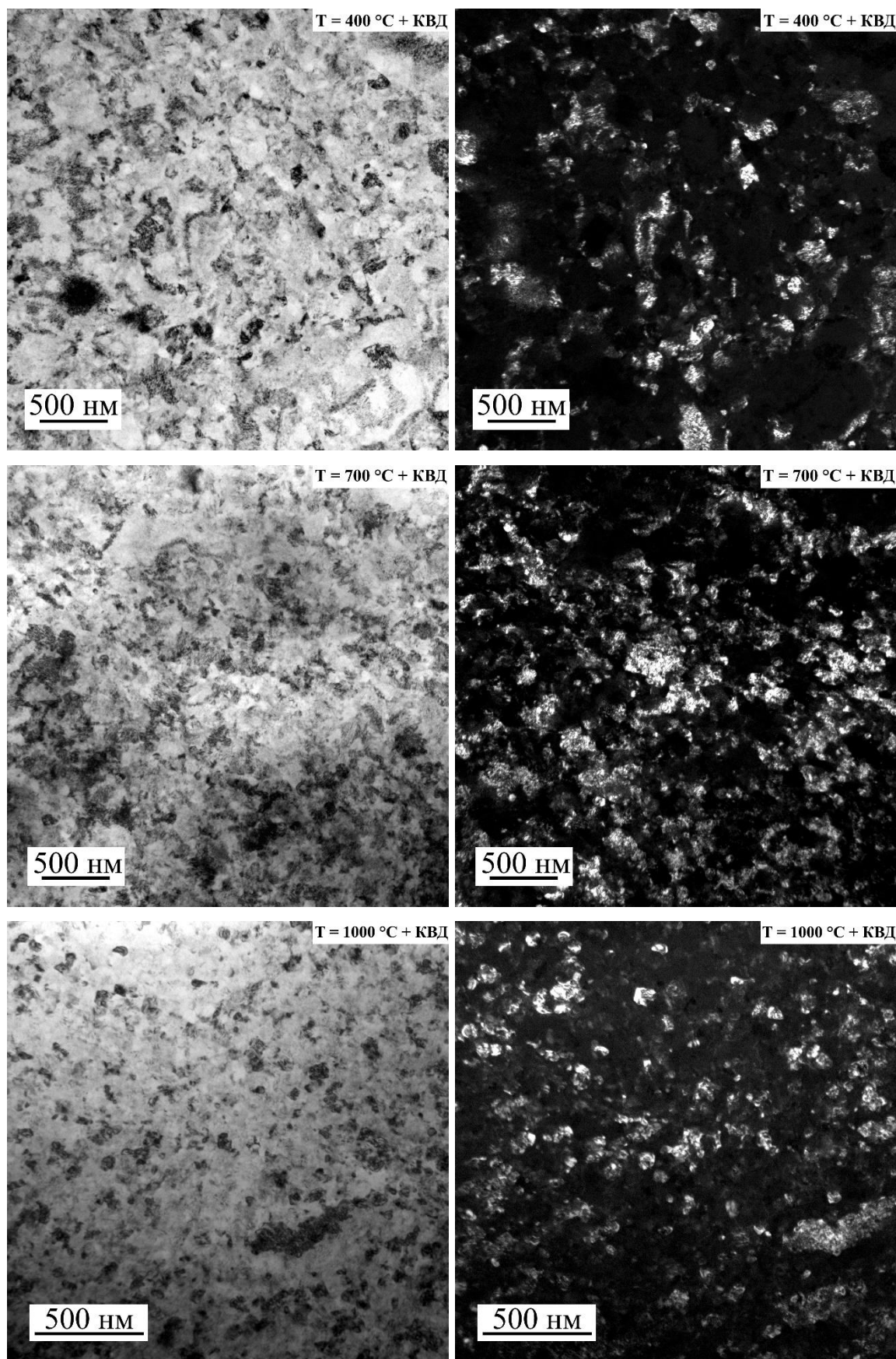


Рисунок 4.9 – Микроструктуры образцов ПТО + КВД в светлопольном и темнопольном виде.

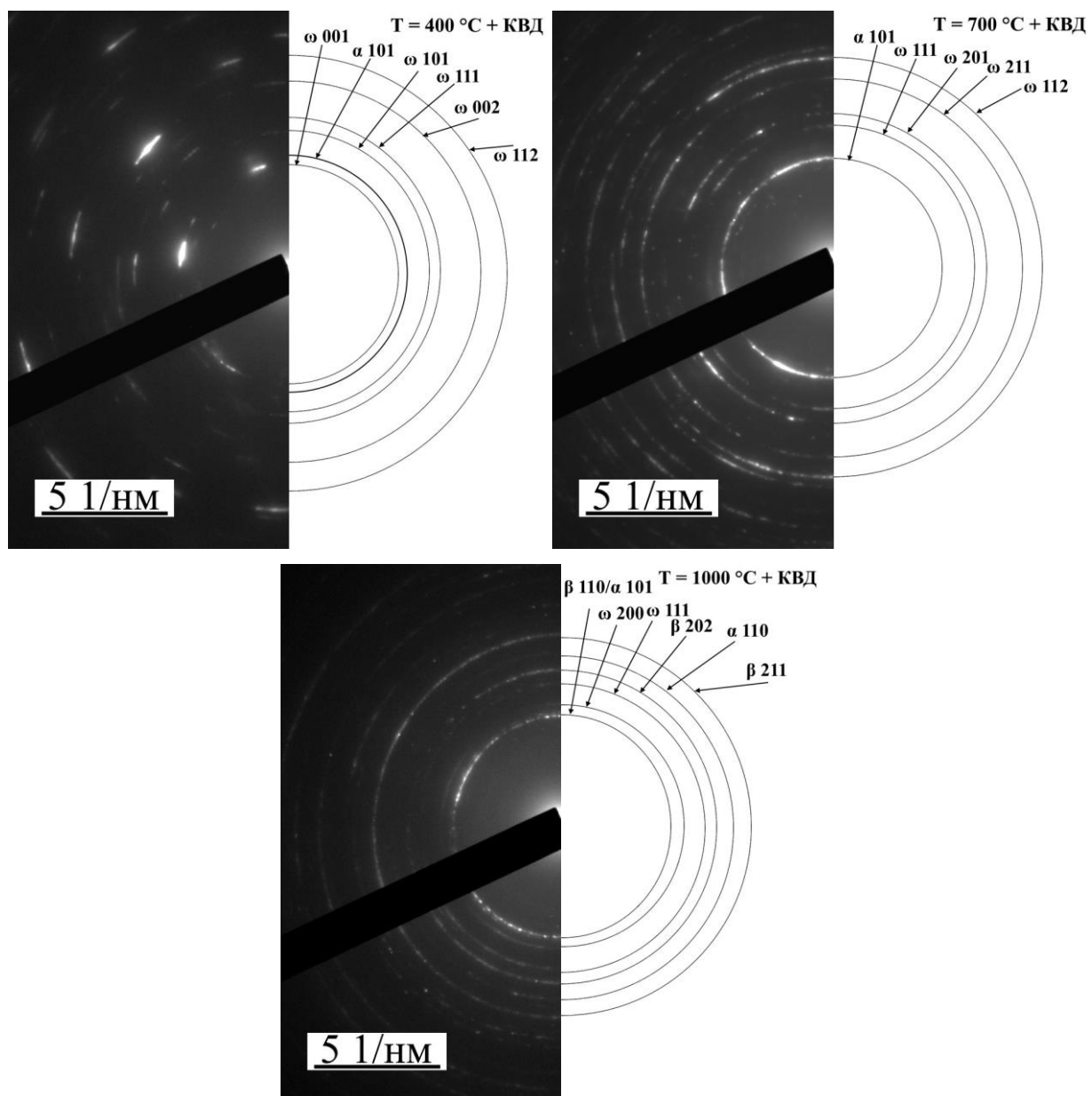


Рисунок 4.10 – Электронограммы образцов ПТО + КВД.

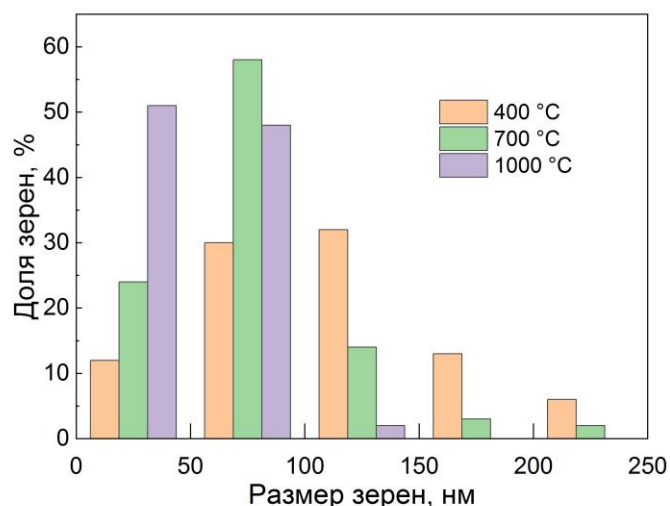


Рисунок 4.11 – Гистограммы распределения размеров зерен образцов ПТО + КВД, рассчитанных по ПЭМ изображениям.

Таким образом ПТО, а следовательно, и микроструктура сплава Ti-2V оказала значительное влияние на средний размер зерен, получаемый в процессе КВД обработки при одинаковых параметрах кручения. Исходное упрочнение оказало положительное воздействие на измельчение микроструктуры и приведение материала к состоянию однородности.

Механические свойства у измеренных образцов в рамках погрешности равны между собой. Из-за особенностей проведения испытаний, вызванных малыми размерами образцов, получаемые прочностные значения свойств не вполне корректно сравнивать со значениями, полученными методами растяжения (ГОСТ 1497-84) или трехточечного изгиба (ГОСТ 25.604–82). Однако допустимо сравнивать полученные данным методом значения между собой. В результате, при сравнении упругих свойств в состоянии ПТО, но до КВД видно, что они близки к литературным, измеренным по ГОСТам (в данной области фазовой диаграммы были измерены образцы ПТО 500 °C и 750 °C). После КВД упругие свойства исследуемых материалов становятся значительно выше  $\approx 180$  ГПа. Упругие свойства измеренных образцов данным методом сопоставимы с упругими свойствами из литературных данных, с отклонением до 10 %. Известно, что модуль упругости поликристаллического материала можно рассчитать по формуле  $E = \alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 + \dots + \alpha_n v_n$ , где  $E$  – модуль упругости,  $\alpha_i$  – модуль упругости  $i$ -фазы,  $v_i$  – доля  $i$ -фазы в поликристалле. Основной фазой в образцах после КВД является фаза  $\omega$ -Ti, и, получается, что именно она приводит к таким высоким для титановых сплавов значениям упругих свойств.

#### 4.1.2 Отжиги сплавов в $\beta$ -Ti области фазовой диаграммы Ti–V [108]

При закалке в воде титана и его сплавов из фазы  $\beta$ -Ti происходят мартенситные превращения, часть фазы  $\beta$ -Ti может сохраниться в метастабильном состоянии при комнатной температуре, в зависимости от состава сплава. По данным Мюррея [4] максимальная растворимость ванадия в фазе  $\alpha'$ -Ti 5 ат. %, что означает возможность образования в сплавах Ti-6V и Ti-8V орторомбической фазы  $\alpha''$ -Ti, однако имеются и данные об возможности образования орторомбической фазы  $\alpha''$ -Ti только с 9 ат. % ванадия и выше. Распределение ванадия по образцу после закалки должно быть однородным. Таким образом варьирование ванадия в составе от 2 вес. % до 8 вес. % не должно оказывать существенного влияния на фазовый состав закаленных сплавов. Основным влиянием должно быть равномерное повышение доли растворенного  $\beta$ -стабилизатора во всех микроструктурных элементах.

Таблица 4.2 – Фазовый состав, микротвердость, измеренные методом трехточечного изгиба предел прочности ( $\sigma_{\text{пп}}$ ) и модуль упругости ( $E_{\text{изг}}$ ), измеренные методом наноиндентирования твердость ( $H_{\text{IT}}$ ) и модуль упругости ( $E_{\text{IT}}$ ), предварительно отожженных в  $\beta$ Ti области при 1000 °C сплавов Ti–V, после КВД обработки.

Сплав	Фазовый состав	HV	$\sigma_{\text{В}}$ , МПа	$E_{\text{изг}}$ , ГПа	$H_{\text{IT}}$ , ГПа	$E_{\text{IT}}$ , ГПа
Ti-2V	$\alpha$ , $\beta$ , $\omega$	$450 \pm 5$	$3140 \pm 70$	$205 \pm 10$	$6,4 \pm 0,2$	$145 \pm 5$
Ti-4V	$\alpha$ , $\beta$ , $\omega$	$455 \pm 5$	$2780 \pm 40$	$185 \pm 10$	$6,3 \pm 0,3$	$135 \pm 5$
Ti-6V	$\alpha$ , $\beta$ , $\omega$	$450 \pm 5$	$2780 \pm 130$	$185 \pm 10$	$6,2 \pm 0,2$	$135 \pm 5$
Ti-8V	$\alpha$ , $\beta$ , $\omega$	$440 \pm 5$	$2440 \pm 70$	$165 \pm 15$	$6,2 \pm 0,2$	$130 \pm 5$

Фазовый состав всех сплавов ПТО + КВД характеризуется тремя фазами:  $\alpha$ -Ti,  $\beta$ -Ti и  $\omega$ -Ti. В пункте 4.1.1 было выдвинуто предположение, о необходимости сочетания двух условий для формирования трехфазной структуры в процессе КВД обработки в сплаве Ti-2V. Первое 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. Так как данные образцы перед КВД обработкой были закалены от высокой температуры, то второе условие должно выполняться. Тогда рассмотрим микроструктуры данных образцов до КВД на наличие пересыщенных вторым компонентом областей, рисунок 4.12.



