



ДИСПЕРСИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ — ПУТЬ К ПОВЫШЕНИЮ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ (ОБЗОР)

Г. М. Григоренко, О. М. Задорожнюк

Выполнен обзор отечественных и зарубежных литературных данных о способах упрочнения титановых сплавов нового поколения. Подробно рассмотрен способ дисперсионного упрочнения частицами алюминидов и силицидов титана. Прирост прочности за счет выделения частиц избыточных фаз зависит в первую очередь от свойств и структуры этих фаз, их связи со структурой матрицы, формы и размера частиц, расстояния между ними и характера распределения частиц в матрице. Такие многокомпонентные сплавы титана требуют детального изучения структурных особенностей и механических свойств.

Review of national and foreign literature data about methods of strengthening the titanium alloys of new generation was made. Method of dispersed strengthening of titanium with particles of aluminides and silicides was studied in detail. The increment in strength due to precipitation of particles of excessive phases depends, first of all, on properties and structure of these phases, their bonding with matrix structure, shape and size of particles, distance between them and nature of distribution of particles in matrix. Such multi-component titanium alloys require detail study of structure peculiarities and mechanical properties.

Ключевые слова: титановые сплавы; дисперсионное упрочнение; интерметаллиды; алюминиды; силициды; структура; прочность; дислокация; механические свойства

Титановые сплавы благодаря уникальному сочетанию таких физических и механических характеристик, как высокая удельная прочность, достаточная технологическая пластичность и высокая коррозионная стойкость, являются одними из наиболее привлекательных конструкционных материалов, в особенности в авиаракетостроении, химическом машиностроении, медицине и других отраслях народного хозяйства.

Основными требованиями к титановым сплавам, применяемым в ракетостроении, являются высокая удельная прочность, малый удельный вес, а в некоторых случаях, — низкая хладоломкость и др.

Высокая коррозионная стойкость титана в атмосферных условиях, морской воде и высокоагрессивных средах обуславливает его эффективное использование для изготовления конструкций, работающих в экстремальных условиях эксплуатации. Так, в кораблестроении титановые сплавы применяются главным образом как коррозионностойкий материал в морской среде. Как правило, используют сплавы, хорошо сваривающиеся и характеризующиеся удовлетворительной технологической пластичностью.

Кроме того, титановые сплавы применяются в химическом, тяжелом, энергетическом и транспортном машиностроении, машиностроении для легкой, пищевой промышленности и в бытовых приборах.

Одним из ценных свойств титана является его биологическая совместимость с живой тканью. Сочетание высокой удельной прочности и практически идеальной совместимости титана и его сплавов с тканями человеческого организма делает их наиболее перспективным материалом для изготовления протезов и имплантов. Титан успешно используется и как броневой материал.

Наряду с интенсификацией использования титановых сплавов растут и требования к их прочности. Высокопрочные сплавы ВТ-20 и ВТ-22 уже не совсем соответствуют им, и в ВИАМ разработан новый сплав ВТ-23М. Но и его механические свойства нужно повышать.

Рациональное решение задачи повышения уровня конструктивной прочности заключается в комплексном применении способов объемного и поверхностного упрочнения. Необходимость обеспечения высокого уровня механических свойств требует контроля и управления множеством структурных параметров металлического материала, в том числе размерами зерен; объемной долей, дисперсностью,



морфологией и характером расположения частиц различных фаз; содержанием легирующих элементов в твердом растворе; плотностью дислокаций; типом дислокационной структуры; структурой и свойствами поверхностного слоя (толщиной слоя, его адгезией, типом поверхностного упрочнения), структурой переходного слоя.

Управление структурой металлических материалов с целью повышения их механических свойств имеет важное практическое значение. Варианты решения этой задачи присутствуют во многих работах материаловедческого характера [1–4]. Деформация и разрушение кристаллических тел под действием приложенных сил — это основные факторы, определяющие механические свойства материалов [1, 5].

Сопротивление деформированию металлических материалов в кристаллическом состоянии может быть увеличено за счет четырех принципиально различных механизмов упрочнения. Это субструктурное, твердорастворное, поликристаллическое и многофазное упрочнение. В современных конструкционных материалах чаще всего используется комбинированное воздействие нескольких из этих механизмов, нередко и всех четырех.

В чистых металлах увеличение сопротивления деформированию осуществляется исключительно за счет субструктурного упрочнения [6], достигаемого при введении в кристаллическую решетку большого количества дефектов — дислокаций при плотностях, имеющих значения $1 \cdot 10^{18} \dots 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$. Дислокации, скользящие через хаотически расположенные неподвижные дислокации, испытывают со стороны последних сопротивление двойкой природы. Во-первых, это упругое торможение, обусловленное совокупным упругим полем всех дислокаций, присутствующих в материале (дислокационным ансамблем). Во-вторых, это контактное торможение, вызванное взаимодействием скользящих дислокаций с конкретными неподвижными дислокациями. Скользящие дислокации могут пересекать неподвижные. При этом образуются пороги, волочение которых в процессе деформации приводит к генерации точечных дефектов (вакансий, межузельных атомов). Другой вид контактного взаимодействия — дислокационные реакции, когда взаимодействующие дислокации образуют новую дислокацию с другими параметрами. Такие реакции могут приводить к формированию дислокационных барьеров, препятствующих скольжению последующих дислокаций [7].

