

## Высокопрочный литой $\beta$ -титановый сплав

В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, М. П. Бурка, М. В. Карпец,  
А. В. Котко, Э. П. Печковский, А. В. Самелюк,  
С. А. Фирстов

*Методом охлаждения жидкого раствора состава (% (ат.)) 34,9Ti—15,0Zr—30,1Co—5,0Ni—7,9Cu—5,0Ga—2,2Si до комнатной температуры со скоростью 800—900 °C/с получен  $\beta$ -титановый сплав с бимодальной структурой — дендриты твердого раствора размером 1—10 мкм и частицы вторых фаз размером 0,1—0,3 мкм. Используются рентгенофазовый и дифференциальный термический анализы, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, низкотемпературное ( $T = 20$  °C) автоматическое индентирование пирамидой Берковича, а также высокотемпературное ( $T = 20—1000$  °C) кратковременное (1 мин) и длительное (1—60 мин) индентирование пирамидой Виккерса, термоактивационный анализ температурной зависимости твердости. Изучено влияние режимов термической обработки на структурное и фазовое состояния сплава, а также его механические свойства. Показано, что сопротивление сплава внешнему механическому воздействию  $H/E^*$  и твердость  $H_{IT}$  при 20 °C как в закаленном состоянии, так и после отжига в интервале температур 400—1000 °C значительно выше, чем у крупно- и мелкокристаллических материалов и соответствует таковым, находящимся в нанокристаллическом состоянии. Установлено, что сплав обладает высокой термической стабильностью: после отжига в интервале температур 400—1000 °C ( $t = 10—120$  мин) механические свойства при 20 °C остаются неизменными. При  $T \leq 800$  °C у сплава практически отсутствует ползучесть и он может рассматриваться в качестве жаропрочного. Факторами, которые обусловили высокие прочностные характеристики и термическую стабильность сплава данного состава в широком интервале температур и времени нагружения, явились: высокая дисперсность и равномерность распределения элементов бимодальной структуры, высокая плотность распределения частиц вторых фаз в матрице; повышенное напряженное состояние матрицы, обусловленное высокой плотностью распределения этих частиц.*

### Введение

Существует большое разнообразие способов управления структурой, а следовательно, и сочетанием механических характеристик титановых сплавов. Одним из плодотворных направлений является получение так называемой бимодальной микроструктуры [1—4], когда в сплаве содержатся структурные элементы двух и более фаз, различающиеся по размерам на порядок и выше, причем значительный объем занимают фазы, имеющие наноразмеры. Материалы с такой микроструктурой могут быть отнесены к естественным композиционным материалам.

Для получения бимодальной структуры в  $\beta$ -титановых сплавах обычно используют два основополагающих принципа: легирование титана большим

© В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, М. П. Бурка, М. В. Карпец,  
А. В. Котко, Э. П. Печковский, А. В. Самелюк, С. А. Фирстов, 2008

количеством  $\beta$ -стабилизирующих элементов и охлаждение жидкого расплава с повышенной скоростью. Наибольший эффект дает сочетание этих двух методов. В результате при закалке жидкого многокомпонентного титанового сплава его микроструктура приобретает вид дендритных кристаллов (представляющих собой  $\beta$ -титановый твердый раствор практически всех легирующих элементов в сплаве), распределенных в матрице. В состав матрицы входят твердый раствор на основе  $\beta$ -титана другого состава и химические соединения титана с одним или несколькими легирующими элементами (в большинстве случаев это интерметаллиды). При этом химические соединения титана имеют высокодисперсную структуру и благодаря этому обеспечивают высокие характеристики прочности; а первичные дендритные кристаллы (более крупные, к тому же разветвленные) придают сплаву пластичность. Варьируя состав и количество легирующих элементов, а также скорость охлаждения жидкого расплава, можно изменять соотношение объемной доли дендритных кристаллов и дисперсных частиц, а также их размеры и, следовательно, управлять сочетанием прочностных и пластических характеристик титанового сплава в твердом состоянии. Кроме того, выполняя последующий нагрев закаленного сплава, можно целенаправленно регулировать распад твердого раствора с образованием различных по составу и количеству вторых фаз. В результате появляется дополнительная возможность регулировать сочетание механических характеристик сплава.

Используя изложенное направление получения высокопрочных титановых сплавов, в настоящей работе изготовлен 7-компонентный титановый сплав, который после высокоскоростного охлаждения из жидкого состояния до комнатной температуры имеет характерную бимодальную структуру — в промежутках между первичными дендритными кристаллами располагаются высокодисперсные частицы вторых фаз. Работа посвящена изучению механического поведения этого сплава в условиях термического воздействия, а также кратковременного и длительного нагружения в интервале температур 20—1000 °С.

## 1. Материалы и методы

Для изготовления сплава использовали следующие компактные материалы в таких соотношениях:

Элемент	Ti	Zr	Co	Ni	Cu	Ga	Si
% (ат.)	34,9	15,0	30,1	5,0	7,9	5,0	2,2
% (мас.)	27,8	22,7	29,4	4,9	8,4	5,8	1,0

При формировании качественного и количественного состава сплава авторы исходили из следующих известных данных.

Металлы Zr, Co, Ni, Cu, Ga выполняют роль  $\beta$ -стабилизирующих элементов [5]. При этом элементы Co, Ni, Cu, Si являются также и эффективными “упрочнителями”  $\beta$ -титанового твердого раствора [5]. Кроме того, в соответствии с двойными диаграммами состояний [6] элементы Co, Ni, Cu, Ga в интервале температур 770—1050 °С образуют с титаном интерметаллиды, а кремний — силициды. Это может быть

использовано для дополнительного упрочнения сплава путем подбора режимов отжига в этом интервале температур после закалки, которые обеспечивают распад  $\beta$ -титанового твердого раствора матрицы.

