

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 669.295:539.25

### ПРОЦЕССЫ РАСПАДА МЕТАСТАБИЛЬНОЙ $\beta$ -ФАЗЫ В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ ПЕРЕХОДНОГО КЛАССА

© 2024 г. А. А. Попов<sup>a, b</sup>, А. О. Петрова<sup>a, b, \*</sup>, И. В. Нарыгина<sup>a</sup>,  
Н. А. Попов<sup>a, b</sup>, Р. И. Петров<sup>a, b</sup>, К. И. Луговая<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990 Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: a.o.petrova@urfu.ru

Поступила в редакцию 01.07.2024 г.

После доработки 19.07.2024 г.

Принята к публикации 30.08.2024 г.

Проанализированы структурные и фазовые превращения, протекающие в ходе распада метастабильного  $\beta$ -твердого раствора при старении в титановых сплавах переходного класса Ti–14Mo и VST3553 (Ti–3Al–5V–5Mo–3Cr). Методами структурного анализа определены фазы, образующиеся в ходе старения, определена морфология и температурные интервалы их выделения. Показано образование атермической  $\omega$ -фазы при закалке и ее последующее растворение при нагреве; установлено формирование переходной метастабильной  $O''$ -фазы, являющейся промежуточной в  $\beta \rightarrow \omega_{\text{изо}} \rightarrow \alpha$ -превращении; выделения  $O''$ -фазы зафиксированы при наличии изотермической  $\omega$ -фазы в структуре.

**Ключевые слова:** титановый сплав, закалка, старение, процессы распада метастабильных фаз, переходные фазы, микроструктура

**DOI:** 10.31857/S0015323024120176, **EDN:** IHRAJT

#### ВВЕДЕНИЕ

В титановых сплавах переходного класса из-за богатства их микроструктурных состояний возможно получать различный комплекс свойств, в зависимости от требований конкретных областей применения. Несколько десятилетий назад основное внимание в формировании структуры было уделено  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазам (соотношению их объемных долей, влиянию размера  $\beta$ -зерна, морфологии  $\alpha$ -фазы). Старались не использовать термические обработки в температурных интервалах выделения  $\omega$ -фазы, чтобы избежать ее вредное влияние на свойства изделия.

Однако образование  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз тесно связано друг с другом: во-первых, температурно-временные области выделения  $\alpha$ - и  $\omega$ -фаз при старении достаточно близки и частично накладываются друг на друга [1–4], во-вторых, межфазная  $\omega/\beta$ -граница — это одно из возможных мест гетерогенного зарождения мелкодисперсных  $\alpha$ -выделений [5–7].

Известно, что в процессе закалки с температур  $\beta$ -области в структуре сплавов переходного

класса возможно образование по бездиффузионному механизму атермической  $\omega$ -фазы ( $\omega_{\text{ат}}$ ) [5, 7–9]. При низкотемпературном же старении этих сплавов возможно образование изотермической  $\omega$ -фазы ( $\omega_{\text{изо}}$ ), сохраняющейся до температур 500 °С включительно [5, 7, 10–12].

В ряде работ [5, 10] показано, что  $\omega_{\text{ат}}$  трансформируется в  $\omega_{\text{изо}}$ -фазу при старении. Со временем и при повышении температуры  $\omega_{\text{изо}}$ -фаза укрупняется, и примерно при 375 °С начинается зарождение  $\alpha$ -фазы в присутствии  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы, обе фазы сосуществуют.

В другой же работе [13] полагают, что  $\omega_{\text{ат}}$ -фаза растворяется при нагреве, и  $\omega_{\text{изо}}$ -фаза образуется самостоятельно, а не через  $\omega_{\text{ат}} \rightarrow \omega_{\text{изо}}$ -превращение. В свою очередь, образование  $\alpha$ -фазы происходит непосредственно из  $\omega_{\text{ат}}$ -фазы.

С появлением просвечивающих электронных микроскопов нового поколения с коррекцией aberrаций пространственное разрешение и композиционная чувствительность анализа фазовых превращений значительно возросла, что позволило выявить новые нюансы в реализации  $\beta \rightarrow \omega \rightarrow \alpha$ -превращения. Так, например, в работах

последних пяти лет [14–18], помимо выделения  $\omega$ -фазы в диапазоне температур  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения при 200...430 °С в метастабильных  $\beta$ -сплавах, были зафиксированы случаи образования переходных фаз с ромбической решеткой, а именно  $O'$  (с пространственной группой  $Cmcm$ ) и  $O''$  (с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ ).

$O'$ -фаза полностью когерентна с  $\beta$ -матрицей и формируется в виде нанобластей в исходной матрице [19]. Показано [20], что в закаленном состоянии  $O'$ -фаза может сосуществовать с  $\omega_{\text{ат}}$ -фазой. Термодинамически  $O'$ -фаза более стабильна, чем  $\omega$ : высокая плотность  $O'$ -выделений присутствует в  $\beta$ -твердом растворе до образования  $\alpha$ -фазы, выделения которой впоследствии преобразуются непосредственно из ромбической  $O'$ -фазы.