Благодаря упругому взаимодействию и междислокационным реакциям дислокации не сохраняют хаотического расположения, а создают различные субструктуры, отличающиеся определенным порядком в их расположении. Типы дислокационных субструктур (хаотическое распределение дислокаций, скопления, сетчатая субструктура, неразориентированные ячейки, микрополосовая субструктура и фрагментированная) и их классификация приведены в работе [8]. Типы дислокационных субструктур

в деформированных металлах и сплавах можно разделить на два больших класса: неразориентированные субструктуры и разориентированные. В первом случае могут присутствовать небольшие разориентировки, но они не превышают $0,5^\circ$. В этом классе выделяются: хаотическое распределение дислокаций (хаос); скопления дислокаций; дислокационные клубки; сетки; ячейки; ячеисто-сетчатая субструктура. К разориентированному классу субструктур относятся такие типы распределения дислокаций, в которых присутствуют разориентировки, превышающие $0,5^\circ$ (ячейки с разориентировками; ячеисто-сетчатая субструктура с разориентировками; микрополосовая субструктура; субструктура с многомерными дискретными и плавными разориентировками (ориентационный хаос); фрагментированная; двойниковая). При умеренных деформациях возникают неразориентированные субструктуры, при больших — разориентированные [8]. Сопротивление движению дислокации через упорядоченное расположение дислокаций (через субструктуру) отличается от сопротивления при движении через их хаотическое распределение. Если в последнем случае оно зависит только от плотности дислокаций, то при организации субструктуры — уже от параметров последней. Это явление и называется субструктурным упрочнением, способствующим упрочнению чистых металлов. В формировании прочности закаленной стали оно дает значительный вклад, порой превышающий вклад других видов упрочнения. В последнее время развиваются технологии, позволяющие создавать определенные субструктуры в различных металлических сплавах, обеспечивающих им стабильные прочностные свойства.

Твердорастворное упрочнение основано на введении в кристаллическую решетку основного металла элементов замещения или внедрения. В случае введения второго элемента в кристаллическую решетку основного металла может образовываться твердый раствор замещения или внедрения. При взаимодействии атомов замещения или внедрения с атомами основного металла, во-первых, может образоваться определенный порядок в расположении атомов (ближний или дальний), во-вторых, кристаллическая решетка основного металла искажается вследствие различного размера атомов, образующих твердый раствор. Особенно большие искажения возникают при образовании твердых растворов внедрения (например, атомы углерода или азота в железных сплавах). В процессе пластической деформации дислокации при своем движении разрушают ближний порядок в сплаве и преодолевают искажения кристаллической решетки. Это повышает работу сопротивления деформированию. Соответственно возникает вклад в сопротивление деформированию, обусловленный наличием ближнего порядка, и вклад, вызванный размерным эффектом из-за искажения кристаллической решетки. Один из основных механизмов упрочнения закаленной углеродистой стали, широко используемой в техни-

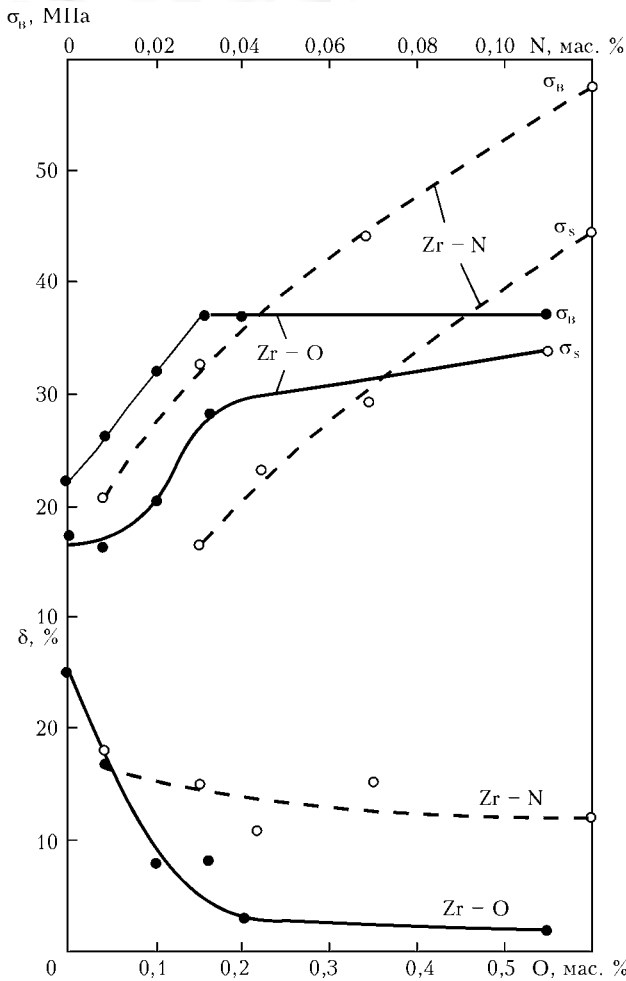


Рис. 1. Влияние содержания кислорода (Zr-O) и азота (Zr-N) на предел прочности σ_b и относительное удлинение δ циркония [8]

ке, — твердорастворное упрочнение. Примером его использования является введение азота в кристаллическую решетку аустенитной стали [9]. Также примером могут послужить быстрорежущие стали, в состав которых путем легирования добавляют 5 мас. % молибдена и 6 мас. % вольфрама, а также титановые сплавы, упрочненные за счет легирования β -стабилизаторами, такими как молибден, ванадий, хром и др.

Другой аспект современного применения твердорастворного упрочнения — создание материалов с аномальной температурной зависимостью сопротивления деформированию. Это бинарные сплавы с определенным соотношением компонентов, у которых с ростом температуры предел текучести не снижается, а наоборот, возрастает. Типичными примерами таких материалов являются интерметаллиды TiAl, Ni₃Al, Ni₃Ge и др., которые используются в технике как жаропрочные материалы [7].