Особая роль кремния состоит в том, что он является, во-первых, модифицирующим элементом, то есть обеспечивает измельчение дендритов за счет ограничения их роста. Во-вторых, наличие соответствующих флуктуаций состава жидкого раствора до начала кристаллизации и во время ее протекания может облегчить образование в нем частиц тугоплавкого силицида титана  $Ti_5Si_3$  ( $T_{пл} = 2130$  °С — наиболее тугоплавкое соединение из всех возможных соединений в данном сплаве) [6]. Именно они могут явиться первичными центрами кристаллизации в переохлажденном жидком растворе, способствуя формированию сверхмелкозернистой структуры матрицы в твердом состоянии.

Заметные различия в атомных радиусах (нм) выбранных элементов по сравнению с титаном — Ti (0,1475), Zr (0,1616), Co (0,125), Ni (0,143), Cu (0,1275), Ga (0,139), Si (0,129), а также теплоты сублимации (ккал/г-ат.) — Ti (106,5), Zr (120), Co (93), Ni (102,5), Cu (72,8), Si (40,6) — позволяли надеяться на достижение значительного переохлаждения жидкого раствора при высокой скорости охлаждения. Это необходимо, как известно [7], для образования большого количества центров кристаллизации и подавления их роста в жидком растворе, то есть для создания сверхмелкозернистой структуры сплава в твердом состоянии.

В заключение обоснования выбора состава сплава отметим, что все рассмотренные элементы образуют с титаном твердые растворы замещения.

Плавление шихты массой 100 г проводили в атмосфере очищенного аргона электродуговым способом на медной водоохлаждаемой подине в лунке с отверстием. По достижении температуры порядка 2300 °С производили проплавление (вылив) жидкого расплава в медную водоохлаждаемую изложницу диаметром 10 и длиной 60 мм. В таких условиях скорость охлаждения жидкого расплава в медной изложнице находилась в пределах 800—900 °С/с.

Для исследования в работе использовали рентгенофазовый и дифференциальный термический анализы, растровую и просвечивающую электронную микроскопию, низкотемпературное ( $T = 20$  °С) автоматическое индентирование пирамидой Берковича по методу [8—10], высокотемпературное ( $T = 20—1000$  °С) кратковременное (1 мин) и длительное (1—60 мин) индентирование пирамидой Виккерса.

## 2. Результаты и их обсуждение

### 2.1. Фазовый состав и структурное состояние сплава

Рентгенофазовый анализ сплава в закаленном состоянии показал, что его основу составляет фаза с объемно-центрированной кубической решеткой, параметр которой составляет  $a = 0,30993$  нм; содержатся и другие составляющие (рис. 1). Это позволило квалифицировать данный материал как сплав на основе  $\beta$ -титанового твердого раствора, который содержит вторые фазы.

Наличие вторых фаз в закаленном сплаве выявилось после его отжига при 750 °С (рис. 1). На дифрактограмме четко проявились пики, соответствующие линиям силицида титана  $Ti_5Si_3$  (в частности, (200), (111),

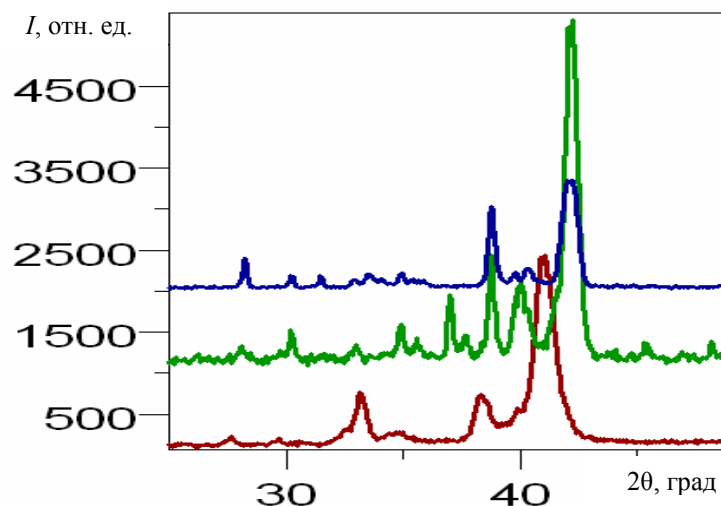


Рис. 1. Участки дифрактограмм сплава после охлаждения с высокой скоростью из жидкого состояния до комнатной температуры и последующего отжига (1 ч): I — состояние закалки; II — отжиг при  $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; III — отжиг при  $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 1—3 —  $\beta$ -титановый твердый раствор (110); 4—7 — силицид титана  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , соответственно (200), (111), (002), (210).

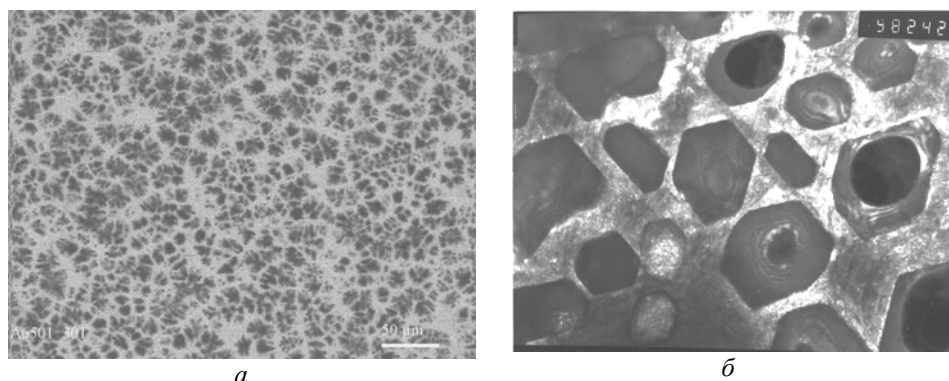


Рис. 2. Структура литого  $\beta$ -титанового сплава после охлаждения расплава с высокой скоростью: *a* — дендриты (РЭМ); *б* — частицы вторых фаз в промежутках между дендритами (ПЭМ).

(002), (210)), имеющего гексагональную решетку с параметрами  $a = 0,74540\text{ нм}$ ,  $c = 0,51535\text{ нм}$ . Менее четко выраженными оказались линии, соответствующие интерметаллидам титана с галлием и кобальтом. При повышении температуры отжига до  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  проявляется тенденция к образованию силицидов типа  $\text{TiSi}$  и  $\text{Ti}_3\text{Si}$ .