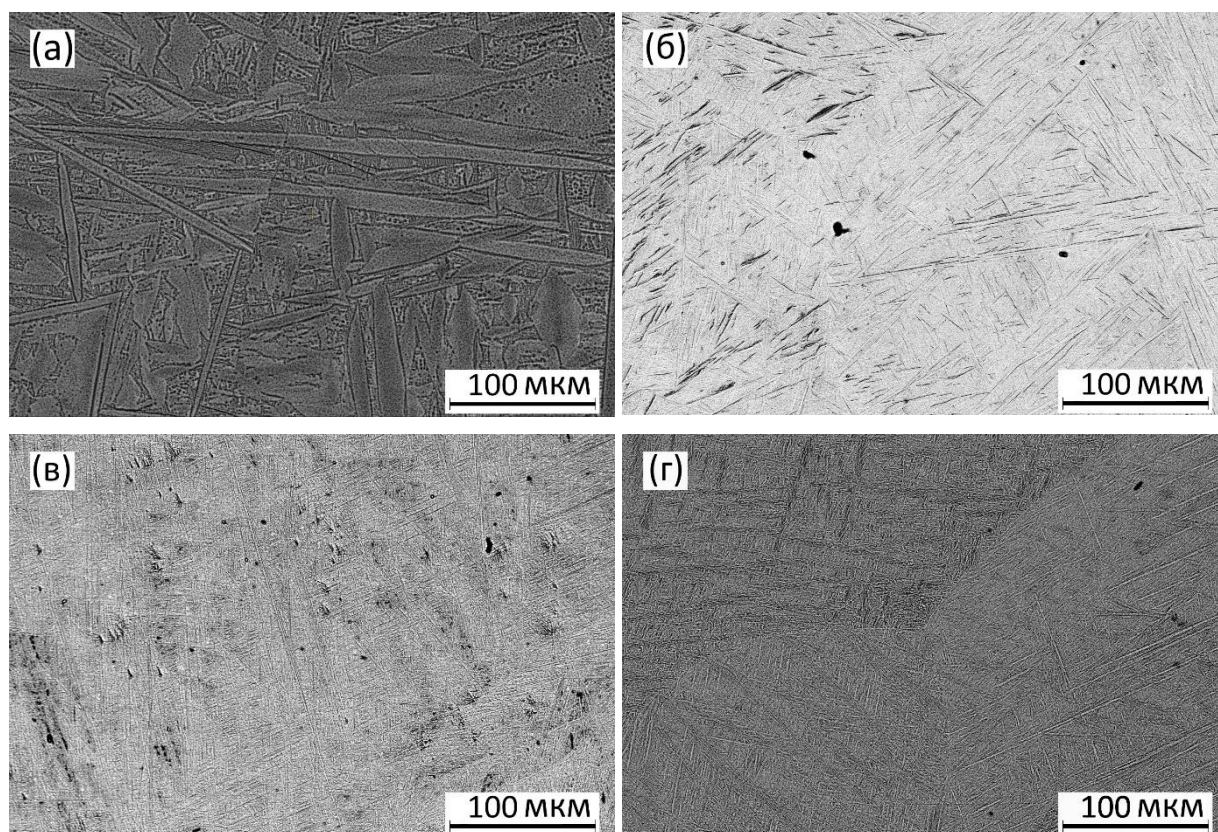


Рисунок 4.12 – Микроструктуры сплавов после отжигов при температуре 1000 °С (а) Ti-2V, (б) Ti-4V, (в) Ti-6V и (г) Ti-8V.

Микроструктуры всех сплавов являются мартенситными, причем у сплава Ti-2V микроструктура пластинчатого (двойникового) мартенсита, а у остальных сплавов мартенсит реечный (дислокационный), по аналогии с типами мартенсита в сталях. Областей, пересыщенных вторым компонентом нет. Это означает, что компонентная неоднородность вероятно все-таки образовалась в процессе закалки, когда возникали мартенситные иглы, в процессе образования которых некоторая часть ванадия могла продиффундировать на границы. Как результат, неоднородность компонентного состава выражена слабо.

Однако РСА выявил наличие фазы  $\beta$ -Ti в образцах после КВД. С повышением в составе доли второго компонента повышается доля метастабильной фазы  $\beta$ -Ti после закалки. Подтверждением этого может служить небольшое, смещение вправо суммарного и наиболее интенсивного пика трех фаз с повышением доли второго компонента в сплаве, представлено на рисунке 4.13. Области, пересыщенные ванадием, представляют собой центры, способствующие образованию фазы  $\beta$ -Ti в процессе КВД.

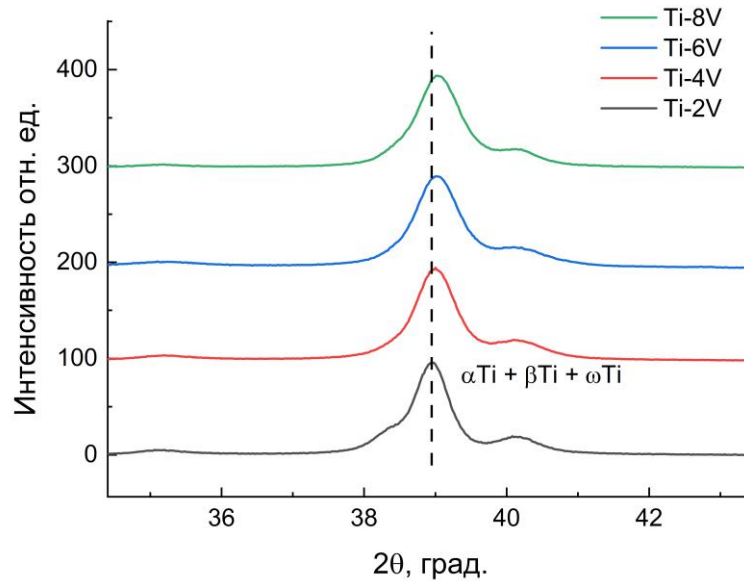


Рисунок 4.13 – Дифрактограммы образцов ПТО + КВД.

Микротвердость и твердость, рассчитанная методом Оливера-Фарра, сплавов после КВД обработки, не зависят от доли второго компонента. В тоже время КВД обработка привела к повышению микротвердости по сравнению с отожжённым состоянием в 3 раза в сплаве Ti-2V, со 160 HV до 450 HV и в 1,5 раза в сплаве Ti-8V, с 300 HV до 450 HV. В сплавах Ti-4V и Ti-6V микротвердость повысилась примерно в 2 раза.

Предел прочности, а также модуль упругости, измеренные двумя методами, уменьшаются с повышением доли второго компонента в сплаве, рисунок 4.14. Наблюдается прямая корреляционная зависимость объемных долей фаз с пределом прочности и модулем упругости. Имеется линейное уменьшение объемной доли  $\omega$ -Ti фазы в составе с ростом объемной доли  $\beta$ -Ti фазы, примерно на 9 % за каждые 2 вес. % ванадия, что хорошо дополняется литературными данными [18], рисунок 4.15, 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, рисунок 4.14, или примерно на 13 ГПа за изменение на каждые 9 объемных процента фаз.

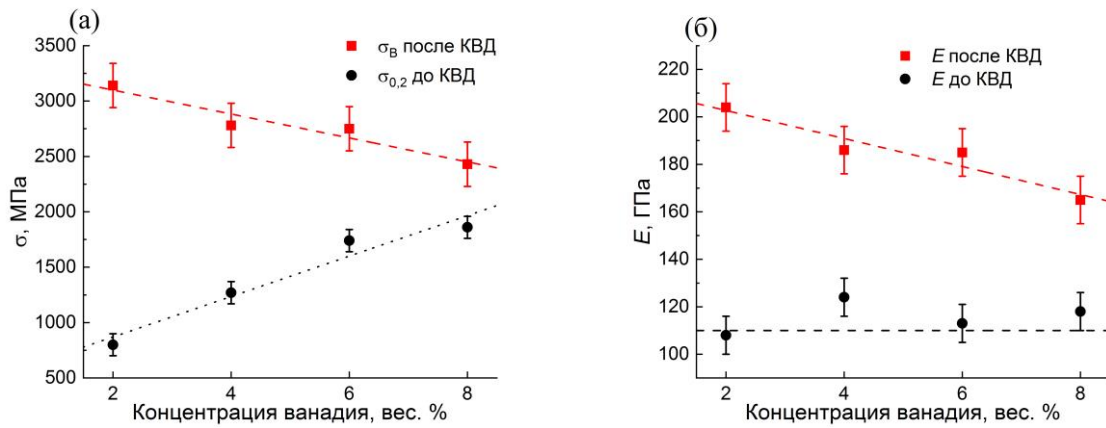


Рисунок 4.14 – Графики зависимости (а) предела прочности образцов после КВД и условного предела текучести образцов до КВД и (б) модуля упругости образцов до и после КВД.

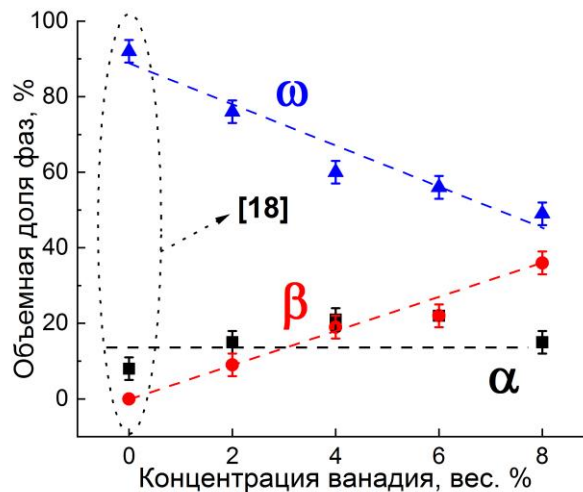
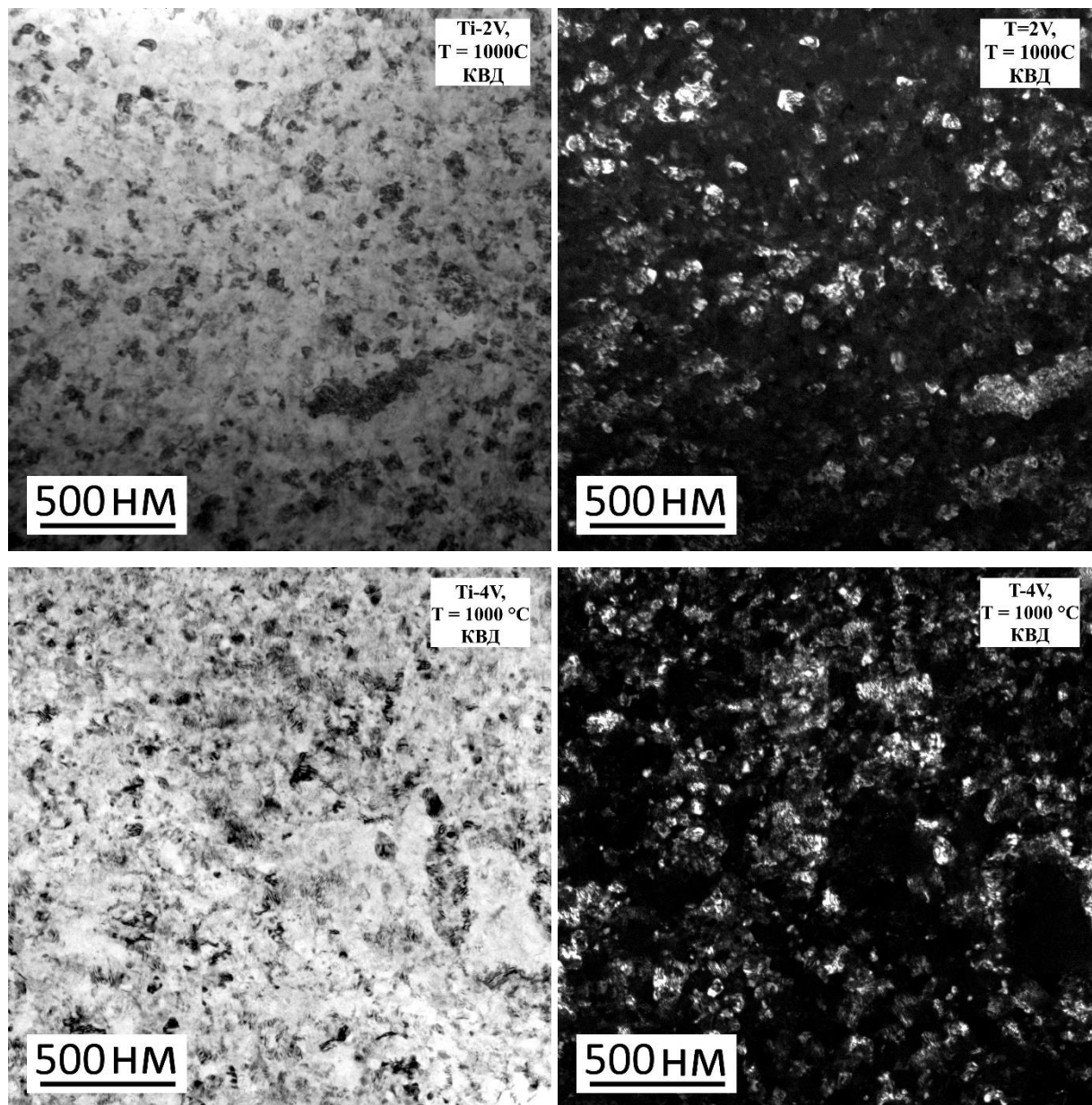


Рисунок 4.15 – Доли фаз в зависимости от доли второго компонента в сплаве в образцах ПТО + КВД (Данные по фазовому составу при 0 концентрации ванадия взяты из [18]).

Еще один фактор, который необходимо учитывать, это средний размер зерен в исследуемых образцах. Анализ микроструктуры был проведен с помощью ПЭМ, полученные фотографии микроструктуры представлены на рисунке 4.16 и электронограммы представлены на рисунке 4.17. Неоднородная яркость зерен на темнопольных изображениях говорит о сильных внутренних напряжениях. На электронограммах приводятся не все пики соответствующих колец, а только близкие по значениям межплоскостных расстояний, причем, так как параметры решетки фазы  $\beta$ -Ti более зависимы от доли второго компонента, то ее межплоскостные расстояния могут отклоняться от стандартных значений на большие значения, по сравнению с пиками  $\alpha$ Ti и  $\omega$ Ti колец. На пик фазы  $\omega$ -Ti (101) может накладываться пик фазы  $\beta$ -Ti (110), и на другие, например также  $\omega$ Ti (201) соответствует  $\beta$ Ti (200) и так далее. На темнопольных изображениях были рассчитаны средние размеры зерен, рисунок 4.17. 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 4.18. При повышении доли второго компонента с Ti-4V до Ti-6V происходит увеличение среднего размера зерна с  $52 \pm 3$  нм до  $67 \pm 4$  нм, или примерно на 15 %. Данное небольшое увеличение среднего размера вероятно компенсировало небольшое для механических свойств уменьшение фазы  $\omega$ -Tiс 60 % до 56 %. В сплаве Ti-8V средний размер зерна оказался наибольшим  $92 \pm 5$  нм.