В особую группу также можно выделить сплавы на основе никелидов титана, в которых формоизменение материала осуществляется по мартенситному или двойниковому механизму [10], благодаря которому в образце можно достигнуть значительной деформации без интенсивного развития в материале процессов скольжения. Наблюдаемый в этом случае предел текучести (фазовый предел текучести) ма-

териала не связан со скольжением, и поэтому при его превышении материал способен выдерживать длительные циклические нагрузки без разрушения.

В последние годы широко применяется внутреннее окисление, при котором диффундирующий в образец кислород при отжиге взаимодействует с химически активными легирующими элементами, образуя равномерно распределенные в объеме дисперсные выделения оксидов. Кислород по эффективности упрочняющего действия уступает только азоту. На рис. 1 приведен пример воздействия кислорода и азота на цирконий [11].

Большинство используемых на практике материалов — поликристаллы. *Поликристаллическое тело* состоит из областей (зерен), каждая из которых представляет собой монокристалл, но эти отдельные монокристаллы повернуты относительно друг друга под некоторым углом (десятки градусов). Зерна разделяют границы. Наличие границ зерен в поликристалле приводит к его дополнительному упрочнению по сравнению с монокристаллом. Экспериментально установлено, что с уменьшением среднего размера зерна d прочность S возрастает в большинстве случаев в соответствии с соотношением

$$S_{\text{полукр}} \sim kd^{-1/2},$$

где k — константа, не зависящая от размера зерна [12].

В последние годы интенсивно развиваются технологии, связанные с использованием ультрамелкозернистых поликристаллических материалов [13]. Таким путем удается значительно повысить сопротивление деформированию, поскольку мелкие зерна в своих границах накапливают большую избыточную энергию. Для ограничения их роста при повышенных температурах границы зерен закрепляют малорастворимыми частицами вторых фаз. Они препятствуют миграции (движению) границ и тем самым росту зерен. Эффективность закрепления границ зерен определяется размером и объемной долей частиц второй фазы. Использование ультрамелкозернистых материалов весьма перспективно, однако пока остается нерешенной проблема стабильности микроструктуры при повышенных температурах [13, 14].

Многофазное упрочнение чаще всего заключается в образовании мелких выделений второй фазы в матрице основного металла или сплава. К этому типу упрочнения относится и дисперсионное упрочнение. Указанные выделения могут иметь ту же самую или иную кристаллическую решетку, создавать поля напряжений, быть перерезаемыми или непроходимыми для дислокаций. В любом случае они создают дополнительные препятствия для движения дислокаций и могут значительно повышать прочность материала. Таким способом, например, повышают прочность отпущенной стали и многих алюминиевых сплавов. В отличие от твердорастворного, субструктурного и поликристаллического многофазное упрочнение может серьезно снизить пластичность металлического материала, что часто



является существенной проблемой при использовании многофазных материалов.

Основная трудность физики упрочнения заключается в невозможности выделить один механизм упрочнения в качестве основного, что, по-видимому, объясняется пока отсутствием адекватной теории, описывающей формирование предела текучести даже для наиболее простых случаев, а именно чистых металлов и твердых растворов.

Частицы избыточных фаз могут более существенно, чем растворенные атомы, влиять на пластическую деформацию во всем интервале температур. Обычно в сплавах они находятся в окружении матрицы — твердого раствора на базе основного металла — и являются эффективными барьерами для скользящих в матрице дислокаций.

Дисперсионное упрочнение и упрочнение дисперсными частицами описываются механизмом Орована. Согласно этой модели дислокации при движении будут удерживаться на частицах до тех пор, пока прикладываемое напряжение не будет достаточным для того, чтобы линия дислокаций изогнулась и прошла между частицами, оставив около них дислокационную петлю [15].

Упрочнение, достигаемое за счет выделения дисперсных включений в процессе кристаллизации металла или термообработки называется дисперсионным, а за счет введения дисперсных частиц в расплав или исходную шихту и последующего формирования или спекания — дисперсным [5]. Такой переход от одного вида упрочнения к другому достаточно наглядно разобран в работе [3].

Выделение из твердого раствора мелких частиц не только вызывает повышение твердости, но и препятствует росту зерна при нагреве [2].

Дисперсионное упрочнение — это упрочнение металла или сплава за счет образования химически устойчивых неметаллических фаз субмикронного размера, которые тормозят перемещение дислокаций при высокой температуре [16].

В дисперсионно-упрочненном сплаве дисперсные частицы образуются из матрицы. Границы между решеткой матрицы и выделениями могут быть когерентными, полукogerентными, некогерентными, т. е. изменяются в зависимости от стадии распада перенасыщенного твердого раствора. В начале распада соблюдается определенное ориентационное соотношение между решеткой матрицы и выделениями, затем по мере развития процесса распада межфазная граница раздела изменяется от малоугловой к большеугловой. Выделение, если оно не зародилось на границе, полностью окружено одинаково ориентированной матрицей. При повышении температуры частицы могут вновь растворяться в твердом растворе.

Выделения избыточных фаз могут обеспечить прирост прочности вплоть до температуры солидуса сплава. Но не все фазы вызывают упрочнение, а если оно и происходит, то изменяется в широких пределах. Прирост прочности за счет выделения

частиц избыточных фаз зависит в первую очередь от свойств и структуры этих фаз, их связи со структурой матрицы, формы и размера частиц и расстояния между ними, характера распределения частиц в матрице. В общем, можно сказать, что наибольшего упрочнения сплава можно ожидать в тех случаях, когда дисперсная фаза равномерно распределена в объеме сплава, а расстояние между ее частицами мало. Дисперсионное упрочнение или твердение может достигаться и при старении (отпуске) в результате распада образовавшегося после закалки пересыщенного твердого раствора (метастабильной фазы).