На основании этих данных можно предположить, что частицы вторых фаз в закаленном сплаве имели когерентную связь с матрицей ( $\beta$ -титановым твердым раствором), которая нарушилась после отжига при  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в результате чего проявились межфазные границы.

Наличие в сплаве второй фазы — силицида титана  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  — подтверждается также результатами электронно-микроскопических исследований “на просвет” (рис. 2).

Структура сплава состоит из дисперсных дендритных кристаллов, относительно равномерно распределенных в сверхмелкозернистой матрице (рис. 2). Структура имеет несколько размерных уровней. Первый — крупные конгломераты размером 100—150 мкм; роль их границ выполняют ориентированно расположенные дендритные колонии. Второй уровень — дендритные колонии глобулярного типа размером 10—20 мкм внутри каждого конгломерата. Третий — глобули и ветви дендритов размером ~1—5 мкм. Четвертый — дисперсные частицы вторых фаз (силицид титана  $Ti_5Si_3$ , а также интерметаллиды титана с кобальтом, никелем и медью) содержатся в большом количестве, равномерно распределены в  $\beta$ -титановом твердом растворе в промежутках между дендритами. Частицы силицида титана  $Ti_5Si_3$  имеют форму шестигранников неправильной формы размером 100—300 нм, частицы интерметаллидов — форму цилиндров диаметром 100—200 и длиной до 1 мкм. Расстояние между частицами находится в пределах 20—100 нм, то есть частицы распределены в объеме сплава с очень высокой плотностью.

Структура данного сплава может быть отнесена к типу бимодальной [1—4]. Дендриты и их колонии больших размеров (единицы и десятки микрон) представляют собой  $\beta$ -титановый твердый раствор, пересыщенный легирующими элементами замещения. Представителями малых размеров (на порядок меньше) являются силициды и интерметаллиды титана.

Таким образом, качественный и количественный состав данного сплава и высокая скорость его охлаждения обеспечили образование большого количества центров кристаллизации и ограниченную скорость их роста. В результате получен  $\beta$ -титановый сплав со сверхмелкозернистой структурой как первичных дендритных кристаллов ( $\beta$ -титановый твердый раствор), так и частиц вторых фаз различных составов, распределенных с очень высокой плотностью в объеме сплава между дендритами. Такие характеристики структурного состояния сплава, а также повышенное напряженное состояние матрицы, которое является следствием высокой плотности расположения частиц, обеспечили, как будет показано далее, высокую прочность этого сплава не только при низких, но и при повышенных температурах, а также высокую термическую стабильность (сохранение прочности при комнатной температуре после высокотемпературных отжигов).

## 2.2. Влияние отжига сплава на механические свойства при комнатной температуре

Зависимость механических свойств сплава при комнатной температуре от режимов высокотемпературных отжигов изучали методом автоматического индентирования с использованием разработанной авторами новой методологии обработки и анализа полученных результатов (рис. 3) [9, 10].

В закаленном состоянии полученный  $\beta$ -титановый сплав обладает высокой твердостью ( $H_{IT} = 9,5—10,5$  ГПа), которая находится на уровне или превышает таковую известных высокопрочных  $\alpha$ - и  $\beta$ -титановых сплавов [11]. Модуль Юнга сплава составляет  $E = 110—130$  ГПа. При контактной деформации  $\epsilon_{ec} = 9,84\%$  под индентором Берковича (угол заточки индентора  $\alpha = 65^\circ$ ) упругая деформация сплава также высока и составляет  $\epsilon_{es} = 2,5\%$ , а соответствующее ей напряжение  $\sigma_{es} = 3$  ГПа.

Рис. 3. Влияние режима отжига литого  $\beta$ -титанового сплава на механические свойства при комнатной температуре (термическая стабильность механических свойств): 1 — охлаждение из жидкого состояния с  $V = 800$  °C/c; 2 — отжиг, 550 °C (2 ч) + 750 °C (2 ч); 3 — отжиг, 800 °C (10 мин); 4 — отжиг, 900 °C (2 ч); 5 — отжиг, 1000 °C (10 мин).

Сплав обладает высокой термической стабильностью: после отжигов в интервале температур 400—1000 °C оста-

ются постоянными при 20 °C твердость (микро- и макро-), модуль Юнга  $E$ , упругая деформация  $\epsilon_{es}$  и соответствующее ей напряжение  $\sigma_{es}$  (рис. 3) (о поведении модуля Юнга и упругой деформации см. далее). Таким образом, литой  $\beta$ -титановый сплав сохраняет свои структурное и фазовое состояния неизменными при отжиге до 900—1000 °C (рис. 3). Это подтверждают и данные дифференциального термического анализа, которые показывают отсутствие фазовых превращений. Следует отметить, что после отжига при 1000 °C появляются локальные места с повышенными твердостью  $H$ , модулем Юнга  $E$  и напряжением упругой деформации  $\sigma_{es}$  (рис. 3). Это может быть обусловлено тем, что в некоторых местах сплава начинается распад  $\beta$ -твердого раствора с образованием дисперсных фаз интерметаллидов (в соответствии с двойными диаграммами состояния [6]), размеры которых находятся на наноуровне.

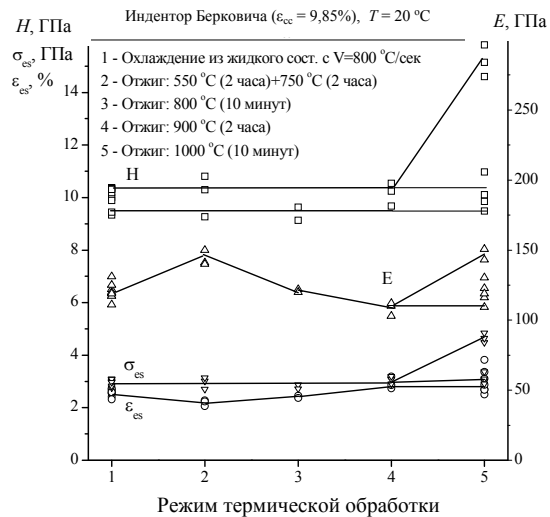
Полученные величины сопротивления сплава механическому воздействию  $H/E^*$  и твердости  $H_{IT}$  находятся в соответствующих областях структурных состояний данного сплава, отраженных на его тарировочной прямой индентирования и карте типов структурных состояний [9, 10] в ряду известных материалов (рис. 4). А именно, сопротивление сплава механическому воздействию  $H/E^*$  и его твердость  $H_{IT}$  (как в закаленном состоянии, так и после отжигов в интервале температур 400—1000 °C) значительно выше, чем у крупно- и мелкокристаллических материалов и соответствуют таковым сплавов, находящихся в нанокристаллическом состоянии (рис. 4).