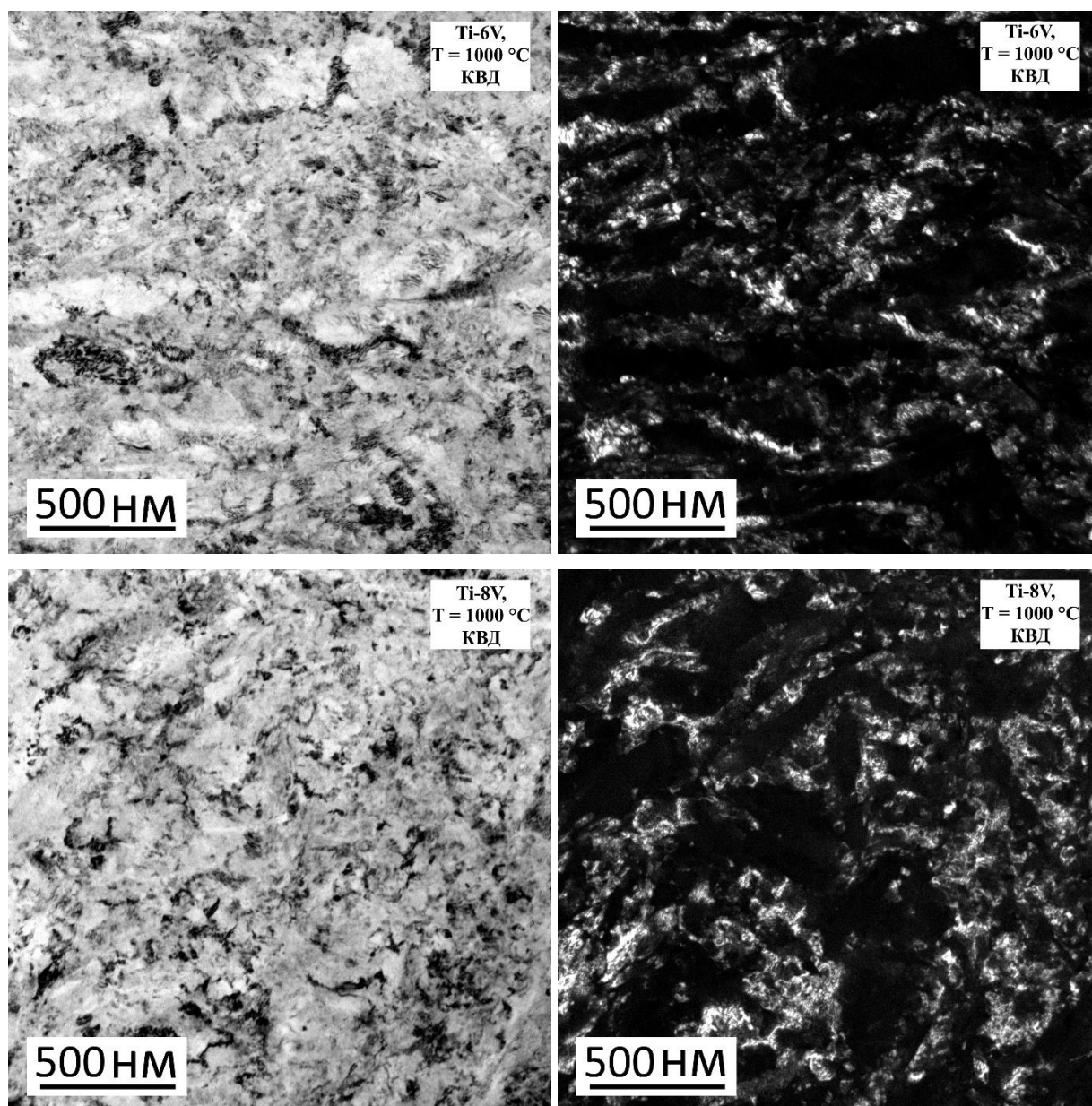


Рисунок 4.16 – Микроструктуры сплавов ПТО + КВД в светлопольном и темнопольном виде.

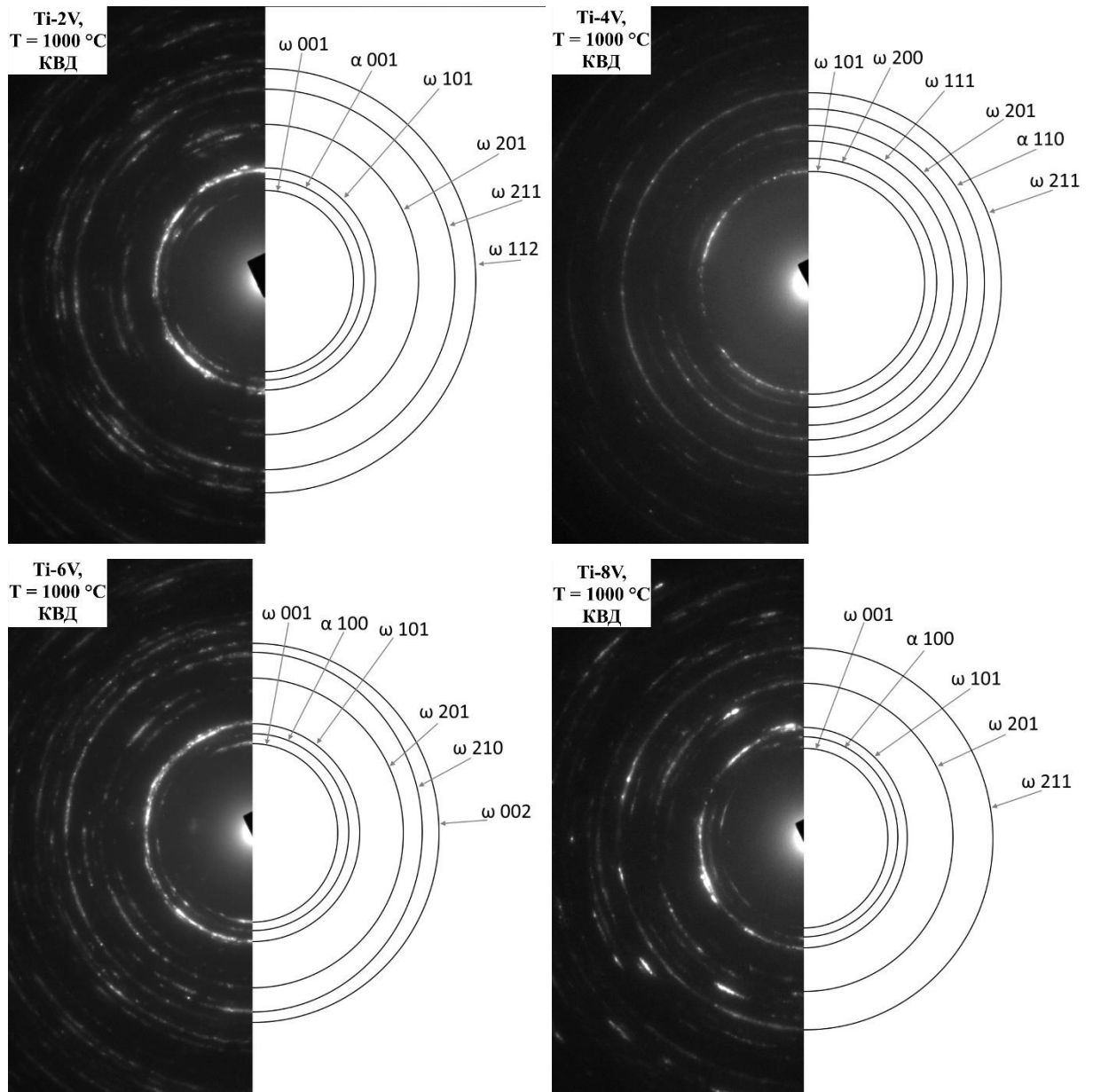


Рисунок 4.17 – Электронограммы сплавов ПТО + КВД.

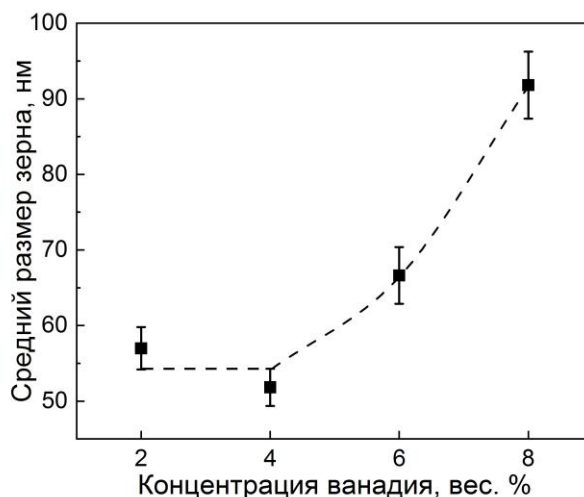


Рисунок 4.18 – Средний размер зерен сплавов ПТО + КВД.

#### 4.1.3 Отжиги сплавов в $\alpha + \beta$ области фазовой диаграммы Ti–V

В процессе отжига в  $\alpha$ -Ti +  $\beta$ -Ti области формируется двухфазная структура с высокой растворимостью ванадия в фазе  $\beta$ -Ti (до 100 %) и очень малой в фазе  $\alpha$ -Ti (до 3.5 %). Однако при доле ванадия до 12 вес. % большая часть фазы  $\beta$ -Ti переходит в мартенситное  $\alpha'$ -Ti состояние или в  $\alpha''$ -Ti при содержании ванадия 8–12 вес. % в процессе закалки. В результате после закалки микроструктура исследуемых сплавов Ti–V представлена тремя фазами – фаза  $\alpha$ -Ti с низкой растворимостью ванадия, фаза  $\alpha'$ -Ti, пересыщенная ванадием до 5 вес. %, и фаза  $\beta$ -Ti с самым высоким содержанием ванадия в компонентном составе. В данной исследуемой области оба параметра – компонентный состав и температура предварительного отжига определяют доли фаз и их химический состав, температура отжига также определяет равновесность состояния, ее повышение приводит к повышению внутренних напряжений и концентрации дефектов в закаленных образцах.

Таблица 4.3 – Фазовый состав, микротвердость (HV), предел прочности ( $\sigma_{\text{пп}}$ ) и модуль упругости ( $E$ ) предварительно отожжённых в  $\alpha$ Ti +  $\beta$ Ti области сплавов Ti-V, после КВД обработки с различной температурой предварительного отжига ( $T$ ).

$T$ , °C	Сплав	Фазовый состав	HV	$\sigma_{\text{пп}}$ , МПа	$E$ , ГПа
500	Ti-4V	$\alpha$ , $\omega$	$380 \pm 10$	$2110 \pm 70$	$175 \pm 10$
	Ti-6V	$\alpha$ , $\omega$	$400 \pm 5$	$2040 \pm 40$	$165 \pm 10$
	Ti-8V	$\alpha$ , $\omega$	$425 \pm 5$	$1970 \pm 40$	$155 \pm 5$
	Ti-4V	$\alpha$ , $\omega$	$410 \pm 5$	$2400 \pm 40$	$170 \pm 10$

600	Ti-6V	$\alpha, \omega$	$400 \pm 5$	$2000 \pm 60$	$135 \pm 5$
	Ti-8V	$\alpha, \omega$	$405 \pm 5$	$1420 \pm 110$	$75 \pm 10$
	Ti-4V	$\alpha, \omega$	$380 \pm 10$	$1640 \pm 20$	$100 \pm 5$
650	Ti-6V	$\alpha, \omega$	$365 \pm 10$	$1680 \pm 110$	$110 \pm 10$
	Ti-8V	$\alpha, \omega$	$375 \pm 15$	$1680 \pm 150$	$90 \pm 15$
	Ti-4V	-	-	-	-
700	Ti-6V	$\alpha, \omega$	$375 \pm 5$	$1630 \pm 110$	$95 \pm 10$
	Ti-8V	$\alpha, \omega$	$425 \pm 10$	$1630 \pm 20$	$90 \pm 5$
	Ti-4V	$\alpha, \beta, \omega$	$435 \pm 5$	$2300 \pm 20$	$160 \pm 5$
750	Ti-6V	$\alpha, \beta, \omega$	$440 \pm 5$	$2140 \pm 170$	$170 \pm 10$
	Ti-8V	$\alpha, \beta, \omega$	$445 \pm 5$	$2140 \pm 30$	$170 \pm 10$

В сплавах ПТО при 750 °С программным анализом дифрактограмм так же, как и в сплаве Ti-2V ПТО, было выявлено наличие метастабильной фазы  $\beta$ -Ti после КВД обработки. Расшифровкой дифрактограмм также была определена фаза  $\beta$ -Ti в образце сплава Ti-8V ПТО 500 °С + КВД, однако её количество составило менее 2 %, что может являться погрешностью расчета, составляющего  $\pm 3$  %.

В результатах наблюдается зависимость получаемой в процессе КВД объемной доли  $\omega$ -Ti от температуры предварительного отжига, рисунок 4.19. Наибольшая доля приходится на образцы ПТО 600 °С, 650 °С и 700 °С. В образцах ПТО 500 °С имеется радиальная неоднородность, вероятно вызванная недостаточным упрочнением, по аналогии с тем, что мы наблюдали в сплаве Ti-2V ПТО 400 °С и 500 °С. При этом объемная доля метастабильной  $\omega$ -Ti фазы в образцах с температурой отжига до КВД 500 °С растет с повышением концентрации второго компонента, что логично, так как рост концентрации ванадия приводит к упрочнению материала. А в образцах с отжигом до КВД 750 °С рентгеноструктурный анализ определил наличие фазы  $\beta$ -Ti, причем доля этой фазы после КВД растет с концентрацией ванадия. Можно предположить, само образование данной фазы в метастабильном состоянии вызвано высокой сдвиговой деформацией, а рост образовавшейся объемной доли вызван ростом количества пересыщенных вторым компонентом областей.

Объемные фазовые превращения сказываются на результатах испытаний на трехточечный изгиб. Рост объемной доли  $\omega$ -Ti фазы в образце сопровождается снижением пластичности разрушения, при квазипластичном (многоэтапном) характере самого разрушения, что продемонстрировано на образцах с отжигом до КВД при 500 °С, рисунок 4.20. В то же время, в образцах с отжигом до КВД при 750 °С, рисунок 4.21, наблюдается обратная картинка

зависимости пластичности разрушения от концентрации второго компонента. Это соответствует определенной фазовой зависимости от состава сплава, так как в этих образцах доля  $\omega$ -Ti фазы падает с ростом концентрации ванадия.