Титан — полиморфный металл, который может находиться в виде двух аллотропических модификаций: низкотемпературной α , устойчивой до $882,5^\circ\text{C}$ и имеющей гексагональную плотноупакованную решетку (ГПУ) с параметрами $a = 0,29511$ нм, $c = 0,46848$ нм, соотношением осей $c/a = 1,5873$ и от $882,5^\circ\text{C}$ до точки плавления (1660 ± 20) $^\circ\text{C}$ в виде высокотемпературной β -модификации титана с объемноцентрированной кубической решеткой (ОЦК) и параметром $a = 0,3282$ нм. В чистом титане при нормальной температуре не удается сохранить β -фазу даже при быстром охлаждении металла, нагретого выше точки β - α -превращения, например закалкой в воду. При охлаждении с любой скоростью имеет место превращение β -фазы в α -фазу, которое носит бездиффузионный, мартенситный характер. Однако в зависимости от скорости охлаждения получаются различные конечные микроструктуры чистого титана: от обычной полиэдрической равновесной структуры α -фазы, характерной вообще для чистых металлов при медленном охлаждении (рис. 2), до мартенситоподобной в виде зазубренных пластинок при быстром охлаждении. Такая игольчатая структура превращенной α -фазы носит название α' -фазы (рис. 3).

В качестве конструкционного материала используют технический титан, содержащий ряд примесей, из которых основными являются примеси внедрения (кислород, азот, водород, а также углерод). Эти элементы повышают прочность титана и в разной степени снижают пластичность и вязкость металла, в частности, водород и азот значительно охрупчивают титан, что влечет за собой необходимость ограничения их содержания.

В связи с характером воздействия на титан различных легирующих элементов промышленные сплавы по типу структуры подразделяются на следующие группы: α -сплавы, псевдо- α -сплавы (сплавы на основе α -фазы с небольшим количеством β -фазы в равновесном состоянии 2...7 %), (α + β)-сплавы, псевдо- β -сплавы (сплавы на основе β -структуры с небольшим количеством α -фазы) и β -сплавы.

В соответствии со строением электронной оболочки атома для титана наиболее характерны соединения, в которых он четырехвалентен. Производ-

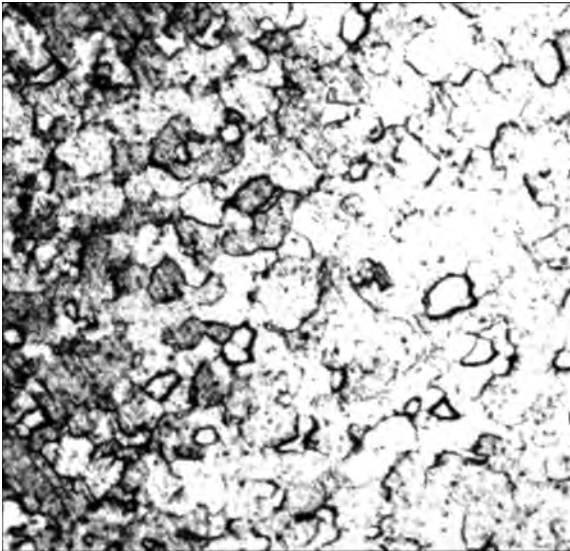


Рис. 2. Полиэдрическая микроструктура иодидного титана, $\times 300$



Рис. 3. α' -фаза в техническом титане, $\times 300$

ные двухвалентного титана неустойчивы, их известно немного.

В легировании титана, как и в случае легирования железа, основное значение имеет способность к растворению легирующего элемента в титане и влияние его на положение критической точки (температура $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения) [4].

В соответствии с этим все элементы разделены на группы А и Б. К группе А относятся элементы, неограниченно (или значительно) растворимые в титане, к группе Б — ограниченно растворимые в титане, которые при сравнительно небольшом количестве образуют химические соединения с титаном (титаниды) [4].

Кроме того, легирующие элементы повышают температуру перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ (класс элементов I) или понижают ее (II). Если элемент изоморфен α -титану, т. е. имеет гексагональную кристаллическую решетку, то он расширяет α -область (I класс). Если элемент изоморфен β -титану, т. е. имеет кубическую объемноцентрированную решетку, то он расширяет β -область (II класс). Элементы первого класса называют α -стабилизаторами (алюминий, кислород, азот, углерод), элементы II класса — β -стабилизаторами (ванадий, хром, железо, никель, медь, ниобий, молибден и др.) [4].

Наличие у сплавов титана высокотемпературной модификации твердого раствора (β), способной к значительному переохлаждению, обуславливает получение разнообразных структур в зависимости от термической обработки. Полиморфное $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение может иметь два различных механизма.

При высоких значениях температуры, т. е. при небольшом переохлаждении относительно равновесной температуры $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода, превращение происходит обычным диффузионным путем, а при значительном переохлаждении и, следовательно, при низкой температуре, когда подвижность атомов мала, — по бездиффузионному мартенситному механизму [4]. В первом случае образуется полиэдри-

ческая структура α -твердого раствора, во втором — игольчатая α' .

Легирующие элементы, снижающие температуру $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения, способствуют получению мартенсита, тогда как при малом легировании для этого требуется интенсивное охлаждение. При очень высоком содержании β -стабилизаторов температура $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения снижается до нуля и β -твердый раствор охлаждается до комнатной температуры без превращений [4].

Титановые сплавы классифицируют по различным признакам. Наиболее распространена классификация сплавов по фазовому составу. Помимо уже перечисленных α -сплавов, псевдо- α -сплавов, ($\alpha + \beta$)-сплавов, псевдо- β и β -сплавов, она включает сплавы, упрочненные интерметаллидами [17–19].