### 2.3. Высокотемпературная кратковременная твердость сплава.

#### Термоактивационный анализ ее температурной зависимости

Температурная зависимость кратковременной твердости сплава может быть разделена на четыре интервала (рис. 5).

В температурном интервале I (от комнатной до ~450 °C) твердость имеет высокие значения ( $HV = 5,8—6,5$  ГПа) и снижается с очень малой скоростью. Температуру 450 °C можно назвать первой критической температурой  $T_{кр}^I \approx 450$  °C, так как при ее превышении на протяжении



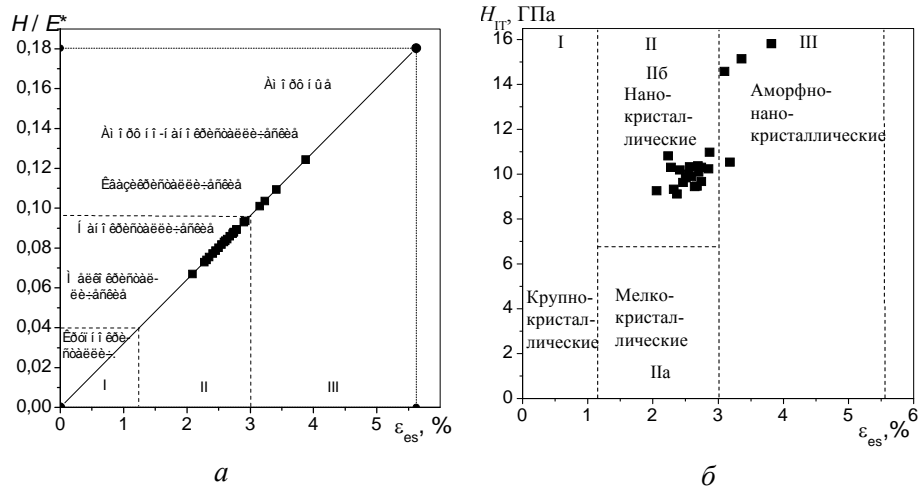


Рис. 4. Тарифовочная прямая (а) и карта типов структурных состояний (б) литого  $\beta$ -титанового сплава. Представлены значения сопротивления механическому воздействию  $H/E^*$ , твердости  $H_T$  и относительной внеконтактной упругой деформации  $\epsilon_{es}$  при 20 °С после различных режимов термической обработки. I, II, III — области типов структурных состояний: I — крупнокристаллическое (металлы и сплавы); IIa — мелкокристаллическое (одно- и многофазные сплавы, подвергнутые ТМО); IIб — нанокристаллическое (материалы, изготовленные и (или) обработанные в особых условиях; керамика; кристаллические покрытия и пленки); III — отсутствие (частичное или полное) кристаллического состояния; преобладают — аморфное, квазикристаллическое, аморфно-нанокристаллическое.

температурного интервала II отмечается резкое падение твердости. В районе  $T \approx 600$  °С происходит еще более значительное увеличение скорости снижения твердости. Соответственно, эта температура может быть названа второй критической температурой  $T_{кр}^{II} \approx 600$  °С. При повышении температуры индентирования в пределах температурного интервала III до  $T \approx 800$  °С наблюдается дальнейшее увеличение скорости снижения твердости. Критическая температура  $T_{кр}^{III} \approx 780$  °С знаменует переход к четвертому температурному интервалу снижения твердости.

Идентификацию механизмов пластической деформации в пределах каждого температурного интервала проводили методом термоактивационного анализа температурной зависимости кратковременной твердости ( $P = 10$  Н,  $t = 1$  мин). Для этого использовали методику, физически обоснованную и экспериментально подтвержденную при исследовании большого количества материалов [12]. В ее основе находится выражение

$$H = AT^{1/3} \exp(U/3kT), \quad (1)$$

где  $H$  — твердость;  $U$  — энергия активации, эВ;  $T$  — температура, К;  $k = 8,61 \cdot 10^{-5}$  эВ/К — постоянная Больцмана;  $A$  — параметр, характеризующий силовую компоненту внешнего термосилового воздействия на материал, а именно напряжение, которое обуславливает направленное движение активированных элементов структуры (дислокаций, атомов, вакансий), то есть обеспечивает пластическую деформацию.

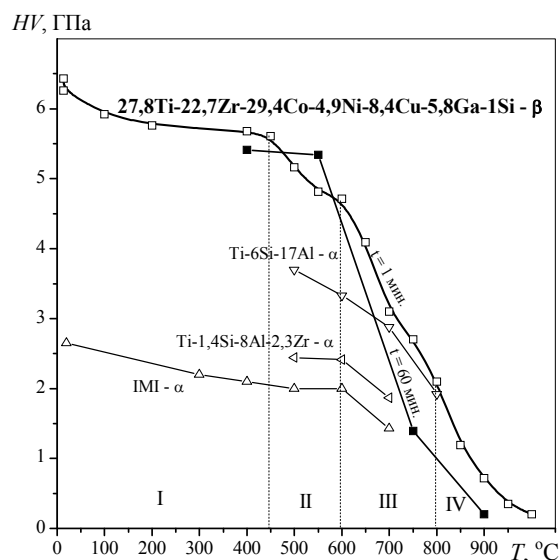
Рис. 5. Температурная зависимость кратковременной ( $t = 1$  мин) и длительной ( $t = 60$  мин) твердости  $\beta$ -сплава, закаленного из жидкого состояния. Приведены также данные для трех известных  $\alpha$ -титановых сплавов.