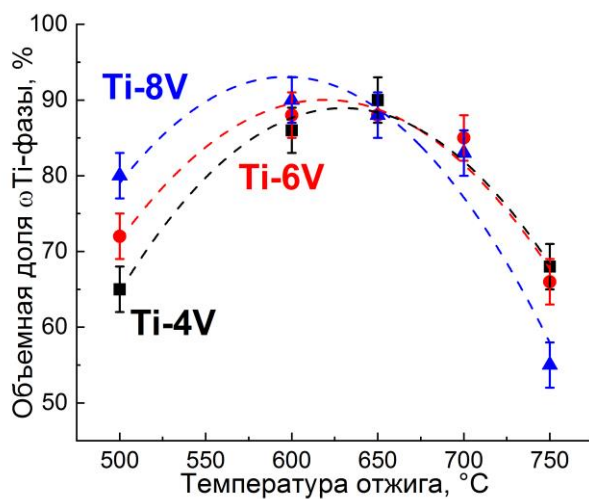


Рисунок 4.19 – Доля  $\omega$ -Ti фазы в зависимости от доли второго компонента и температуры отжига в сплавах Ti-V.

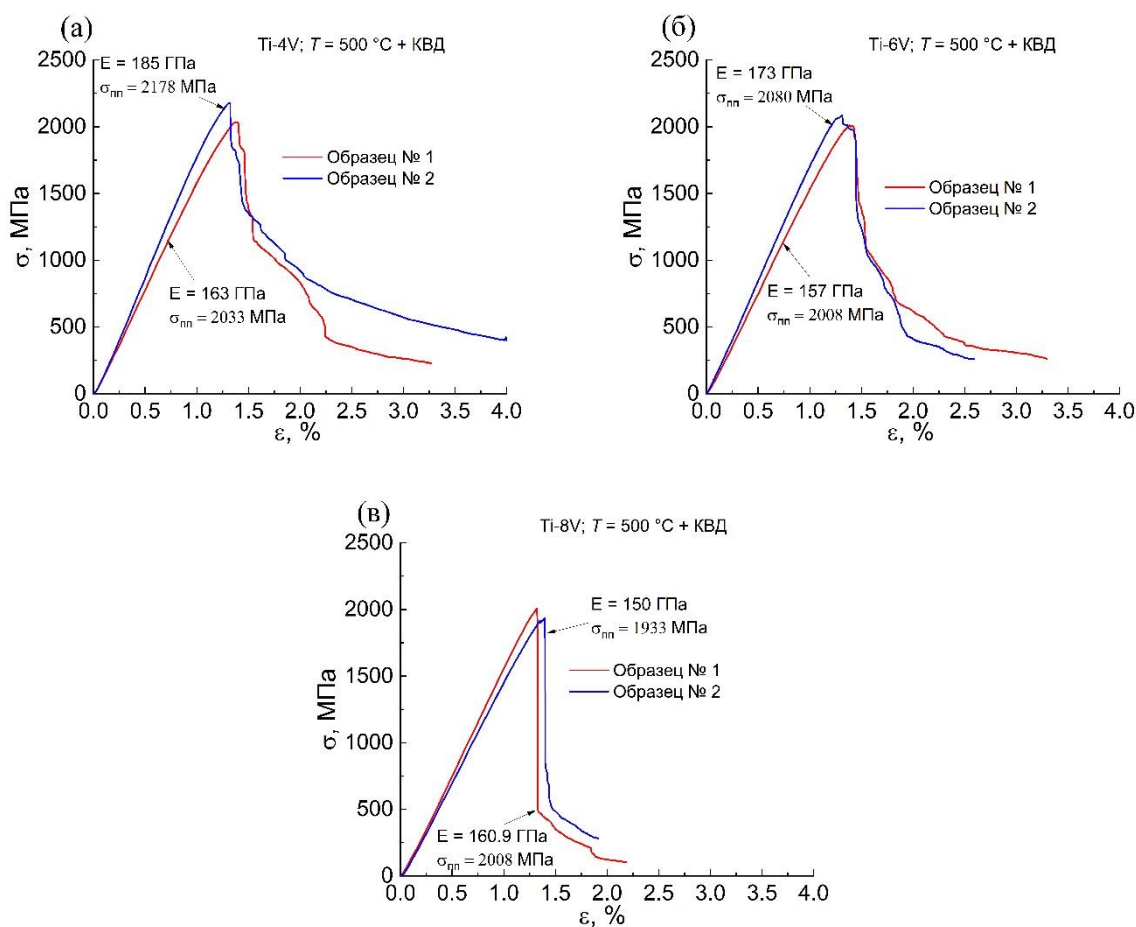


Рисунок 4.20 – Графики прочностных испытаний образцов ПТО 500 °C + КВД.

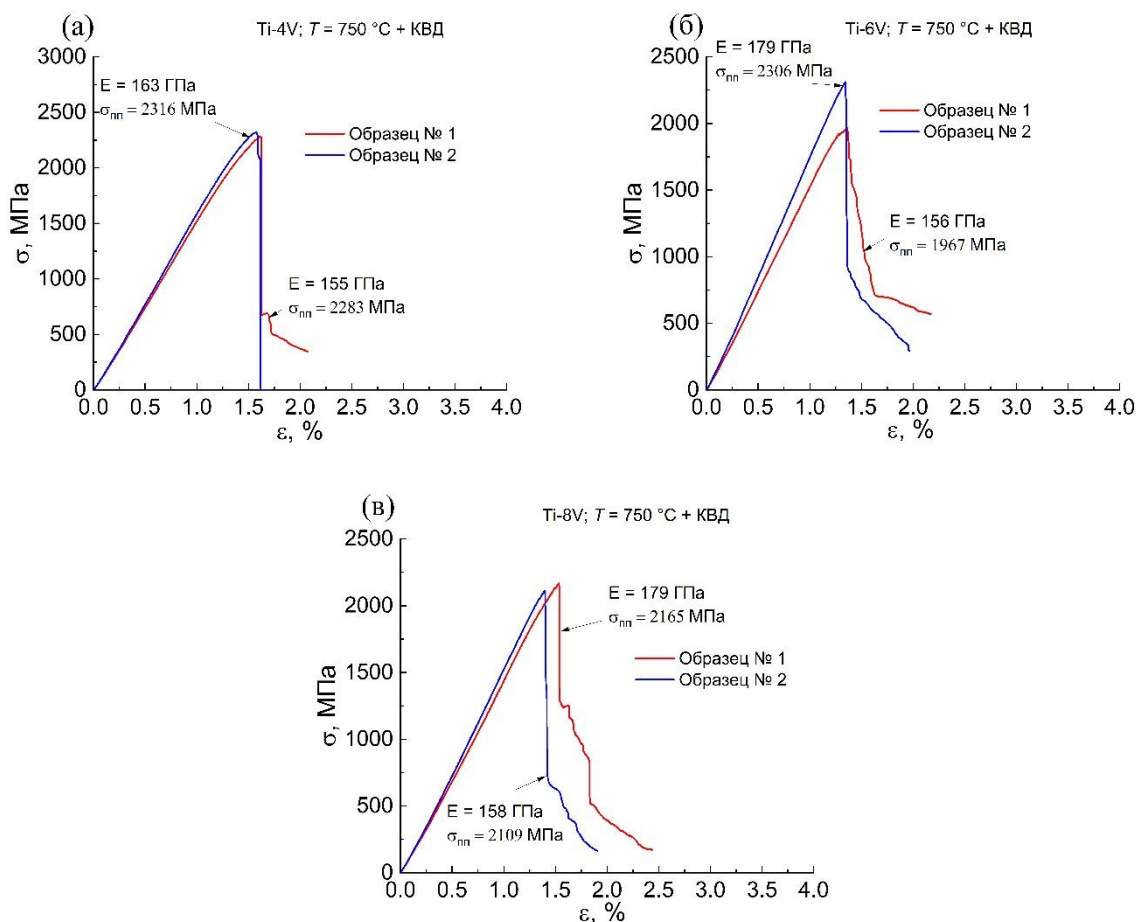


Рисунок 4.21 – Графики прочностных испытаний образцов ПТО  $750\text{ °C} + \text{КВД}$ .

## 4.2 Кручение под высоким давлением сплавов системы Ti–Fe [109]

Железо – как легирующий компонент для титана – отличается гораздо большей доступностью в плане цены по сравнению с ванадием. Также железо является сильным стабилизатором фазы  $\beta$ -Ti: уже при 8 вес. % Fe в сплаве при закалке из  $\beta$  области сохраняется около 100 % фазы  $\beta$ -Ti, тогда как при легировании ванадием полное сохранение фазы  $\beta$ -Ti возможно только при 12 вес. % V в составе. Оба компонента – железо и ванадий – имеют близкий размер атомного радиуса, однако ванадия является изоморфным  $\beta$ -стабилизатором титана, а железо –  $\beta$ -эвтектоидным стабилизатором. Таким образом поведение сплавов Ti–V и Ti–Fe с примерно равными долями второго компонента должно сильно отличаться, а характер этих различий может приблизить к понимаю возможности управления получаемым фазовым составом в результате КВД обработки сплавов титана с различными  $\beta$ -стабилизаторами.

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



Fe, вес. %	$T, ^\circ\text{C}$	Доля фазы $\alpha\text{-Ti}$	Доля фазы $\beta\text{-Ti}$	Доля фазы $\omega\text{-Ti}$	$H_{IT}, \text{ГПа}$	$E_{IT}, \text{ГПа}$	HV
0,5	800	11	59	30	$4,8 \pm 0,1$	$100 \pm 1$	$420 \pm 5$
6	580	20	31	49	$5,2 \pm 0,1$	$130 \pm 1$	$550 \pm 5$
6	670	19	34	47	$6,5 \pm 0,1$	$125 \pm 1$	$580 \pm 10$
6	850	14	45	41	$6,7 \pm 0,1$	$128 \pm 1$	$540 \pm 5$
9	470	12	18	58	$7 \pm 0,1$	$170 \pm 1$	$580 \pm 10$

На рисунке 4.22 представлены фотографии микроструктур образцов после КВД обработки, полученных с помощью СЭМа. На фотографиях микроструктур наблюдаются прослойки и цепочки частиц фазы  $\alpha\text{-Ti}$ , образовавшиеся в процессе отжига и закалки. Это означает, что смачивание границ зерен сохранилось несмотря на ИПД обработку и привело к снижению перемешивания в процессе КВД и образованию областей богатых и обедненных железом.

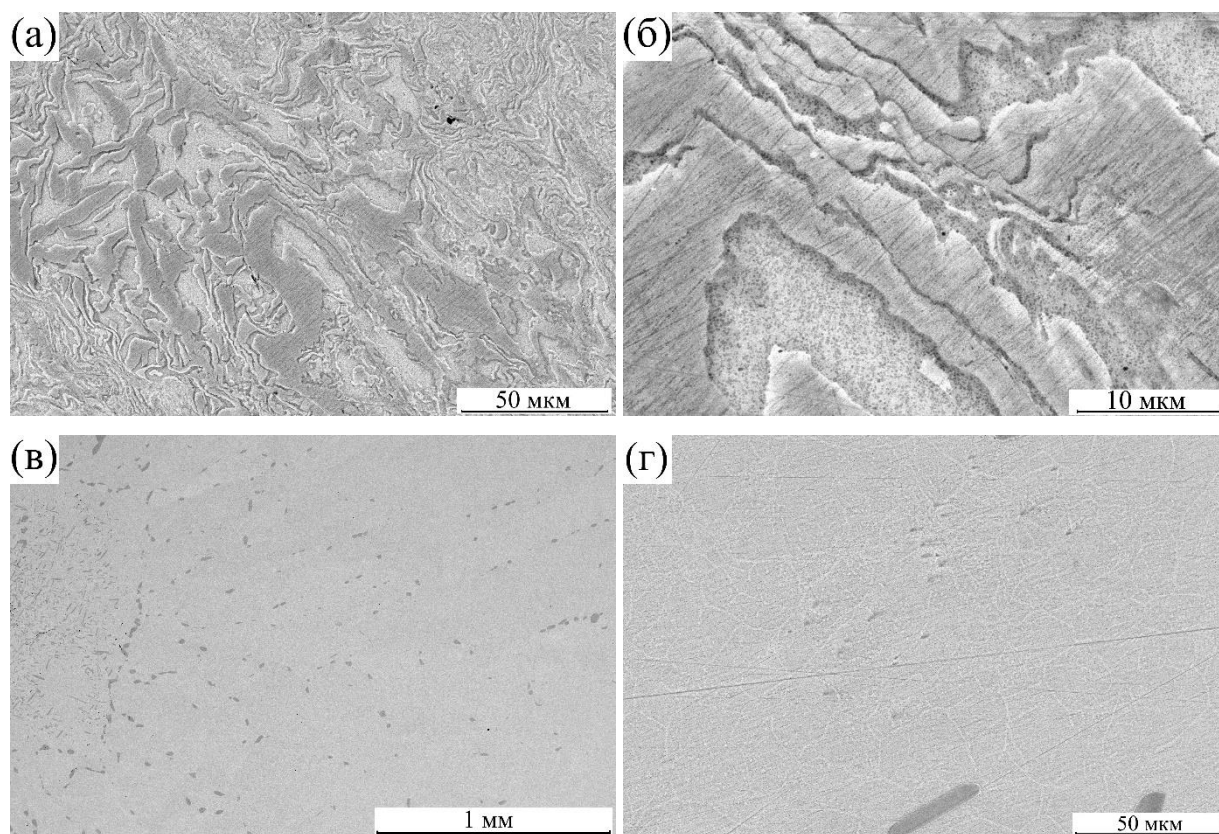


Рисунок 4.22 – Микроструктуры сплава  $\text{Ti-6Fe}$  после КВД обработки с температурами предварительного отжига (а, б)  $670 ^\circ\text{C}$  и (в, г)  $850 ^\circ\text{C}$ .