Модуль упругости интерметаллидов менее интенсивно снижается с повышением температуры, чем аналогичное свойство сплавов с неупорядоченной кристаллической структурой, а коэффициент самодиффузии в интерметаллидах на несколько порядков меньше, чем в неупорядоченных сплавах при сопоставимых температурах. На этом основании можно ожидать значительно меньшей скорости ползучести в сплавах с упорядоченной структурой. Интерметаллиды, содержащие легкие элементы (алюминий, бериллий) в качестве основных элементов, отличаются малой плотностью, что обеспечивает высокие удельные прочностные характеристики, важные для авиации и ракетной техники.

Алюминиды титана. В системе Ti–Al существуют такие интерметаллидные соединения: Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_2$, $TiAl_3$, $\alpha TiAl_3$. Из них с точки зрения дисперсионного упрочнения наибольший интерес представляют Ti_3Al и $TiAl$. Твердость алюминидов титана составляет 7,0...9,5 ГПа [20].

Область гомогенности алюминиды титана Ti_3Al при комнатной температуре простирается от 15 до 23 мас. % алюминия и сохраняет упорядоченную структуру до температуры 1090 °C [21]. Фаза α_2

(Ti₃Al) имеет ГПУ кристаллическую структуру, близкую к решетке α-фазы, но отличается от нее упорядоченным расположением атомов титана и алюминия. Периоды решетки α₂-фазы следующие: $a_{\alpha_2} = 2a_{\alpha}$; $c_{\alpha_2} = c_{\alpha}$ ($a_{\alpha_2} = 0,577$ нм; $c_{\alpha_2} = 0,460$ нм; $c/a = 0,797$) [22]; плотность алюминида Ti₃Al равна 4,20 г/см³.

При комнатной температуре пластичность алюминида Ti₃Al ничтожно мала ($\delta < 1\%$), что обусловлено особенностями его дислокационного строения и свойствами дислокаций [23].

Механические свойства интерметаллида Ti₃Al при комнатной температуре сильно зависят от чистоты по примесям, типа и параметров микроструктуры, размера и формы микроструктуры. Поэтому механические свойства интерметаллида Ti₃Al меняются в широких пределах [24, 25]: $\sigma_b = 220...600$ МПа, $\delta = 0...0,5\%$. Модули упругости ($E \approx 140$ ГПа; $G \approx 52,5$ ГПа) в меньшей степени зависят от указанных выше факторов. Механические свойства алюминида Ti₃Al могут быть улучшены легированием. Наилучшие результаты дает легирование алюминида Ti₃Al ниобием, так что система Ti₃Al–Nb является основополагающей при разработке сплавов на его основе.

Алюминид γ(TiAl) характеризуется упорядоченной тетрагонально-искаженной гранцентрированной решеткой, аналогичной сверхструктуре CuAu, в которой слои, упакованные атомами титана, чередуются со слоями, занятыми атомами алюминия. Периоды решетки γ-фазы следующие: $a = 0,3984...0,3949$ нм; $c = 0,4065...0,4089$ нм; $c/a = 1,020...1,035$. Периоды решетки и соотношение c/a возрастают с увеличением содержания алюминия. Плотность алюминида TiAl равна 3,84 г/см³.

В зависимости от чистоты и микро-структуры механические свойства интерметаллида TiAl колеблются в довольно широких пределах и при комнатной температуре составляют $\sigma_b = 350...580$ МПа, $\delta = 0,5...1,5\%$ [21, 26, 27]. Модули упругости алюминида TiAl при 20 °C равны $E = 175$ ГПа, $G = 67$ ГПа. Микротвердость составляет 1670 МПа, а твердость по Роквеллу — HRB 88 [28].

Мелкозернистый интерметаллид TiAl проявляет определенную склонность к сверхпластичности: при 800 °C и скорости деформации $8,3/10^{-4}$ с⁻¹ удлинение составляет 225 % [29].

Сплавы, упрочненные интерметаллидом TiAl, разделяют на две группы: однофазные γ-сплавы и двухфазные (γ + α₂)-сплавы [21, 30–32]. Из двухфазных сплавов наилучшей пластичностью отличаются сплавы, содержащие 35...37 мас. % алюминия [33].

Диаграмма фазовых равновесий системы Ti–Al приведена на рис. 4. Наряду с интерметаллидами также известно упрочнение силицидами.