Для определения энергии активации  $U$  зависимость твердости от температуры перестраивали в координатах  $\ln(H/T^{1/3}) - 10^4/T$ , а затем в пределах каждого полученного прямолинейного участка (который отвечает определенному интервалу температур и, соответственно, механизму деформации) вычисляли ее:  $U = 2,583 \cdot (\Delta \ln(H/T^{1/3}) / \Delta(10^4/T))$ . Получив энергию активации  $U$  и используя выражение (1), определяли силовой параметр  $A$  в пределах соответствующего температурного интервала.

На температурной зависимости кратковременной твердости, представленной в координатах  $\ln(H/T^{1/3}) - 10^4/T$  (рис. 6, а), так же, как и на рис. 5, четко проявляются четыре температурных интервала, которые отражают различные механизмы протекания пластической деформации сплава.

В пределах температурного интервала I вклад термической активации в перемещение дислокаций очень мал ( $U_I = 0,052$  эВ), а направленное движение активированных дислокаций обеспечивается силовым фактором значительной величины ( $A = 0,48$  ГПа/К<sup>1/3</sup>) (рис. 6, б, таблица). Следовательно, вполне вероятно допустить, что деформация осуществляется преимущественно благодаря скольжению краевых компонент дислокаций в своих плоскостях, активированных силовым фактором, и в меньшей степени вследствие скольжения винтовых компонент дислокаций, активированных термическим фактором [13]. Дислокационный механизм пластической деформации в этой области температур контролируется сопротивлением решетки сплава движению дислокаций [12—15].

В температурном интервале II вклад термической активации в перемещение дислокаций резко возрастает ( $U_{II} = 0,29$  эВ) (рис. 6, таблица); соответственно, значительно снижается величина силового фактора ( $A = 0,13$  ГПа/К<sup>1/3</sup>). Энергия активации пластической деформации находится на уровне, который, согласно известным данным [12], отвечает энергии взаимодействия дислокаций с примесными атомами внедрения. В этом температурном интервале элементарным актам пластической деформации, осуществляемой по такому же механизму, как и в температурном интервале I, предшествует термически активированный отрыв участков дислокации (или полной дислокации) от атомов примесей. Этот процесс требует определенных затрат термической энергии, что и приводит к повышению энергии активации пластической деформации данного сплава





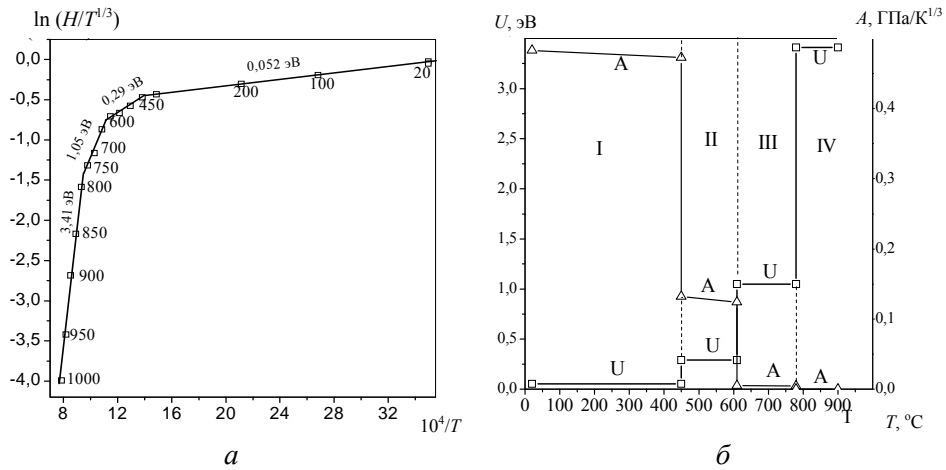


Рис. 6. Термоактивационный анализ температурной зависимости кратковременной твердости в интервале температур 20—1000 °С: *a* — зависимость твердости от температуры, представленная в координатах  $\ln(HV/T^{1/3})$ — $10^4/T$ ; *б* — значения энергии активации  $U$  и силового фактора  $A$  в пределах температурных интервалов проявления соответствующих механизмов пластической деформации (таблица).

### Параметры термоактивационного анализа температурной зависимости твердости литого $\beta$ -титанового сплава

Интервал, °С	$T/T_{пл}$ ( $T_{пл} = 1500$ °С)	Энергия активации $U$ , эВ	Силовой параметр $A$ , ГПа/К <sup>1/3</sup>	Механизм пластической деформации
I 20—450	0,17—0,41	0,052	0,483—0,473	Дислокационный
II 450—610	0,41—0,50	0,29	0,132—0,124	Дислокационный с предварительным отрывом дислокаций от атомов примесей
III 610—780	0,50—0,59	1,05	$5 \cdot 10^{-3}$	Диффузионно-дислокационный
IV 780—1000	0,59—0,66	3,41	$10^{-6}$	Диффузионный

до экспериментально наблюдаемой  $U_{II} = 0,29$  эВ. Этот процесс отрыва становится фактором, контролирующим перемещение дислокаций.

На протяжении температурного интервала III энергия активации  $U_{III} = 1,05$  эВ (рис. 6, таблица) отвечает энергии термически активированного образования порогов (ступенек) на краевых дислокациях за счет миграции вакансий с последующим перемещением образующихся ступенек вдоль линии дислокации, что обеспечивает ее переползание. Это является элементарным актом пластической деформации и соответствует диффузионно-дислокационному механизму пластической деформации. Контролирующим фактором является скорость диффузии отдельных вакансий в поле напряжения дислокации [13—15]. Как оказалось, для осуществления направленного массопереноса в сплаве в этих условиях требуется незначительный силовой фактор ( $A = 5 \cdot 10^{-3}$  ГПа/К<sup>1/3</sup>).