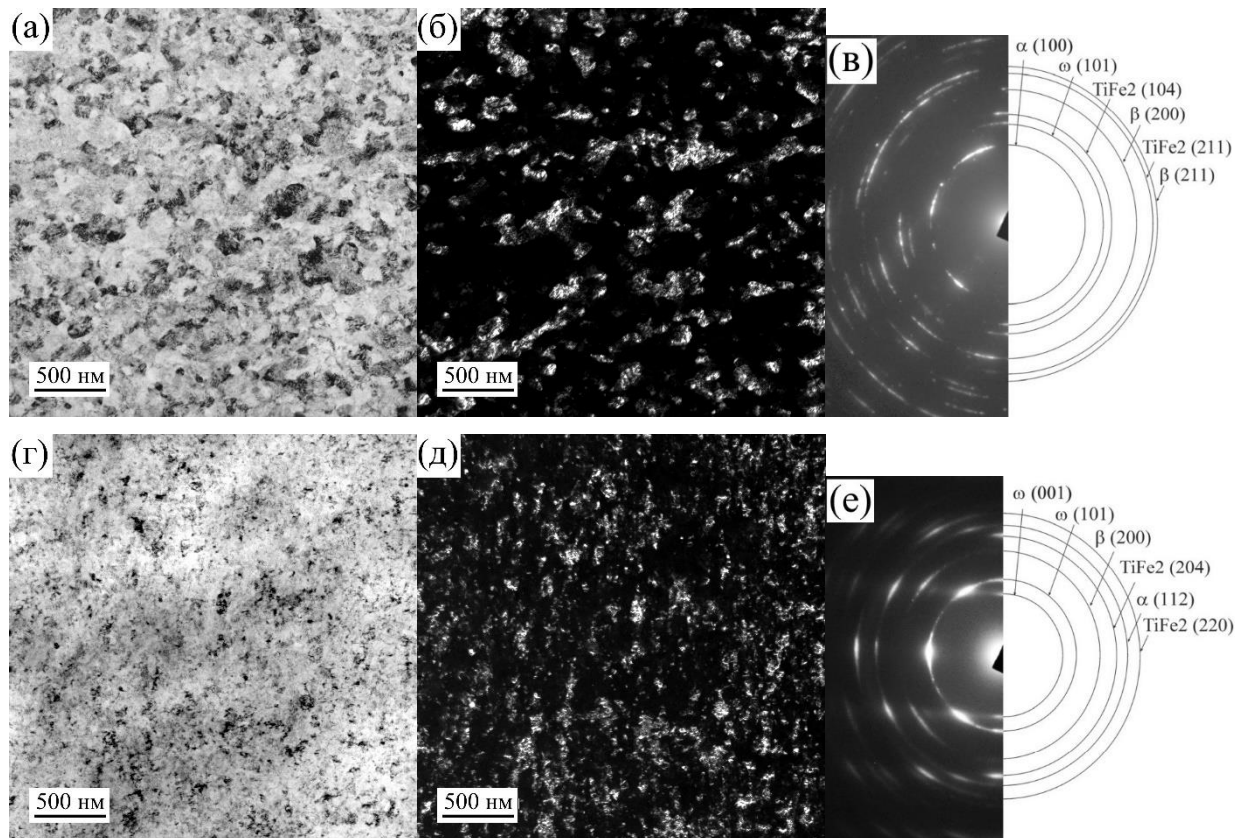
В результате анализа были определены зависимость получившихся в результате КВД обработки долей фаз как от состава сплава, так и от температуры предварительного отжига.



Интересным и неожиданным является результат, что в сплаве с наименьшей долей  $\beta$ -стабилизатора Ti-0,5Fe в процессе КВД образовалась наибольшая доля фазы  $\beta$ -Ti, в то время как в сплаве с наибольшей долей  $\beta$ -стабилизатора Ti-9Fe наименьший объем фазы  $\beta$ -Ti и наибольший объем фазы  $\omega$ -Ti.

В сплаве Ti-6Fe повышение температуры предварительного отжига привело к повышению долей фазы  $\beta$ -Ti и снижению долей фазы  $\omega$ -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  $\omega$ -Ti в сторону фазы  $\beta$ -Ti вероятно обусловлено неоднородностью состава в сочетании с высокими внутренними напряжениями и повышенными концентрациями дефектов, обусловленных закаливанием из высоких температур.

На рисунке 4.23 представлены светлопольные, темнопольные фотографии микроструктур и электронограммы, полученных методом ПЭМ. С повышением доли второго компонента повышается размытость контраста зерен на темнопольных изображениях, что указывает на повышение внутренних напряжений. С помощью темнопольных изображений были оценены размеры зерен, рисунок 4.24. Видно, что повышение в составе сплава второго компонента приводит к уменьшению среднего размера зерна, а также к уменьшению максимальных размеров зерен при одинаковых параметрах КВД обработки.



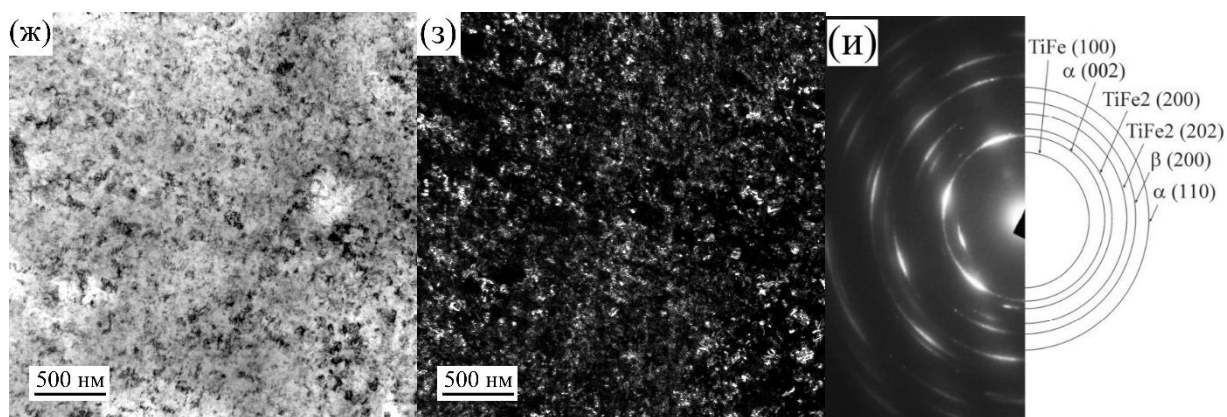


Рисунок 4.23 – Светлопольные и темнопольные изображения микроструктур, а также электронограммы образцов после КВД обработки сплавов (а, б, в) Ti-0,5Fe, (г, д, е) Ti-6Fe, (ж, з, и) Ti-9Fe.

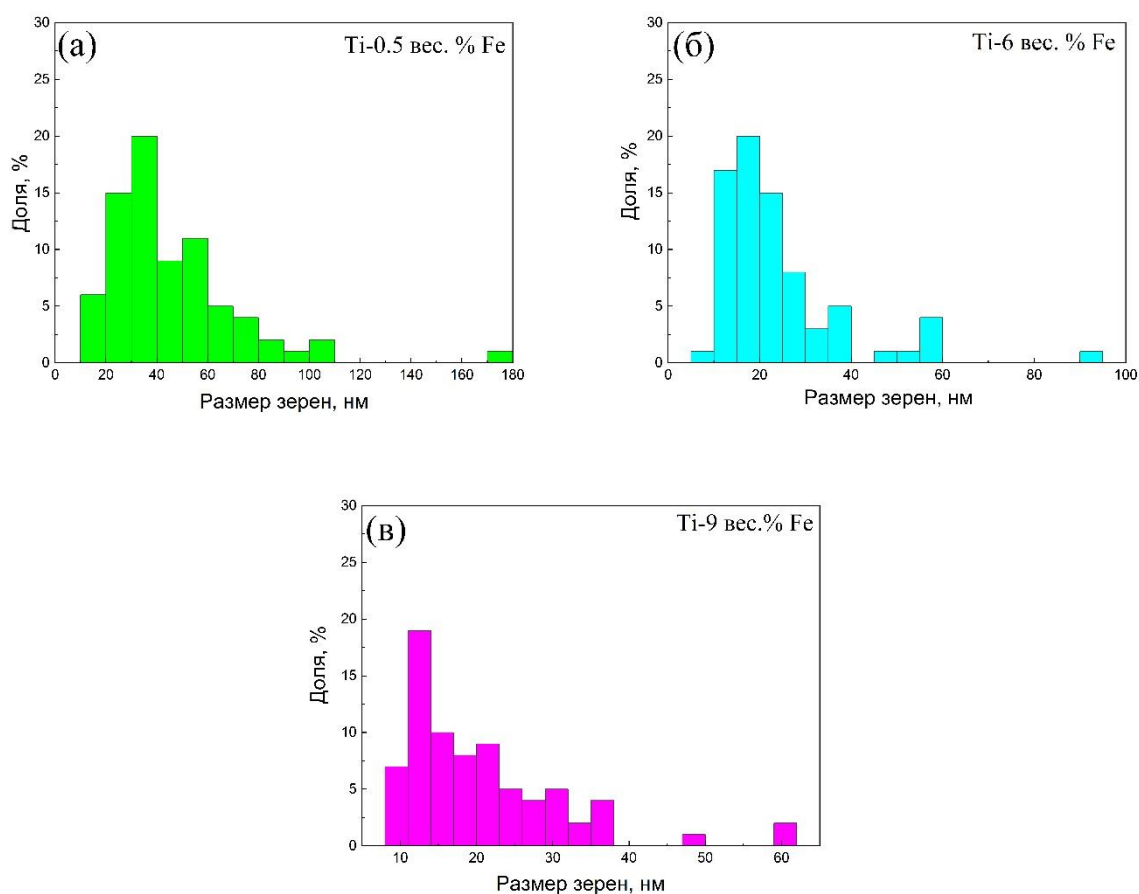


Рисунок 4.24 – Гистограммы размеров зерен (а) Ti-0.5Fe, (б) Ti-6Fe и (в) Ti-9Fe.

На рисунке 4.25 представлены зависимости твердости и модуля упругости в зависимости от области измерения вдоль радиусов образцов. За исключением сплава Ti-0,5Fe значения твердости образцов имеют наибольшие значения в центрах радиусов и примерно равные в центре и на краях. Наибольшая степень деформации образцов при КВД должна находиться по краям, и наименьшая в центре. То, что наибольшие значения твердости в образце Ti-0,5Fe

достигаются в центре, а наименьшие по краям требует особого рассмотрения. Наибольшее значения упругости в образце Ti-0,5Fe 190 ГПа находится в центре, а затем упругость сильно снижается вдоль диаметра. Это указывает на сильную структурно-фазовую неоднородность. Таким образом в центре образца преобладает фаза  $\omega$ -Ti, имеющая наибольшие значения модуля упругости, а также наибольшие значения твердости и прочности, что объясняет высокие значения твердости в центре. По краям образца преобладает  $\beta$ Ti-фаза, имеющая наименьшие значения модуля упругости. При этом твердость и прочность фазы  $\beta$ -Ti тоже достаточно высоки, но они все равно несколько ниже, чем у фазы  $\omega$ -Ti. Это и приводит к резкому изменению упругости при сравнительно невысоком изменении твердости вдоль диаметров образцов.

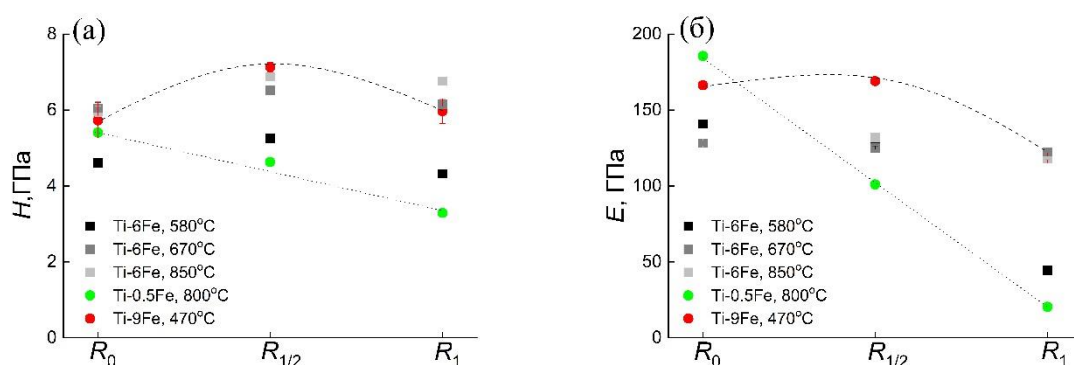
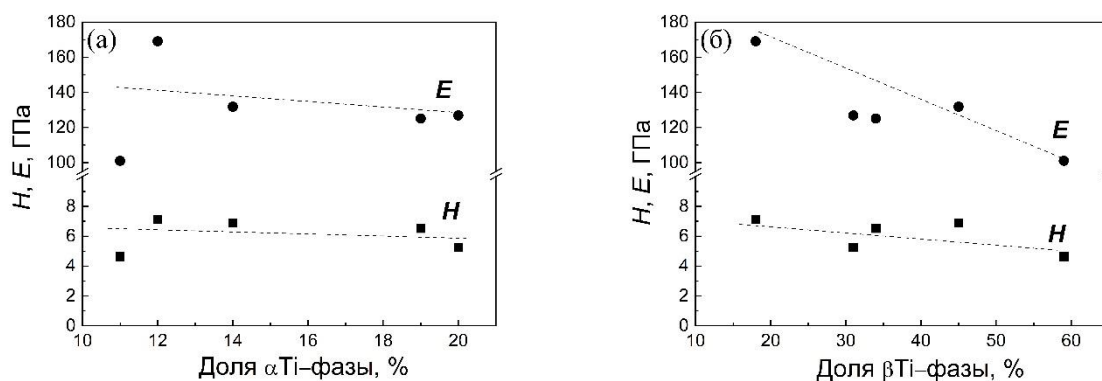


Рисунок 4.25 – Значения (а) твердости и (б) модуля упругости вдоль образцов системы Ti-Fe.

Подтверждением вышесказанных слов являются зависимости твердости и модуля упругости от долей фаз в составе, что представлено на рисунке 4.26.



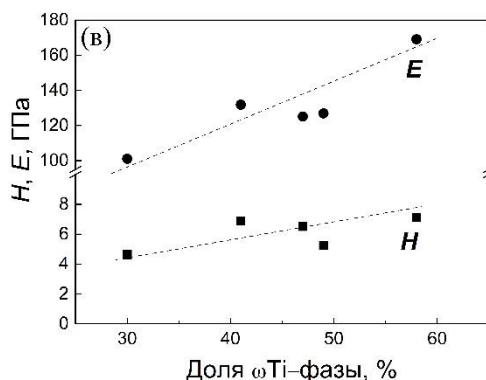


Рисунок 4.26 – Зависимости твердости и модуля упругости от долей фаз (а)  $\alpha\text{Ti}$ , (б)  $\beta\text{Ti}$  и (в)  $\omega\text{Ti}$  в составе структуры материала.