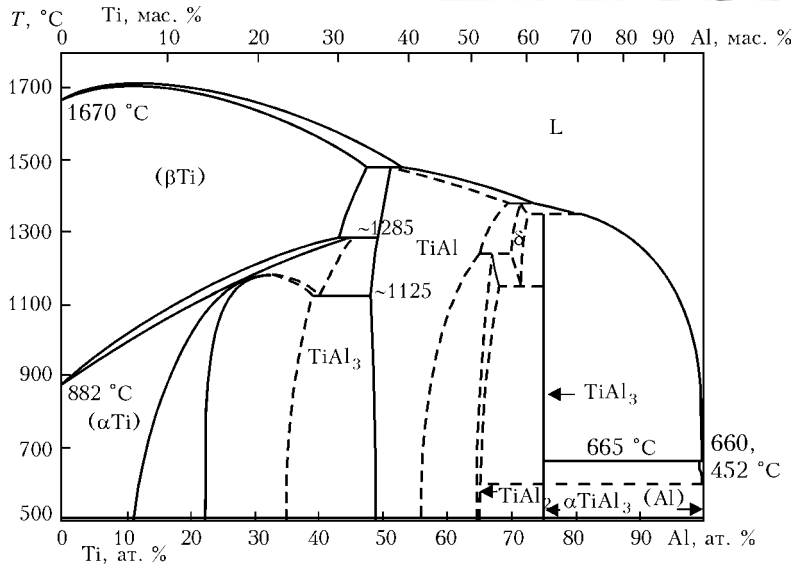


Рис. 4. Диаграмма фазовых равновесий системы Ti–Al

Силициды титана. Диаграмма фазовых равновесий системы Ti–Si (рис. 5) имеет большое сходство с диаграммой фазовых равновесий системы Fe–C. В сплавах обеих систем присутствуют эвтектическое, эвтектоидное и мартенситное превращения, имеет место ограниченная растворимость легирующего элемента, резко изменяющаяся с температурой. Выделение упрочняющей фазы происходит при снижении растворимости кремния в матрице в соответствующих интервалах температур в виде первичных, вторичных и третичных силицидов (подобно тому, как в углеродистых сталях различают первичный, вторичный и третичный цементит) [34].

Растворимость кремния в α- и β-Ti меньше 0,3 мас. % при 800 °C, около 2 мас. % при 1000 °C и около 3 мас. % при 1200 °C. Известно существование шести соединений в системе Ti–Si: Ti₃Si, Ti₅Si₃, Ti₅Si₄ (ромбическая), Ti₅Si₄ (гексагональная), TiSi (двух модификаций) и TiSi₂ [35–38].

Подробные исследования фазовых равновесий в системе Ti–Si представлены в работе [39]. Авторы отмечают, что силицид Ti₃Si в сложном компонентных сплавах не обнаружен. В бинарном сплаве его стабильность сильно зависит от примесей кислорода и углерода, и обычно он присутствует в структуре только после отжига при длительных выдержках. Силицид Ti₅Si₃ зафиксирован в большинстве простых и сложнотитанированных сплавов данной системы. Он является наиболее жаропрочным ($T_{пл} = 2130$ °C), что позволяет использовать его в качестве упрочняющей фазы.

Следует отметить интересные данные об изменении типа упрочняющей фазы в эвтектических сплавах системы Ti–Zr–Al–Si. При увеличении содержания циркония в сплавах данной системы от 5 до 18 мас. % вместо фазы типа Ti₅Si₃ возникает фаза (Ti,Zr)₂(Si,Al), которая более дисперсна [35]. Установлено, что в композитах, упрочненных фазой такого типа, в опытах на растяжение или изгиб при комнатной температуре удается получить пластич-

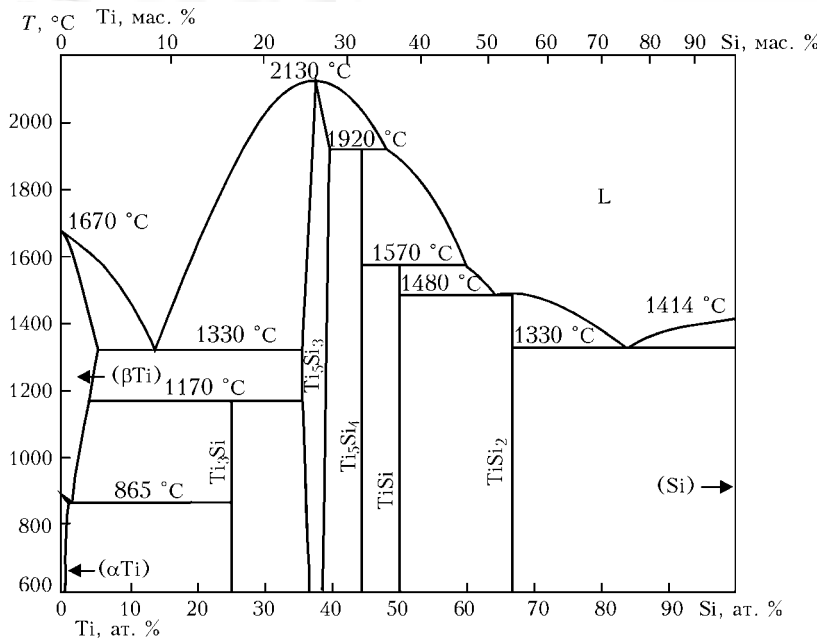


Рис. 5. Диаграмма фазовых равновесий системы Ti-Si

ность, превышающую 2 %, в то время как эвтектические сплавы, упрочненные фазой Ti_5Si_3 , имеют в литом состоянии пластичность не более 1 %.

Кристаллическая структура силицида Ti_5Si_3 представляет собой сложный гексагон $D8_8$ с параметрами решетки $a = 0,514$ нм, $c = 0,744$ нм. Он имеет плотность $4,32$ г/см³, коэффициент интенсивности напряжений $K_{IC} = 7$ МПа·м^{1/2}, прочность $\sigma_b = 11,3$ ГПа (при температуре 1000 °C), пластичность $\delta \approx 1,5$ %, модули упругости $E = 156$, $G = 61$ ГПа и твердость по Викерсу 970 ± 20 HV_1 [40].

Силицид $TiSi_2$ имеет орторомбическую структуру $C54$ с параметрами решетки $a = 0,8267$, $b = 0,4800$, $c = 0,855$ нм и плотность $4,07$ г/см³. Температура плавления составляет 1480 °C, модули упругости $E = 256$, $G = 103$ ГПа, прочность $\sigma_b = 8,7$ ГПа (при температуре 700 °C) и твердость по Викерсу HV_1 815 ± 15 [40].