В пределах температурного интервала IV энергия активации составляет  $U_{IV} \approx 3,4$  эВ (рис. 6, таблица), что отвечает энергии активации миграции вакансий в титане [5]. В этом случае переход (переползание) краевой дислокации в соседнюю плоскость происходит за счет миграции вакансий, которые образовались вдоль всей линии дислокации в местах резко возросшего количества пересечений с другими движущимися краевыми дислокациями, а также вследствие диффузии атомов титана, то есть осуществляется диффузионный механизм пластической деформации. Контролирующим фактором является диффузия вакансий вдоль линии дислокаций [13—15]. В результате требуемый силовой фактор для их направленного перемещения приобрел очень низкое значение ( $A \approx 10^{-6}$  ГПа/К<sup>1/3</sup>).

Таким образом, термоактивационный анализ температурной зависимости кратковременной твердости сплава в интервале температур 20—1000 °С позволил установить механизмы его пластической деформации и температурные области их существования. При этом следует обратить внимание на следующие моменты.

Во-первых, наличие температурного интервала II, на протяжении которого контролирующим фактором пластической деформации является отрыв дислокаций от примесей внедрения, свидетельствует о значительном влиянии последних на движение дислокаций. Это может быть использовано для регулирования сочетания характеристик прочности и пластичности материала (например, благодаря использованию явления динамического деформационного старения или с помощью длительного отжига в этом интервале температур). О существовании эффекта динамического деформационного старения (ДДС) можно судить по фактам изменения характеристик упругости сплава после отжига при 750 °С (см. рис. 3), а также по превышению длительной твердости (60 мин) по сравнению с кратковременной (1 мин) в этом интервале температур (см. рис. 5).

Во-вторых, поскольку при повышении температуры нагружения переход к диффузионно-дислокационному механизму пластической деформации материалов обычно происходит в пределах  $T \approx 0,5 T_{пл}$  [12—14], а начало температурного интервала III, соответствующего этому механизму для сплава, находится в пределах  $T = 610$  °С, вполне вероятно допустить, что температура плавления данного материала составляет  $T = 1500—1550$  °С. Следовательно, температурный интервал I, на протяжении которого сохраняется высокий уровень твердости, распространяется до температуры  $T \approx 0,25 T_{пл}$ , что соответствует известным данным для материалов с высокодисперсными элементами структуры [16].

В-третьих, основываясь на том, что диффузионный механизм пластической деформации начинает проявляться в температурном интервале III, данный сплав можно деформировать начиная с температур 700—750 °С. Однако осуществлять это можно с некоторыми ограничениями, так как механизм пластической деформации включает “дислокационную компоненту” (рис. 6, таблица). Наиболее благоприятно осуществлять пластическую деформацию этого материала при  $T \geq 800$  °С — в этой области начинается температурный интервал IV, на протяжении которого протекает только диффузионный механизм, для которого необходима очень малая величина силового фактора  $A \approx 10^{-6}$  ГПа/К<sup>1/3</sup> (рис. 6, таблица).

## 2.4. Длительная твердость сплава

Влияние времени выдержки индентора на снижение твердости сплава под действием силы 1 Н при постоянной температуре (то есть разупрочнение под действием постоянной силы) изучали в интервале температур 400—900 °С (время выдержки составляло 1, 5, 10, 20, 30, 60 мин). Как видно (рис. 7, а), зависимость твердости  $HV$  сплава от времени выдержки  $t$  под индентором слабониспадающая, имеет экспоненциальный вид и может быть описана с достаточной степенью точности выражением типа  $H = a + b \cdot \exp(-ct)$ , где  $a, b, c$  — константы материала и условий испытания [17].

При температуре 550 °С после выдержки под нагрузкой более 20 мин наблюдается увеличение длительной твердости (рис. 7, а). Как уже отмечалось, это может быть обусловлено проявлением эффекта динамического деформационного старения, что отражено также на рис. 3 и 5.

Снижение твердости, как видно на рис. 7, а, практически прекращается после 5—10 мин выдержки под нагрузкой. Такое поведение длительной твердости является признаком повышенной жаропрочности данного сплава. При этом за меру жаропрочности можно принять величину, обратную относительному снижению твердости после выдержки на протяжении определенного времени по сравнению с одноминутной выдержкой [18] —  $1/\Delta HV = (HV_{t, \text{мин}} - HV_{1, \text{мин}})/HV_{1, \text{мин}}$  (рис. 7, б).

О повышенной жаропрочности данного сплава можно судить также по низкому показателю разупрочнения  $m$  в известном уравнении  $H = at^{-m}$  [19]. Так,  $m = 0,09$  при 750 °С и  $m = 0,33$  при 900 °С (рис. 7, б). С повышением температуры эффект релаксации напряжений возрастает, следовательно, величина  $m$  тоже увеличивается, однако продолжает оставаться на низком уровне.

## 2.5. Ползучесть сплава

Другим аспектом высокотемпературного индентирования в условиях выдержки индентора при постоянных температуре и приложенной силе на

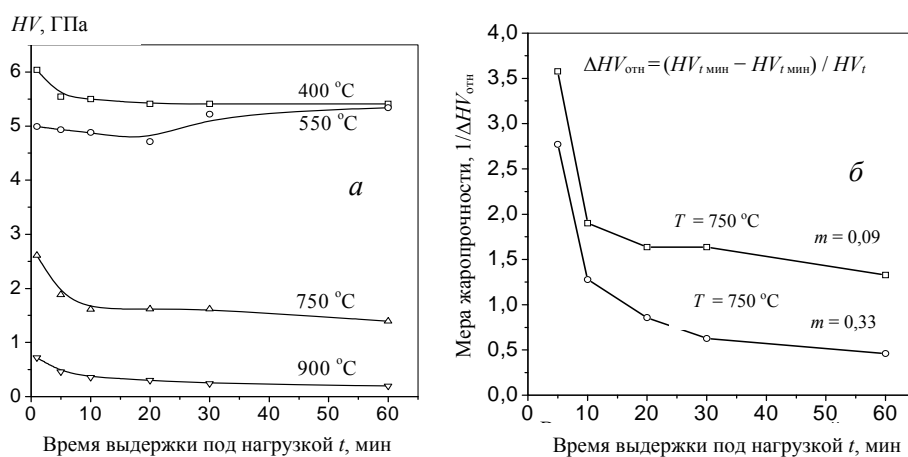


Рис. 7. Зависимость твердости (а) и величин, характеризующих жаропрочность сплава (б), от времени выдержки под индентором ( $P = 10$  Н) при различных температурах:  $1/\Delta HV_{\text{отн}}$  — величина, обратная относительному изменению твердости — мера жаропрочности;  $m$  — показатель скорости снижения твердости в выражении  $HV = at^{-m}$ .