### 4.3 Кручение под высоким давлением высокоэнтропийных сплавов [105, 110]

Сплавы титана  $\text{TiZrHfMoCr}$  и  $\text{TiZrHfMoCrCo}$  отличаются очень высокой твердостью уже после изготовления 500–600 HV. 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 более классическим параметрам КВД обработки титановых сплавов, с целью оценить какие произойдут изменения в материалах при этих параметрах обработки.

Таблица 4.5 – Доли фаз, твердость ( $H_{IT}$ ) и модуль 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	$8,2 \pm 1,4$	$8 \pm 1,9$	$125 \pm 5$	$120 \pm 10$
TiZrHfMoCr КВД	60	-	40	-				
TiZrHfMoCrCo as-cast	51	-	26	23	$4,9 \pm 0,2$	$9,5 \pm 1$	$230 \pm 5$	$130 \pm 5$
TiZrHfMoCrCo КВД	40	35	25	-				

Исходные структуры сплавов состоят из трех фаз: ОЦК – A2, кубической фазы Лавеса C15 и гексагональной фазы Лавеса C14. В процессе КВД обработки в обоих сплавах происходит

превращение фаз Лавеса в ОЦК фазу, при этом в сплаве TiZrHfMoCrCo образуется ОЦК фаза A2-2, особенностью которой является высокое содержание молибдена (Mo).

При сравнении микроструктур сплава TiZrHfMoCr до и после КВД (рис. 4.27) видно, что добиться сильного измельчения зерен не получилось. Известно, что параметры ИПД зависят от свойств объектов, мягкие материалы легче поддаются измельчению, и в них стационарное состояние наступает при меньшей степени деформации. Сплав TiZrHfMoCr имеет очень высокую твердость, более 8 ГПа в исходном состоянии, а после КВД около 6 ГПа. Для сравнения значения нанотвердости исследованных нами Ti-V сплавов в состояниях до КВД имели значения около 4 ГПа. Параметры КВД (давление 6 ГПа, 5 оборотов со скоростью 1 об/мин) оказались недостаточными для ощутимого влияния на средний размер зерен данного сплава. Однако из результатов РСФА известно, что фазовый состав в результате КВД обработки сильно изменился. Это, во-первых, может указывать на изменение механических свойств за счет изменения фазового состава, а во-вторых, на достаточность параметров КВД для изменения фазового состава этого очень твердого сплава. На рисунке 4.28 (а) приводится график сравнения  $P$ - $h$  диаграмм различных фаз. Линии очень близки. На рисунке 4.28 (б) приводится зависимость твердости и модуля упругости в зависимости от удаленности от центра образца. Модуль упругости относительно однороден, тогда как твердость материала крайне неоднородна, однако эта неоднородность не связана с фазовым составом. Механические свойства обеих фаз очень близки, а значит и суммарные механические свойства материала не должны были существенно измениться из-за изменения фазового состава вызванного КВД.

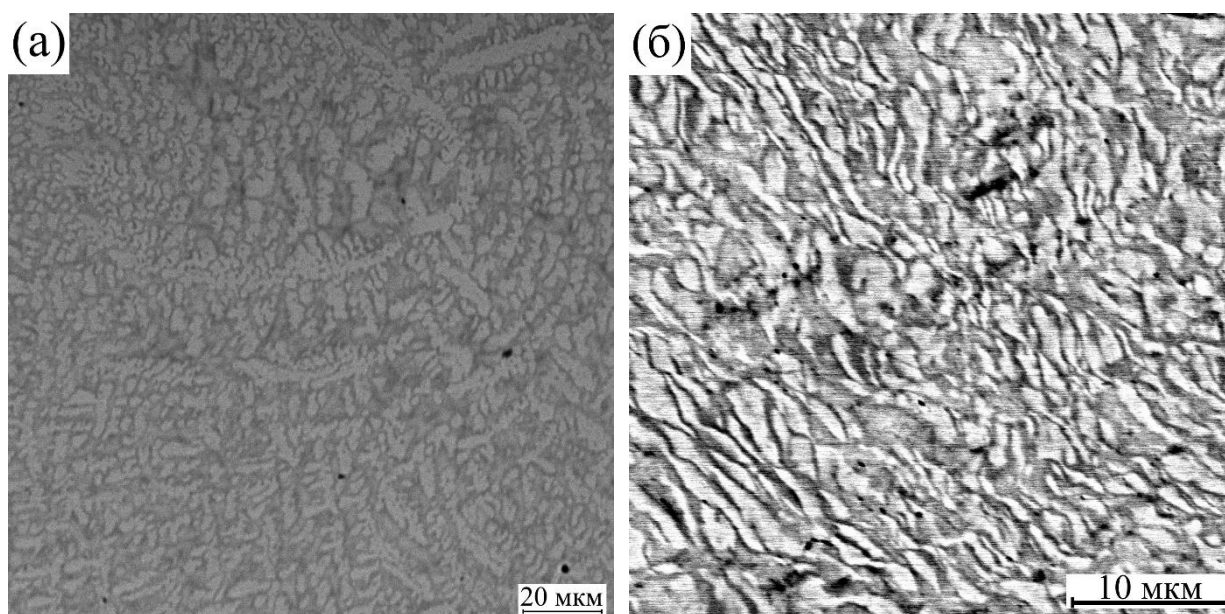


Рисунок 4.27 – Микроструктура сплава TiZrHfMoCr в (а) исходном состоянии и (б) после КВД.



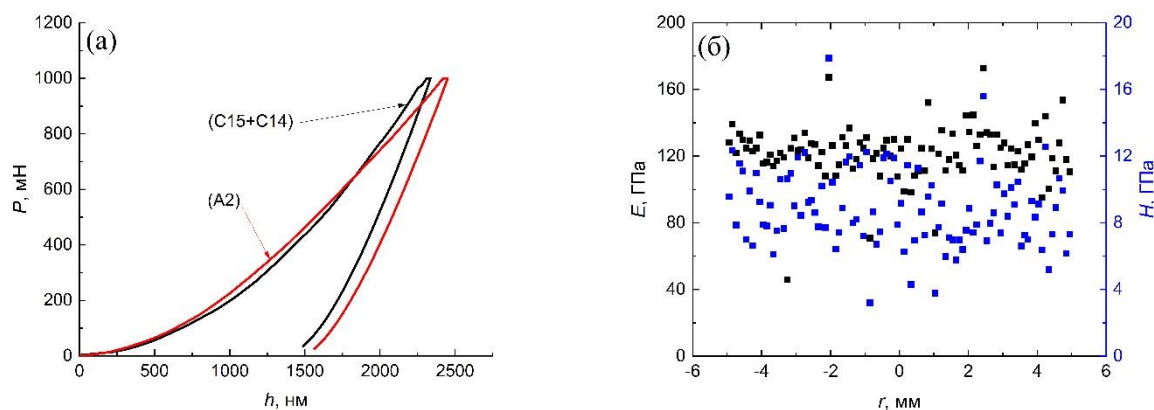


Рисунок 4.28 – Измерения нанотвердости и модуля упругости сплава TiZrHfMoCr в исходном состоянии. (а)  $P$ - $h$  диаграммы фаз A2 и C15+C14 и (б) значения нанотвердости и модуля упругости в зависимости от удаленности измерений от центра.

Изменение среднего размера зерна в сплаве TiZrHfMoCrCo в результате КВД обработки также практически не произошло, что видно при сравнении микроструктур исходного состояния и после КВД, рисунок 4.29. Однако механические свойства фаз резко отличаются между собой, что видно на графике  $P$ - $h$  диаграмм изображенной на рисунке 4.30 (а). Из-за этого произошло существенное изменение общих механических свойств образцов за счет фазовых превращений вызванных КВД.

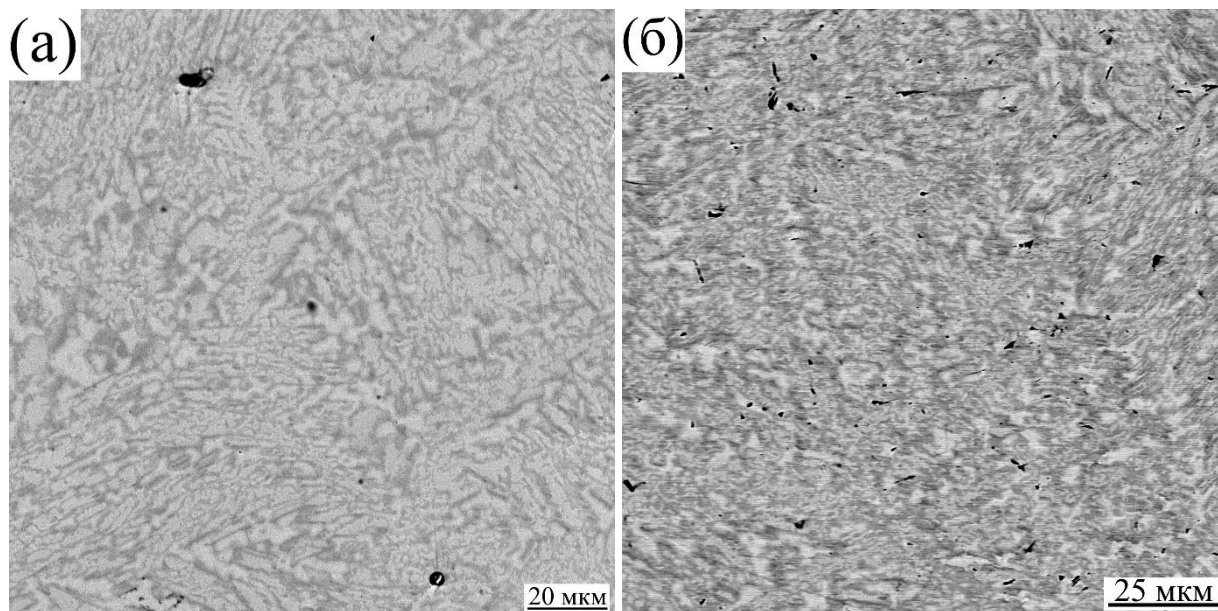


Рисунок 4.29 – Микроструктура сплава TiZrHfMoCrCo в (а) исходном состоянии и (б) после КВД.



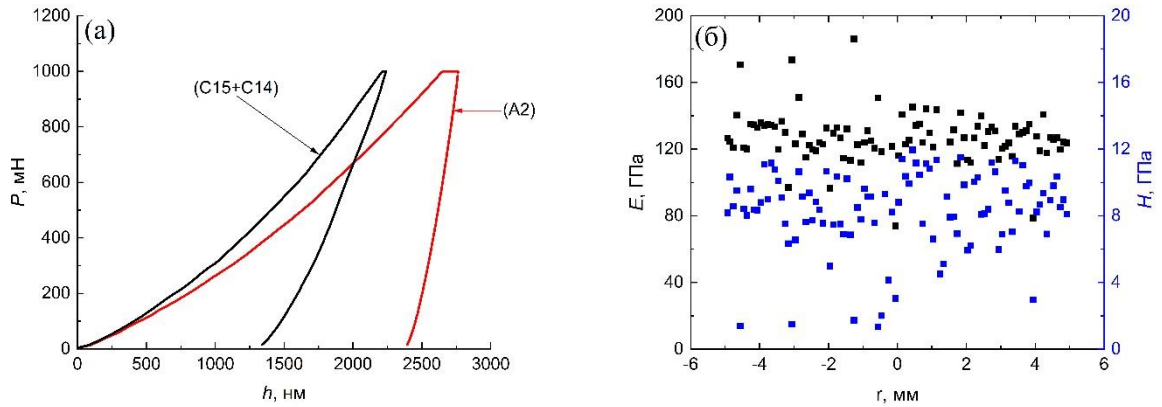


Рисунок 4.30 – Измерения нанотвердости и модуля упругости сплава TiZrHfMoCrCo в исходном состоянии. (а)  $P$ - $h$  диаграммы фаз A2 и C15+C14 и (б) значения нанотвердости и модуля упругости в зависимости от удаленности измерений от центра.

При этом испытания трехточечным изгибом показало 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 4.31. 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 ОЦК структуре, обладающей высокой симметрией, направлений для пластической деформации значительно больше, чем у фаз Лавеса C15 и C14, 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 попадает сразу на множество зерен различных фаз, рисунок 4.32.

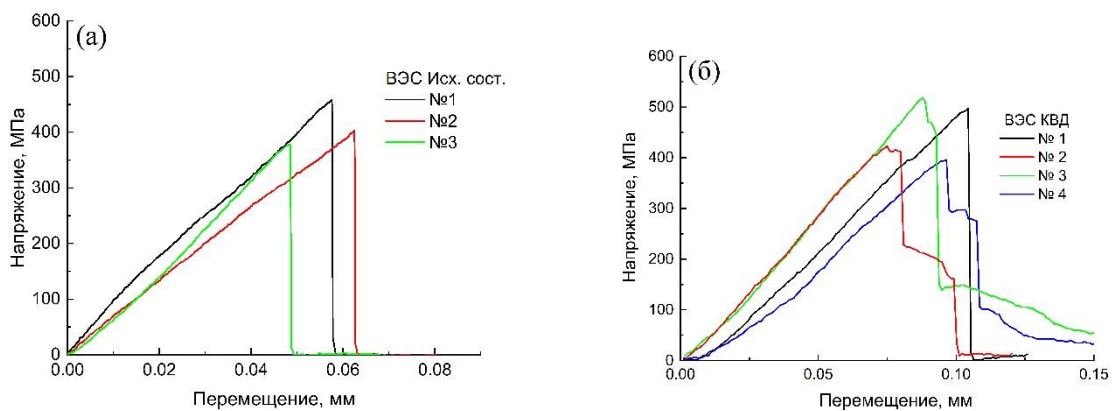


Рисунок 4.31 – Графики испытаний методом трехточечного изгиба образцов (а) в исходном состоянии и (б) после КВД.