В состоянии непосредственно после литья титановый сплав, упрочненный силицидами, отличается мелкозернистой доэвтектической, эвтектической или слегка заэвтектической микроструктурами в зависимости от содержания кремния. Микроструктура эвтектического сплава состоит из мелкодисперсных частиц силицида Ti_5Si_3 прерывистой (дискретной) стержнеобразной формы внутри матрицы гексагонального плотноупакованного твердого раствора $\alpha-Ti(Si)$, доэвтектическая микроструктура — из закристаллизовавшихся первичных зерен $\alpha-Ti(Si)$ и окружающей их эвтектики [41].

Упрочненный силицидами титановый сплав имеет предел текучести 800 МПа, твердость по Бринеллю HV $350...400$ и достаточные пластичность и ударную вязкость, критический коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} более 23 МПа·м^{1/2} при комнатной температуре и вплоть до 500 °C, а при 650 °C он возрастает до 30 МПа·м^{1/2} (при том, что сам силицид Ti_5Si_3 имеет $K_{IC} = 7$ МПа·м^{1/2}). Предел те-

кучности при 650 °C будет составлять $\sigma_{0,2} \geq 250$ МПа, а предел прочности при растяжении превосходит $\sigma = 450$ МПа.

Заэвтектические микроструктуры состоят из закристаллизовавшихся первичных зерен Ti_5Si_3 гексагональной формы внутри мелкозернистой эвтектической микроструктуры [41].

В состоянии непосредственно после литья доэвтектические сплавы при комнатной температуре имеют критический коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} более 23 МПа·м^{1/2} и предел текучести 1030 МПа при пластической деформации 10 %.

Эвтектический сплав имеет критический коэффициент интенсивности напряжений $K_{IC} = 15...18$ МПа·м^{1/2}, а предел текучести при комнатной температуре превосходит 1080 МПа при пластической деформации $3,5$ %. При

800 °C и выше у эвтектических сплавов предел прочности падает до значения 250 МПа, а у доэвтектических — до 200 МПа [41].

Выводы

1. Прочность металлических материалов в кристаллическом состоянии может быть увеличена за счет четырех принципиально различных механизмов упрочнения.
2. Дисперсионное упрочнение — один из наиболее эффективных путей повышения прочности конструкционных высокопрочных титановых сплавов.
3. Прирост прочности за счет выделения частиц избыточных фаз зависит в первую очередь от свойств и структуры этих фаз, их связи со структурой матрицы, формы, размера частиц и расстояния между ними, характера распределения частиц в матрице.
4. В литературе практически отсутствуют сведения о влиянии дисперсных частиц алюминидов на свойства титановых сплавов.
5. Наряду с интерметаллидами также известно упрочнение силицидами.
6. Дисперсионное упрочнение — это перспективное направление в создании высокопрочных конструкционных титановых сплавов нового поколения.
7. Такие многокомпонентные сплавы титана требуют детального изучения структурных особенностей и механических свойств.

1. Берштейн М. Л., Займовский В. А. Механические свойства металлов: Учеб. пособие. — М.: Металлургия, 1979. — 495 с.
2. Ржевская С. В. Материаловедение. Учебник. Изд. 4-е. — М.: Логос, 2004. — 162 с.
3. Трефилов В. И. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов. — Киев: Наук. думка, 1987. — 73 с.
4. Гуляев А. П. Металловедение. — 6-е изд. — М.: Металлургия, 1986. — С. 55, 435–436.
5. Бочвар А. А. Повышение прочности или упрочнение материалов, 2012 // do.gendocs.ru/docs/index-223261.html