$h_{\text{ст}}, \text{мкм}$

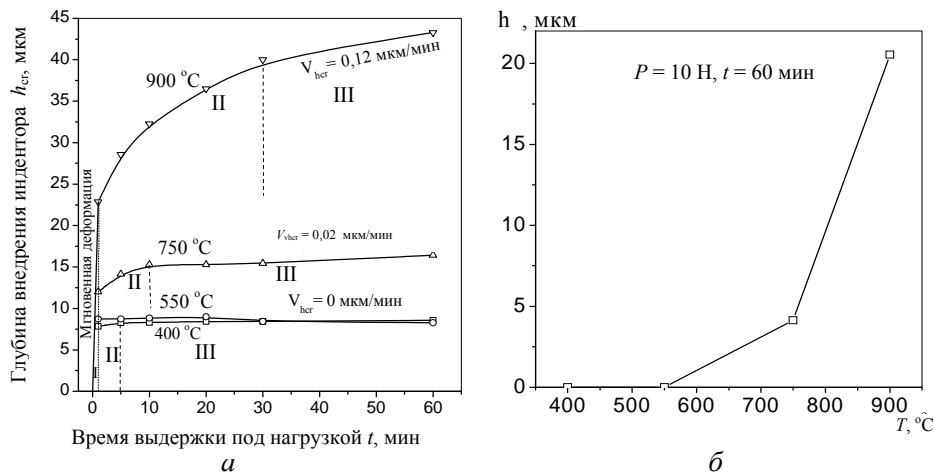


Рис. 8. Увеличение глубины внедрения индентора  $h_{cr}$  в  $\beta$ -титановом сплаве в зависимости от времени выдержки под индентором ( $P = 10 \text{ Н}$ ) (высокотемпературная ползучесть) при различных температурах: *а* — первичные кривые ползучести; *б* — зависимость ползучести  $h_{cr}$  после выдержки 60 мин от температуры.

протяжении определенного промежутка времени является ползучесть материала, которая проявляется в увеличении размеров отпечатка [12, 17].

В связи с тем, что в этих условиях сохраняется закон подобия отпечатка [12, 20], абсолютное увеличение его размеров во времени может быть характеристикой ползучести сплава. В результате представляется возможным строить и анализировать первичные кривые ползучести — зависимость размеров отпечатка (диагонали и глубины внедрения) от времени, то есть контролировать кинетику внедрения индентора в сплав (как это сделано в работе [17]).

Анализ первичных кривых ползучести  $h_{cr}(t)$  при макроиндентировании сплава в интервале температур 400—900 °C показал следующее (рис. 8).

В первую минуту нагружения внедрение индентора происходит на значительную глубину  $h_{\text{мгн}}$ , то есть с большой скоростью  $V_{\text{мгн}}$ . Эту стадию I ползучести можно назвать начальной (как показано в работе [17], она соответствует стадии мгновенной деформации при растяжении).

Следующий участок первичной кривой ползучести на протяжении 5—30 мин (в зависимости от температуры) довольно четко описывается затухающей экспоненциальной зависимостью типа  $y = y_0 + a \cdot \exp(-x/b)$  [17]. Эта стадия II ползучести при индентировании по аналогии с растяжением названа стадией неустановившейся ползучести [17]. При этом при температурах 450 и 550 °C эта стадия заканчивается после 5-минутной выдержки и при дальнейшем увеличении выдержки ползучесть практически отсутствует. При 750 °C стадия II заканчивается после 10-минутной выдержки, а скорость ползучести уже становится заметной. При 900 °C стадия II заканчивается после 30-минутной выдержки, а скорость ползучести значительно возрастает.

Участки кривых ползучести при этих температурах, соответствующие стадиям III, являются практически прямолинейными, то есть на этих стадиях скорости ползучести постоянны — это стадии установившейся

ползучести. При температуре 400 °С ползучесть отсутствует. При 550 °С на протяжении 20 мин ползучесть также отсутствует, а при выдержке больше 20 мин ползучесть незначительно снижается (как уже отмечалось, проявляется эффект ДДС). При 750 °С на стадии III ползучесть фиксируется, однако протекает с очень малой скоростью  $V_{\text{hcr}} = 0,02$  мкм/мин. При 900 °С скорость ползучести становится заметной —  $V_{\text{hcr}} = 0,12$  мкм/мин.

### Выводы

Охлаждением жидкого расплава состава (% (ат.)) 34,9Ti—15,0Zr—30,1Co—5,0Ni—7,9Cu—5,0Ga—2,2Si до комнатной температуры со скоростью порядка 800—900 °С/с получен  $\beta$ -титановый сплав с параметром объемно-центрированной кристаллической решетки  $a = 0,30993$  нм.

По типу структурного состояния сплав может быть отнесен к бимодальным: сверхмелкозернистые (1—10 мкм) глобулярные дендритные кристаллы относительно равномерно распределены в матрице в промежутках между дендритами.

При комнатной температуре  $\beta$ -титановый сплав обладает высокой твердостью ( $H_{\text{IT}} = 9,5—10,5$  ГПа). Модуль Юнга находится на уровне  $E = 110—130$  ГПа. При контактной деформации  $\epsilon_{\text{ec}} = 9,84\%$  под индентором Берковича (угол заточки индентора  $\alpha = 65^\circ$ ) упругая деформация сплава составляет  $\epsilon_{\text{es}} = 2,5\%$ , а соответствующее ей напряжение  $\sigma_{\text{es}} = 3$  ГПа.

Сопротивление  $\beta$ -титанового сплава внешнему механическому воздействию  $H/E^*$  и твердость  $H_{\text{IT}}$  при 20 °С как в закаленном состоянии, так и после отжига в интервале температур 400—1000 °С значительно выше, чем у крупно- и мелкокристаллических материалов и соответствуют таковым сплавов, находящихся в нанокристаллическом состоянии.