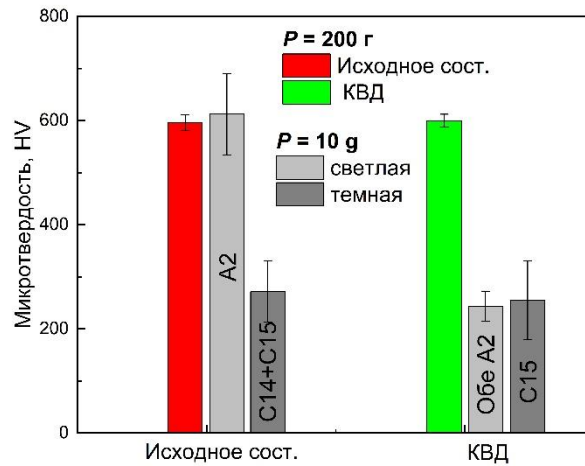


Рисунок 4.32 – Микротвердость образцов в исходном состоянии и после КВД. Общую микротвердость в исходном состоянии (красная колонка) и после КВД (зеленая колонка) измеряли при нагрузке на индентор 200 г по всей поверхности образца. Микротвердость отдельных фаз измеряли при нагрузке 10 г.

Исследования образцов обработанных КВД методом ПЭМ показали наличие высокой плотности дислокаций во всех трех фазах, рисунок 4.33.

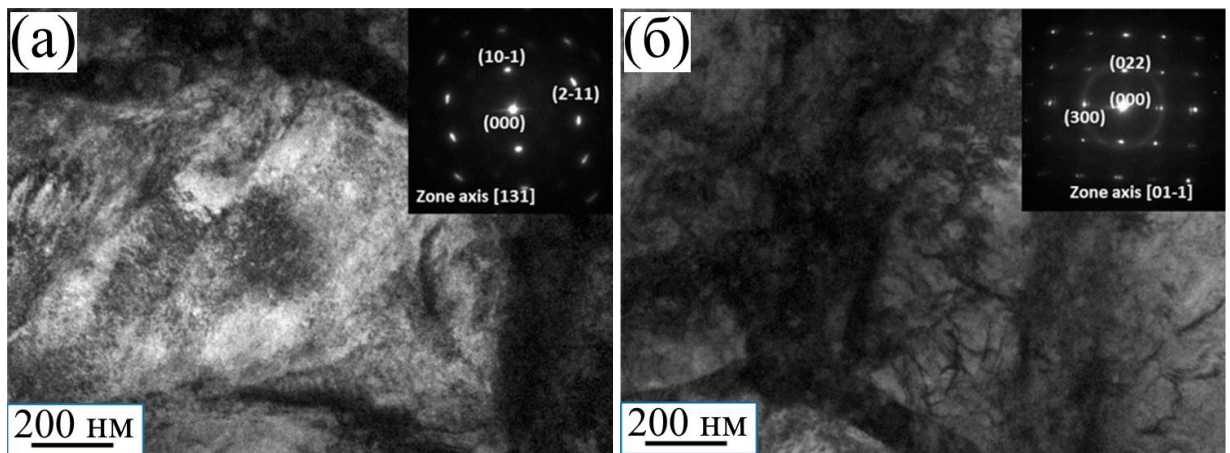


Рисунок 4.33 – ПЭМ-микрофотография в ярком поле фазы A2 (Hf, Zr) (а) и фазы C15 (б) с выбранными картинками дифракции электронов, наблюдаемыми в образце после КВД.

#### 4.4 Выводы по главе 4

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  $\omega$ -Ti фазы после КВД в сплавах с монотектоидным превращением монотонно падает с ростом концентрации

$\beta$ -стабилизатора (ванадия). Присутствие фазы  $\omega$ -Ti после КВД существенно изменяет механические свойства сплавов.

6. В отличие от сплавов титана с эвтектоидным превращением (Ti-Fe), доля  $\omega$ -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  $\omega$ -Ti фазы при сдвиговой деформации.

## Заключение

1. Изучен фазовый переход смачивания границ зёрен второй твёрдой фазой в сплавах на основе титана. В системе Ti–V определены интервалы температур и составов, в которых наблюдается полное смачивание границ в  $\beta$ -Ti второй твердой фазой  $\alpha$ -Ti. Наличие прослоек более пластичной фазы  $\alpha$ -Ti по границам  $\beta$ -Ti/ $\beta$ -Ti изменяет механические свойства двухфазного поликристалла  $\alpha$ -Ti+ $\beta$ -Ti.

2. В системе Ti–Fe изучено влияние размера зёрен на фазовый переход смачивания границ зёрен второй твёрдой фазой. Для этого сплав Ti–Fe был подвергнут кручению под высоким давлением с последующим коротким отжигом для образования субмикроструктурной структуры. Показано, что в таких ультрамелкозернистых образцах, в отличие от ранее изученных крупнозернистых, наоборот, вторая твёрдая фаза  $\beta$ -Ti смачивает границы зерен  $\alpha$ -Ti/ $\alpha$ -Ti.

3. Впервые изучен зернограницный фазовый переход смачивания твёрдой фазой в сплавах без главного компонента (высокоэнтропийных) TiZrHfMoCr и TiZrHfMoCrCo. В них могут присутствовать ОЦК фаза (A2) и две фазы Лавеса C15 (Fd3m) и C14 (P63/mmc). Показано, что полное смачивание границ зерен в фазе Лавеса C15 прослойками ОЦК-фазы (A2) наблюдается в узком диапазоне температур вблизи 1000 °C.

4. КВД сплавов Ti–V и Ti–Fe приводит к резкому измельчению зёрен до наноразмеров и влияет на их механические свойства. В частности, резко возрастают значения микро- и нанотвердости, а  $\omega$ -Ti фаза, полученная в результате КВД, имеет очень высокий модуль упругости, более 200 ГПа. При КВД сплавов Ti–V и Ti–Fe наблюдается также быстрая гомогенизация исходно неоднородного состава образцов.

5. Объемная доля  $\omega$ -Ti фазы после при кручении под высоким давлением (КВД) монотонно падает с ростом концентрации ванадия. Этим система Ti–V отличается от сплавов Ti–Fe, где наблюдался максимум доли  $\omega$ -Ti фазы при 4 масс. % Fe. Эта особенность связана с изменением соответствия решёток при мартенситном бездиффузионном превращении исходных фаз в  $\omega$ -Ti фазу в процессе КВД.

6. Объемная доля  $\omega$ -фазы (а также  $\alpha$ -Ti и  $\beta$ -Ti фаз) после КВД в системе Ti–V существенно зависит от фазового состава в состоянии до КВД. Сильное упрочнение до КВД способствует образованию метастабильной фазы  $\beta$ -Ti в процессе деформации.

7. Фазовый состав сплавов системы Ti–Fe тоже может зависеть от исходной микроструктуры, если доля второго компонента в составе сплава высокая (от 6 вес. %).

8. В отличие от бинарных сплавов титана, при КВД сплавов TiZrHfMoCr и TiZrHfMoCrCo без главного компонента (высокоэнтропийных) практически не происходит гомогенизации

исходно неоднородного состава, однако наблюдаются фазовые превращения. А именно, при КВД исчезает одна из фаз Лавеса (со структурой C14) и в сплаве с кобальтом появляется вторая фаза со структурой A2 с повышенным содержанием молибдена.

### Список сокращений и условных обозначений

В работе применяются следующие обозначения и сокращения:

ИПД – интенсивная пластическая деформация

РКУП – равноканальное угловое прессование

КВД – кручение под высоким давлением

ГПУ – гексагональная плотноупакованная решетка

ОЦК – объёмно-центрированная кубическая решетка

ВЭС – высокоэнтропийный (Многокомпонентный) сплав

РСА – Рентгеноструктурный анализ

ПТО – предварительная термообработка



### Публикации по теме диссертации

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. – T. 16. – №. 4. – C. 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. – T. 64. – №. 8. – C. 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. – T. 13. – №. 6. – C. 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. – T. 16. – №. 24. – C. 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  $\omega$ -phase in the Ti-2 wt% V alloy after high-pressure torsion //Journal of Materials Science. – 2024. – T. 59. – №. 14. – C. 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. – T. 17. – №. 15. – C. 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. – T. 125. – №. 11. – C. 1271-1283.

## Список литературы

1. Ильин А. А., Колачев Б. А., Полькин И. С. Титановые сплавы. – 2009.
2. Носова Г. И. Фазовые превращения в сплавах титана //М.: Metallurgy. – 1968. – Т. 181.
3. Цвиккер У. Титан и его сплавы. – 1979.
4. Murray J. L. The Ti– V (titanium-vanadium) system //Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1981. – Т. 2. – №. 1. – С. 48-55.
5. Murray J. L. The Fe– Ti (iron-titanium) system //Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1981. – Т. 2. – №. 3. – С. 320-334.
6. Корнев А. А., Илларионов А. Г. Влияние холодной деформации на структуру, текстуру, упругие и микродюрметрические свойства биосовместимых бета-титановых сплавов на базе системы Ti–Nb–Zr //Fizika metallov i metallovedenie. – 2023. – Т. 124. – №. 6. – С. 492-499.
7. Колачев Б. А., Ливанов В. А., Буханова А. А. Механические свойства титана и его сплавов. – Metallurgy, 1974.
8. Trofimov E. A., Lutfullin R. Y., Kashaev R. M. Elastic properties of the titanium alloy Ti-6Al-4V //Письма о материалах. – 2015. – Т. 5. – №. 1. – С. 67-69.
9. Lee Y. T., Welsch G. Young's modulus and damping of Ti-6Al-4V alloy as a function of heat treatment and oxygen concentration //Materials Science and Engineering: A. – 1990. – Т. 128. – №. 1. – С. 77-89.
10. Abdalla A. O. et al. Effect of heat treatment parameters on the microstructure and microhardness of Ti-6Al-4V alloy //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2017. – Т. 1865. – №. 1.
11. Rastogi A., Neelakantan S. Enhanced thermo-mechanical processing through stress-induced martensitic transformation and its effect on grain refinement in metastable  $\beta$  titanium alloys //Scripta Materialia. – 2023. – Т. 226. – С. 115222.
12. Molokanov V. V., Chernov D. B., Budberg P. B. Solubility of vanadium in  $\alpha$  titanium //Metal Science and Heat Treatment. – 1977. – Т. 19. – №. 8. – С. 704-705.
13. Илларионов А. Г., Попов А. А. Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов: учебное пособие. – 2014.
14. Илларионов А. Г. и др. Связь структуры, фазового состава, физико-механических свойств в закаленных сплавах системы Ti–Nb //Физика металлов и металловедение. – 2019. – Т. 120. – №. 2. – С. 161-168.

15. Ballor J. A. et al. A review of the metastable omega phase in beta titanium alloys: the phase transformation mechanisms and its effect on mechanical properties //International Materials Reviews. – 2023. – Т. 68. – №. 1. – С. 26-45.
16. Illarionov A. G. et al. Special features of formation of omega-phase in titanium alloys due to hardening //Metal Science and Heat Treatment. – 2011. – Т. 52. – С. 493-498.
17. Усманов Э. И., Резяпова Л. Р., Валиев Р. З. Высокопрочное состояние и механизмы упрочнения титана с ультрамелкозернистой структурой //Физическая мезомеханика. – 2023. – Т. 26. – №. 3. – С. 5-17.
18. Жияев А. П. и др. Индуцированная сдвигом метастабильная  $\omega$ -фаза в титане //Письма о материалах. – 2011. – Т. 1. – №. 4. – С. 203-207.
19. Shirooyeh M., Xu J., Langdon T. G. Microhardness evolution and mechanical characteristics of commercial purity titanium processed by high-pressure torsion //Materials Science and Engineering: A. – 2014. – Т. 614. – С. 223-231.
20. Wang C. T., Fox A. G., Langdon T. G. Microstructural evolution in ultrafine-grained titanium processed by high-pressure torsion under different pressures //Journal of Materials Science. – 2014. – Т. 49. – С. 6558-6564.
21. Edalati K., Matsubara E., Horita Z. Processing pure Ti by high-pressure torsion in wide ranges of pressures and strain //Metallurgical and Materials Transactions A. – 2009. – Т. 40. – С. 2079-2086.
22. Valiev R. Z., Sergueeva A. V., Mukherjee A. K. The effect of annealing on tensile deformation behavior of nanostructured SPD titanium //Scripta Materialia. – 2003. – Т. 49. – №. 7. – С. 669-674.
23. Hickman B. S. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review //Journal of Materials Science. – 1969. – Т. 4. – С. 554-563.
24. Cantor B. et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys //Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Т. 375. – С. 213-218.
25. Yeh J. W. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes //Advanced engineering materials. – 2004. – Т. 6. – №. 5. – С. 299-303.
26. Todai M. et al. Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials //Scripta Materialia. – 2017. – Т. 129. – С. 65-68.
27. Devine T. M., Kummer F. J., Wulff J. Wrought cobalt-chromium surgical implant alloys //Journal of Materials Science. – 1972. – Т. 7. – С. 126-128.
28. Niinomi M. Recent metallic materials for biomedical applications //Metallurgical and materials transactions A. – 2002. – Т. 33. – С. 477-486.

29. Nagase T. et al. Design and fabrication of Ti–Zr–Hf–Cr–Mo and Ti–Zr–Hf–Co–Cr–Mo high-entropy alloys as metallic biomaterials //Materials Science and Engineering: C. – 2020. – Т. 107. – С. 110322.
30. Страумал Б. Б. и др. Кручение под высоким давлением и фазовые превращения в металлических сплавах. //Физика и техника высоких давлений. – 2022. – Т. 32. – №. 4.
31. Страумал Б. Б. и др. Кручение под высоким давлением и фазовые превращения в металлических сплавах II. //Физика и техника высоких давлений. – 2023. – Т. 33. – №. 1.
32. Валиев Р. З., Александров И. В. Объемные наноструктурные металлические материалы. Академкнига. – 2007.
33. Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation //Progress in materials science. – 2000. – Т. 45. – №. 2. – С. 103-189.
34. Bryła K. et al. Effect of high-pressure torsion on grain refinement, strength enhancement and uniform ductility of EZ magnesium alloy //Materials Letters. – 2018. – Т. 212. – С. 323-326.
35. Mazilkin A. A. et al. Formation of nanostructure during high-pressure torsion of Al–Zn, Al–Mg and Al–Zn–Mg alloys //Defect and Diffusion Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2005. – Т. 237. – С. 739-744.
36. Kulagin R. et al. Instabilities of interfaces between dissimilar metals induced by high pressure torsion //Materials Letters. – 2018. – Т. 222. – С. 172-175.
37. Borchers C. et al. Nanocrystalline steel obtained by mechanical alloying of iron and graphite subsequently compacted by high-pressure torsion //Acta Materialia. – 2015. – Т. 97. – С. 207-215.
38. Liao X. Z. et al. High-pressure torsion-induced grain growth in electrodeposited nanocrystalline Ni //Applied Physics Letters. – 2006. – Т. 88. – №. 2.
39. Pippin R. et al. Saturation of fragmentation during severe plastic deformation //Annual Review of Materials Research. – 2010. – Т. 40. – С. 319-343.
40. Wen H. et al. Dynamic balance between grain refinement and grain growth during high-pressure torsion of Cu powders //Philosophical magazine letters. – 2013. – Т. 93. – №. 8. – С. 481-489.
41. Straumal B. B. et al. Accelerated diffusion and phase transformations in Co–Cu alloys driven by the severe plastic deformation //Materials Transactions. – 2012. – Т. 53. – №. 1. – С. 63-71.
42. Sauvage X., Chbihi A., Queleennec X. Severe plastic deformation and phase transformations //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2010. – Т. 240. – №. 1. – С. 012003.
43. Teitel' E. I. et al. On the structural and phase transformations in solids induced by severe plastic deformation //The Physics of Metals and Metallography. – 2012. – Т. 113. – С. 1162-1168.