6. *Конева Н. А.* Физика прочности металлов и сплавов // Соросовский образовательный журнал, ISSEP. — М., 1997. // www.pegerlet.ru/obrazovanie/stsoros/367.html
7. *Гордиенко Л. К.* Субструктурное упрочнение металлов и сплавов. Научный совет по проблеме «Новые процессы получения и обработки металлических материалов». — М.: Наука, 1973 // books.google.com.ua/books/about/Субструктурное_упроч.html
8. *Конева Н. А.* Классификация, эволюция и самоорганизация дислокационных структур в металлах и сплавах // Соросовский образовательный журнал, ISSEP. — М., 1996. — № 6. — С. 99–107.
9. *Гуляев А. П.* Металловедение. — 6-е изд. — М.: Металлургия, 1986. — С. 295–299.
10. *Ооцука К., Симидзу К. И.* Сплавы с эффектом памяти формы / Пер. с яп. — М.: Металлургия, 1990. — 224 с.
11. *Wiedermann K. H.* Die eigenschaften von zirkonlegierungen als konstruktionswerkstoffe in kernreaktoren, Teil I // Metall. — 1967. — **21**, № 2. — P. 113–120.
12. *Siegel R. W., Fougere G. E.* Nanostruct. Mater. Papers in «Superplasticity in advanced Materials» ICSAM-94: Mater. Sci. — 1995. — V. 6. — P. 205.
13. *Кашин О. А.* Деформационное поведение в области микропластической деформации титана и Ti–Al–V сплава с ультрамелкозернистой структурой при различных видах термического воздействия: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Томск, 2007. — 11 с.
14. *Колачев Б. А., Ильин А. А., Дроздов П. Д.* О влиянии границ зерен на пластичность интерметаллидов // Металлы. — 2001. — № 3. — С. 41–48.
15. *Голбдштейн М. И.* Специальные стали. Учебник для вузов. — М.: Металлургия, 1985. — 134 с.
16. *Металлы и сплавы.* Справочник / Под ред. Ю. П. Солнцева. — СПб: НПО «Профессионал», НПО «Мир и семья», 2003. — 66 с.
17. *Металлография титановых сплавов* / Е. А. Борисова, Г. А. Бочвар, М. Я. Брун и др. // Под ред. С. Г. Глазунова и Б. А. Колачева. — М.: Металлургия, 1980. — 464 с.
18. *Металловедение титана и его сплавов* / С. П. Белов, М. Я. Брун, С. Г. Глазунов и др. — М.: Металлургия, 1992. — 352 с.
19. *Колачев Б. А., Елагин В. И., Ливанов В. А.* Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. 3-е изд. — М.: МИСиС, 1999. — 416 с.
20. *Влияние условий импульсного электронно-пучкового плавления систем Al (пленка)/Ti (подложка) на фазообразование и свойства поверхностных сплавов Ti+Al* // В. П. Ротштейн, Ю. А. Колубаева, Х. Меи и др. // Письма в ЖТФ. — 2012. — **38**, вып. 17 // j.iff.ru/pjtf/2012/17/p7-14.pdf
21. *Material Properties Handbook. Titanium alloys* / Ed. by R. Boyer, G. Welsch, E. W. Collings // ASM International, Kinsman Road, Materials Park, 1994. — 1176 p.
22. *Металлография титановых сплавов* / Е. А. Борисова, Г. А. Бочвар, М. Я. Брун и др. — М.: Металлургия, 1980. — 464 с.
23. *Корнилов И. И., Нартова Т. Т., Андреев О. Н.* Структура и свойства алюминидов Ti₃Al и некоторых сплавов на его основе // Строение, свойства и применение металлов. — М.: Наука, 1974. — С. 194–197.
24. *Колачев Б. А., Ильин А. А., Дроздов П. Д.* О влиянии границ зерен на пластичность интерметаллидов // Металлы. — 2001. — № 3. — С. 41–48.
25. *Имаев Р. М., Габидуллин Н. Г., Салищев Г. А.* Влияние температуры деформации на механические свойства интерметаллида Ti₃Al // Там же. — 1992. — № 6. — С. 73–79.
26. *Бочвар Г. А.* Исследования ОАО ВИЛС в области высокопрочных сплавов на основе титана и интерметаллидов системы Ti–Al // Технология легких сплавов. — 1998. — № 5-6. — С. 51–53.
27. *Имаев Р. М., Кайбышев О. А., Салищев Г. Ю.* Механические свойства мелкозернистого интерметаллида TiAl. II. Хрупковязкий переход // ФММ. — 1991. — № 3. — С. 179–187.
28. *Синельникова В. С., Подергин В. А., Речкин В. Н.* Алюминиды / Под ред. Г. В. Самсонова. — Киев: Наук. думка, 1965. — 89 с.
29. *Имаев Р. М., Имаев В. М.* Механическое поведение субмикроструктурного интерметаллида TiAl, при повышенных температурах // ФММ. — 1992. — № 2. — С. 125–129.
30. *Titanium'92: Science and Technology: Proc. 8th World Conf. of Titanium (San Diego, California, USA, June 1992).* — San Diego, 1992. — V. 1–3. — 3000 p.
31. *Kim Y.-W., Dimiduk D. M.* Progress in the Understanding of gamma Titanium Aluminides // JOM, USA. — 1991. — August. — P. 40–47.
32. *Froes F.H., Suryanarayana C. Eliezer.* Production, Characteristics and Commercialization of Titanium Alluminides // ISIJ Intern. — 1991. — V. 31. — № 10. — P. 1235–1248.
33. *Поварова К. Б., Банных О. А.* Принципы создания новых материалов для работы при высоких температурах // Обработка легких и специальных сплавов. — М.: ВИЛС, 1996. — С. 56–70.
34. *Фирстов С. А., Ткаченко С. В., Кузьменко Н. Н.* Титановые «чугуны» и титановые «стали» // Металловед. и терм. обраб. металлов. — 2009. — № 1. — С. 14–20.
35. *Influence of zirconium on phase composition, structure, and mechanical properties of as-cast alloys of Ti–Al–Si system.* High Temperature Materials and Processes / S. Firstov, I. Gornaya, K. Gorpenco et al. // Freund Publishing. — 2006. — **25**, № 1-2. — P. 59–66.
36. *Phase composition and mechanical properties of Ti–Si–Al–Zr in situ composites* / M. V. Bulanova, O. I. Bankovskiy, T. Ya. Velikanova et al. // Zeitschrift fur Metallkunde. Intern. J. of Mater. Research: J. resources IFW Library. — 2000. — № 1. — P. 14–20.
37. *Influence of tin on the structure and properties of as-cast Ti-rich Ti–Si alloys* / M. V. Bulanova, L. Tretuachenko, K. Meleshevich, S. Firstov // J. of alloys and compounds, resources IFW Library. — 2003. — V. 350. — P. 164–173.
38. *Влияние недеформируемых частиц силицида на характер деформации сплавов на основе титана при повышенных температурах* / Д. Н. Бродниковский, А. В. Головаш, С. В. Ткаченко и др. // Металлофизика и новейшие технологии. — 2006. — Т. 28 (Спецвыпуск). — С. 137–146.
39. *Murray J. L.* The Si–Ti (Silicon-Titanium) System // Phase diagrams of binary titanium alloys // ASM. Metals Park, Ohio. — 1987. — P. 289–293.
40. *Frommeyer G.* Metallic materials with high structural Efficiency «Structures and Properties of the Refractory Silicides Ti₃Si₃ and TiSi₂ and Ti–Si–(Al) Eutectic Alloys». — Kyiv, Ukraine, 07.–13.09.2003 // www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a426363.pdf
41. *Неорганическое материаловедение: энциклопедическое издание.* В 2 т. Т. 2. Книга 2. Материалы и технологии / Под ред. Г. Г. Гнесина и В. В. Скорохода. — Киев: Наук. думка, 2008. — 449 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 09.11.2012