Исследуемый  $\beta$ -титановый сплав обладает высокой термической стабильностью: после отжига в интервале температур 400—900 °С ( $t = 10—120$  мин) остаются постоянными при 20 °С твердость (микро- и макро-), модуль Юнга  $E$ , упругая деформация  $\epsilon_{\text{es}}$  и соответствующее ей напряжение  $\sigma_{\text{es}}$ . После отжига при 1000 °С начинается распад  $\beta$ -твердого раствора с образованием дисперсных фаз титановых интерметаллидов, что приводит к появлению локальных объемов с повышенными микротвердостью  $H_{\text{IT}}$ , модулем Юнга  $E$  и напряжением упругой деформации  $\sigma_{\text{es}}$ .

На температурной зависимости кратковременной твердости установлено наличие четырех интервалов, каждый из которых характеризуется собственным механизмом пластической деформации. Определены конкретные значения их термоактивируемой и силовой характеристик. Это — дислокационный механизм ( $T_{\text{I}} = 20—450$  °С;  $U_{\text{I}} = 0,052$  эВ;  $A_{\text{I}} = 0,48$  ГПа/К<sup>1/3</sup>); дислокационный с предварительным отрывом дислокаций от атомов примесей ( $T_{\text{II}} = 450—600$  °С;  $U_{\text{II}} = 0,29$  эВ;  $A_{\text{II}} = 0,13$  ГПа/К<sup>1/3</sup> — в этом температурном интервале проявляется эффект динамического деформационного старения); диффузионно-дислокационный ( $T_{\text{III}} = 600—780$  °С;  $U_{\text{III}} = 1,05$  эВ;  $A_{\text{III}} = 5 \cdot 10^{-3}$  ГПа/К<sup>1/3</sup>); диффузионный ( $T_{\text{IV}} = 780—1000$  °С;  $U_{\text{IV}} \approx 3,41$  эВ;  $A_{\text{IV}} \approx 10^{-6}$  ГПа/К<sup>1/3</sup>). Данный сплав наиболее эффективно деформировать при температуре выше 750—800 °С (здесь проявляется действие диффузионного механизма пластической деформации).

По результатам измерения длительной твердости установлено, что данный сплав при температуре ниже 800 °С практически не проявляет ползучесть, а выше этой температуры может рассматриваться в качестве жаропрочного.

Факторами, которые обусловили высокие прочностные характеристики изученного  $\beta$ -титанового сплава в широком интервале температур и времени нагружения, явились: высокая дисперсность и равномерность распределения элементов бимодальной структуры сплава (как первичных дендритных кристаллов твердого раствора, так и частиц вторых фаз, кристаллизующихся вслед за образующимися дендритами); высокая плотность распределения частиц вторых фаз в матрице; повышенное напряженное состояние матрицы, обусловленное высокой плотностью их распределения. В свою очередь, наличие этих факторов явилось результатом данного качественного и количественного состава сплава в совокупности с высокоскоростным охлаждением из жидкого состояния.

1. Valiev R. // Nature. — 2002. — **419**. — P. 887.
2. Wang Y. M., Chen M. W., Zhou F. H. and Ma E. // Ibid. — 2002. — **419**. — P. 912.
3. He G., Eckert J., Loser W. and Schultz L. // Nat. Mater. — 2003. — **2**. — P. 33.
4. He G. and Hagiwara M. Ti alloy design strategy for biomedical applications // Mater. Sci. and Engineering. — 2006. — **26**. — P. 14—19.
5. Цвиккер У. Титан и его сплавы. — М.: Металлургия, 1979. — 512 с.
6. Барабан О. М., Коваль Ю. Н. Структура и свойства металлов и сплавов: (Справ.). Кристаллическая структура металлов и сплавов. — К.: Наук. думка, 1986. — 598 с.
7. Inoue A. Bulk amorphous alloys // J. Appl. Phys. — 2000. — **87**. — P. 1141—1152.
8. ISO 14577-1:2002(E). Instrumented indentation test for hardness and materials parameters — Part 1: Test method. Date: 2002-09-22.
9. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Мамека Н. А. Уравнение индентирования // Доп. Національної академії наук України. — 2007. — № 12. — С. 100—106.
10. Горбань В. Ф., Мамека Н. А., Печковский Э. П., Фирстов С. А. Идентификация структурного состояния материалов методом автоматического индентирования // Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи-2007. 23—27 апреля 2007 г., Харьков, Украина. Т. I. Наноструктурные материалы. — С. 52—55.
11. Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Фирстов С. А., Котко А. В. Характеристики прочности и пластичности литых сплавов на основе титана и хрома, закристаллизованных с высокой скоростью охлаждения // Электронная микроскопия и прочность материалов. — 2007. — Вып. 14. — С. 40—46.
12. Борисенко В. А. Твердость и прочность тугоплавких материалов при высоких температурах. — К.: Наук. думка, 1984. — 212 с.
13. Красовский А. Я. Физические основы прочности. — К.: Наук. думка, 1977. — 140 с.
14. Полухин П. И., Горелик С. С., Воронцов В. К. Физические основы пластической деформации. — М.: Металлургия, 1982. — 584 с.
15. Халл Д. Введение в дислокации. — М.: Атомиздат, 1968. — 280 с.
16. Мильман Ю. В. Новые методики микромеханических испытаний материалов методом локального нагружения жестким индентором // Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя. — К.: Наук. думка, 1998. — С. 637—661.
17. Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Фирстов С. А. Ползучесть титанокремнистого карбида  $Ti_3SiC_2$  при индентировании // Электронная микроскопия и прочность материалов. — 2006. — Вып. 13. — С. 72—86.
18. Фирстов С. А., Печковский Э. П., Иванова И. И. и др. Влияние состава и пористости спеченных титановых наноламинатов на механические свойства при высоких температурах // Проблемы прочности. — 2006. — № 6. — С. 79—94.
19. Шишочкин В. П. Влияние продолжительности нагрузки на твердость металлов и их сплавов // Журн. теор. физики. — 1938. — **8**, № 18. — С. 1613—1628.
20. Григорович В. К. Твердость и микротвердость металлов. — М.: Наука, 1976. — 230 с.