44. Straumal B. B. et al. Phase transitions induced by severe plastic deformation: steady-state and equifinality: Paper presented at “XV International Conference on Electron Microscopy”, 15–18 September 2014, Cracow, Poland //International Journal of Materials Research. – 2015. – T. 106. – №. 7. – C. 657-664.
45. Edalati K., Horita Z. High-pressure torsion of pure metals: Influence of atomic bond parameters and stacking fault energy on grain size and correlation with hardness //Acta Materialia. – 2011. – T. 59. – №. 17. – C. 6831-6836.
46. Fattahi M. et al. Severe plastic deformation: Nanostructured materials, metal-based and polymer-based nanocomposites: A review //Heliyon. – 2023.
47. Kalantari K., Saleh B., Webster T. J. Biological applications of severely plastically deformed nano-grained medical devices: a review //Nanomaterials. – 2021. – T. 11. – №. 3. – C. 748.
48. Zhilyaev A. P. et al. Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion //Acta Materialia. – 2003. – T. 51. – №. 3. – C. 753-765.
49. Zhilyaev A. P., Langdon T. G. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications //Progress in Materials science. – 2008. – T. 53. – №. 6. – C. 893-979.
50. Zhilyaev A. P., McNelley T. R., Langdon T. G. Evolution of microstructure and microtexture in fcc metals during high-pressure torsion //Journal of materials science. – 2007. – T. 42. – C. 1517-1528.
51. Influence of the relaxation processes on the structure formation in pure metals and alloys under high-pressure deformation / M.V. Degtyarev, T.I. Chashchukhina, L.M. Voronova, A.M. Patselov, V.P. Pilyugin // Acta Materialia. – 2007. – V. 55. – P. 6039–6050.
52. Structure and deformation behavior of Armco iron subjected to severe plastic deformation / R.Z. Valiev, Yu.V. Ivanisenko, E.F. Rauch, B. Baudelet // Acta Mater. – 1996. – V. 44. N 12. – P. 4705- 4712
53. Bridgman P. W. On torsion combined with compression //Journal of Applied Physics. – 1943. – T. 14. – №. 6. – C. 273-283.
54. Kim H. S. Finite element analysis of high pressure torsion processing //Journal of Materials Processing Technology. – 2001. – T. 113. – №. 1-3. – C. 617-621.
55. Yoon S. C., Horita Z., Kim H. S. Finite element analysis of plastic deformation behavior during high pressure torsion processing //Journal of materials processing technology. – 2008. – T. 201. – №. 1-3. – C. 32-36.
56. Figueiredo R. B., Cetlin P. R., Langdon T. G. Using finite element modeling to examine the flow processes in quasi-constrained high-pressure torsion //Materials Science and Engineering: A. – 2011. – T. 528. – №. 28. – C. 8198-8204.

57. Zhilyaev A. P. et al. Microstructural evolution in commercial purity aluminum during high-pressure torsion //Materials Science and Engineering: A. – 2005. – T. 410. – C. 277-280.
58. 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. – T. 64. – №. 8. – C. 1820-1832.
59. Deng G. et al. Effect of high pressure torsion process on the microhardness, microstructure and tribological property of Ti6Al4V alloy //Journal of Materials Science & Technology. – 2021. – T. 94. – C. 183-195.
60. Wang Y. C., Langdon T. G. Effect of heat treatment on microstructure and microhardness evolution in a Ti–6Al–4V alloy processed by high-pressure torsion //Journal of Materials Science. – 2013. – T. 48. – C. 4646-4652.
61. Ashida M. et al. Microstructures and mechanical properties of Ti-6Al-7Nb processed by high-pressure torsion //Procedia Engineering. – 2014. – T. 81. – C. 1523-1528.
62. Korneva A. et al. Formation and Thermal Stability of the  $\omega$ -Phase in Ti–Nb and Ti–Mo Alloys Subjected to HPT //Materials. – 2022. – T. 15. – №. 12. – C. 4136.
63. Korneva A. et al. Phase transitions and mechanical behavior of Ti-3wt.% Nb alloy after high pressure torsion and low-temperature annealing //Materials Science and Engineering: A. – 2022. – T. 857. – C. 144096.
64. Cvijović-Alagić I. et al. Microstructural study of Ti45Nb alloy before and after HPT processing using experimental and ab initio data mining approach //Materials Characterization. – 2020. – T. 169. – C. 110635.
65. Kriegel M. J. et al. Transformation Pathway upon Heating of Ti–Fe Alloys Deformed by High-Pressure Torsion //Advanced Engineering Materials. – 2018. – T. 20. – №. 4. – C. 1700933.
66. Kilmametov A. R. et al. The  $\alpha \rightarrow \omega$  and  $\beta \rightarrow \omega$  phase transformations in Ti–Fe alloys under high-pressure torsion //Acta Materialia. – 2018. – T. 144. – C. 337-351.
67. Gornakova A. S. et al. Phase composition, nanohardness and young's modulus in Ti-Fe alloys after heat treatment and high pressure torsion //Metals. – 2021. – T. 11. – №. 10. – C. 1657.
68. Campos-Quirós A., Cubero-Sesín J. M., Edalati K. Synthesis of nanostructured biomaterials by high-pressure torsion: Effect of niobium content on microstructure and mechanical properties of Ti-Nb alloys //Materials Science and Engineering: A. – 2020. – T. 795. – C. 139972.
69. Naseri M. et al. Enhancing the mechanical properties of high-entropy alloys through severe plastic deformation: A review //Journal of Alloys and Metallurgical Systems. – 2024. – C. 100054.
70. Sonkusare R. et al. Micro-mechanisms of deformation and strengthening during high pressure torsion of CoCuFeMnNi high entropy alloy //Materialia. – 2023. – T. 32. – C. 101916.



71. González-Masís J. et al. Synthesis of biocompatible high-entropy alloy TiNbZrTaHf by high-pressure torsion //Materials Science and Engineering: A. – 2021. – T. 825. – C. 141869.
72. Tang Q. H. et al. Hardening of an Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi high entropy alloy via high-pressure torsion and thermal annealing //Materials letters. – 2015. – T. 151. – C. 126-129.
73. Zheng R. et al. Microstructure and tensile properties of nanocrystalline (FeNiCoCu) 1–xTi<sub>x</sub>Al<sub>x</sub> high entropy alloys processed by high pressure torsion //Intermetallics. – 2016. – T. 74. – C. 38-45.
74. Gubicza J. et al. Evolution of microstructure and hardness in Hf<sub>25</sub>Nb<sub>25</sub>Ti<sub>25</sub>Zr<sub>25</sub> high-entropy alloy during high-pressure torsion //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – T. 788. – C. 318-328.
75. Edalati P. et al. Microstructure and microhardness of dual-phase high-entropy alloy by : Twins and stacking faults in FCC and dislocations in BCC //Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – T. 894. – C. 162413.
76. Dangwal S., Edalati K. Developing a single-phase and nanograined refractory high-entropy alloy ZrHfNbTaW with ultrahigh hardness by phase transformation via high-pressure torsion //Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – T. 1010. – C. 178274.
77. Страумал Б. Б. Фазовые переходы на границах зерен. Жидкофазное и твердофазное смачивание, предсмачивание, предплавление //М.: МИСиС. – 2004.
78. Rafai S. et al. Long-range critical wetting: Observation of a critical end point //Physical review letters. – 2004. – T. 92. – №. 24. – C. 245701.
79. German R. M., Suri P., Park S. J. Liquid phase sintering //Journal of materials science. – 2009. – T. 44. – C. 1-39.
80. Or D. Wetting-induced soil structural changes: The theory of liquid phase sintering //Water Resources Research. – 1996. – T. 32. – №. 10. – C. 3041-3049.
81. Adachi K., Kawaguchi K. Surface wetting by kinetic control of liquid-liquid phase separation //Physical Review E. – 2021. – T. 104. – №. 4. – C. L042801.
82. Straumal, B. Grain Boundary Wetting Phase Transitions on the Al-Sn and Al-Sn-Pb Systems/ B. Straumal, D.A. Molodov, W. Gust// MSF. – 1996. – № – C. 437–440.
83. Straumal, B. The wetting transition in high and low energy grain boundaries in the Cu(In) system/ B. Straumal, T. Muschik, W. Gust, B. Predel// Acta Metallurgica et Materialia. – 1992. – № 5. – C. 939–945.
84. Straumal, B. Tie Lines of the Grain Boundary Wetting Phase Transition in the Zn-Rich Part of the Zn-Sn Phase Diagram/ B. Straumal, W. Gust, T. Watanabe// MSF. – 1999. – № – C. 411–414.

85. Glebovsky, V. Grain Boundary Penetration of a Ni-Rich Melt in Tungsten Polycrystals/ V. Glebovsky, B. Straumal, V. Semenov, V. Sursaeva, W. Gust// High Temperature Materials and Processes. – 1995. – № 2.
86. Straumal, B. Grain Growth and Grain Boundary Wetting Phase Transitions in the Al-Ga and AlSn-Ga Alloys of High Purity/ B. Straumal, S. Risser, V. Sursaeva, B. Chenal, W. Gust// J. Phys. IV France. – 1995. – № C7. – C. C7-233.
87. Protasova, S.G. Inversed solid-phase grain boundary wetting in the Al–Zn system/ S.G. Protasova, O.A. Kogtenkova, B.B. Straumal, P. Zięba, B. Baretzky// J Mater Sci. – 2011. – № 12. – C. 4349–4353.
88. Straumal, B.B. Complete and Incomplete Wetting of Ferrite Grain Boundaries by Austenite in the Low-Alloyed Ferritic Steel/ B.B. Straumal, Y.O. Kucheev, L.I. Efron, A.L. Petelin, J.D. Majumdar, I. Manna// JMEP. – 2012. – № 5. – C. 667–670.
89. Straumal, B.B. 'Wetting by solid state' grain boundary phase transition in Zn-Al alloys/ B.B. Straumal, A.S. Khrushcheva, G.A. Lopez // Reviews on advanced material science. – 2004. – № 1. – C. 13–22.
90. Страумал Б. Б. и др. Реверсивное “смачивание” границ зерен второй твердой фазой в системе Cu–In //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2014. – Т. 100. – №. 8. – С. 596-600.
91. Горнакова А. С. и др. ТВЕРДОФАЗНОЕ СМАЧИВАНИЕ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН В СИСТЕМЕ Zr Nb //Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – №. 1. – С. 114-114.
92. Straumal B. B. et al. Wetting of grain boundaries in Al by the solid Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub> phase //Journal of materials science. – 2010. – Т. 45. – C. 2057-2061.
93. Gornakova A. S. et al. Growth of ( $\alpha$ Ti) grain-boundary layers in Ti–Co alloys //Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2016. – Т. 57. – C. 703-709.
94. Gornakova A. S. et al. Formation regularities of grain-boundary interlayers of the  $\alpha$ -Ti phase in binary titanium alloys //Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2016. – Т. 57. – C. 229-235.
95. Gornakova A. S. et al. Grain boundary wetting by a second solid phase in Ti-Fe alloys //Journal of Materials Engineering and Performance. – 2018. – Т. 27. – C. 4989-4992.
96. Gornakova A. S. et al. Formation and Growth of Grain Boundary ( $\alpha$ Ti) Layers and Their Hardness in Ti–Cr Alloys //Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2022. – Т. 16. – №. 6. – C. 969-976.
97. Sauer C., Lütjering G. Influence of  $\alpha$  layers at  $\beta$  grain boundaries on mechanical properties of Ti-alloys //Materials Science and Engineering: A. – 2001. – Т. 319. – C. 393-397.

98. Thoudeden-Sukumar P. et al. Mechanisms of grain boundary  $\alpha$  precipitation in the metastable  $\beta$ -titanium Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr //Acta Materialia. – 2024. – T. 272. – C. 119955.
99. SUN J. et al. Phase field modeling of formation mechanism of grain boundary allotriomorph in  $\beta \rightarrow \alpha$  phase transformation in Ti-6Al-4V alloy //Acta Metall Sin. – 2020. – T. 56. – №. 8. – C. 1113-1122.
100. Gornakova A. S., Prokofjev S. I. Energetics of intergranular and interphase boundaries in Ti-6Al-4V alloy //Journal of Materials Science. – 2020. – T. 55. – №. 22. – C. 9225-9236.
101. Sauer C., Lütjering G. Influence of  $\alpha$  layers at  $\beta$  grain boundaries on mechanical properties of Ti-alloys //Materials Science and Engineering: A. – 2001. – T. 319. – C. 393-397.
102. Sun Z. et al. A unified growth model of the secondary grain boundary  $\alpha$  phase in TA15 Ti-alloy //Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – T. 689. – C. 693-701.
103. O. Nakano, H. Sasano, T. Suzuki, and H. Kimura, in Titan.'80 Proceeding 4th Int. Conf. Titanium, Kyoto, Japan (1980), pp. 2889–2895.
104. Lindwall G. et al. The effect of oxygen on phase equilibria in the Ti-V system: Impacts on the AM processing of Ti alloys //Jom. – 2018. – T. 70. – C. 1692-1705.
105. 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. – T. 13. – №. 6. – C. 1030.
106. 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. – T. 16. – №. 4. – C. 1354.
107. 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  $\omega$ -phase in the Ti-2 wt% V alloy after high-pressure torsion //Journal of Materials Science. – 2024. – T. 59. – №. 14. – C. 5771-5786.
108. 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. – T. 125. – №. 11. – C. 1271-1283.
109. 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. – T. 17. – №. 15. – C. 3740.
110. 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. – T. 16. – №. 24. – C. 7558.