Согласно [18] переходная  $O''$ -фаза наблюдалась только в присутствии  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы. Во время старения алюминий вытесняется из  $\omega$ -фазы в  $\beta$ -матрицу. Это способствует появлению некоторых локализованных областей, обогащенных алюминием, вблизи  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы и приводит к образованию  $O''$ -фазы.

В работе [20] была предложена схема образования фаз в следующей последовательности:  $\beta + \omega_{\text{зародыш}} + O' \rightarrow \beta + \omega_{\text{изо}} + O' \rightarrow \beta + \omega_{\text{изо}} + O' + O'' \rightarrow \beta + O'' \rightarrow \beta + \alpha$ . Определено, что три метастабильные фазы,  $O'$ ,  $\omega_{\text{изо}}$  и  $O''$ , последовательно образуются при непрерывном нагреве до 600 °С (со скоростями нагрева как 10 °С/мин, так и 100 °С/мин).

В целом, на данный момент вопросы образования фаз в ходе  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения в диапазоне температур до 450 °С (механизмы их образования, кинетика превращений, морфология фаз и многие другие) остаются дискуссионными и требуют дальнейшего изучения для сплавов переходного класса с метастабильной  $\beta$ -фазой.

В этой связи в данной статье изучаются процессы распада метастабильного  $\beta$ -твердого раствора в областях температур  $\beta \rightarrow \omega \rightarrow \alpha$ -превращения в титановых сплавах переходного класса Ti–14Mo и VST3553.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Материалом исследования служили горячекатаные прутки диаметром 20 мм из сплавов Ti–14Mo и VST3553, химический состав которых приведен в табл. 1.

Термическая обработка прутков включала в себя следующие этапы: закалка из  $\beta$ -области в воду с температуры 850 °С (с предварительной выдержкой в печи при этой температуре в течение 1 ч) и последующее старение в интервале температур 150...575 °С с шагом 25 °С в течение 2 ч.

Основными методами исследования служили просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), выполненная на микроскопах JEM-2100С и JEM-200СХ; оптическая металлография, проведенная на микроскопе Olympus JX51; рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА), осуществленный на дифрактометре Bruker D8 Advance в  $\text{Cu } K\alpha$ -излучении; дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), реализованная на приборе синхронного термического анализа Netzsh 449С с записью кривых ДСК в интервале температур 20...950 °С со скоростью 10 град/мин в проточной атмосфере аргона; микродюрметрические измерения, которые были проведены по методике Оливера и Фарра с помощью прибора “МНТХ CSM Instruments” при нагрузке 9 Н.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В закаленном состоянии в микроструктуре прутков в поперечном сечении, согласно данным оптической металлографии, наблюдаются полиэдрические  $\beta$ -зерна размерами 100...130 мкм (VST3553) и 70...100 мкм (Ti–14Mo). В теле  $\beta$ -зерен данным методом частиц вторых фаз не выявлено.

Согласно данным РСФА для закаленного состояния сплава VST3553 особенностью дифракционных линий метастабильной  $\beta$ -фазы является их незначительная асимметрия и затыг со

Таблица 1. Состав исследуемых сплавов

Сплав	Содержание элементов, % (мас.)											[Mo] <sub>экв</sub>	[Al] <sub>экв</sub>	T <sub>пп</sub> , °С
	Ti	Основные легирующие элементы				Примеси								
		Al	Mo	V	Cr	O	C	N	H	Fe	Si			
VST3553	основа	2.74	4.95	5.01	2.65	0.11	0.009	0.010	0.004	–	0.01	11.6	3.8	805
Ti–14Mo		0.41*	13.5	–	–	0.132	0.006	0.001	0.006	0.022	0.1	13.5	1.7	765

\* Al для сплава Ti–14Mo — примесь.

стороны меньших углов в сторону положений, характерных для линий  $\omega$ -фазы (рис. 1а). На электронограммах, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, для осей зон типа  $[0\bar{1}1]_{\beta}$  наблюдаются интенсивные диффузные тяжи в положениях на 1/3 и 2/3 вдоль направлений типа  $\langle 211 \rangle_{\beta}$  (рис. 2а), что свидетельствует о нестабильности сплава к  $\beta \rightarrow \omega$ -превращению и о возникновении в матричной фазе ближнего порядка смещений с образованием конфигураций атомов с симметрией, характерной для решетчатых  $\omega$ -предвыделений [21]. Кроме того, на 1/2 вдоль направлений типа  $\langle 211 \rangle_{\beta}$  зафиксированы очень слабые диффузные тяжи. Вероятно, появление в этих положениях тяжей можно связать со смещением и появлением в матрице координации в расположении атомов, соответствующей структуре возможных предвыделений  $\alpha$ -фазы [21].

На дифрактограмме сплава Ti–14Mo после закалки, кроме дифракционных максимумов  $\beta$ -фазы, присутствуют отдельно стоящие дифракционные линии  $\omega$ -фазы (рис. 1б), и на всех электронограммах зафиксированы четкие рефлексы  $\omega$ -фазы (рис. 2б).

Образование  $\omega$ -фазы в данном сплаве происходит при закалке в результате бездиффузионного сдвигового превращения [8–11], и общепринято такую фазу называть атермической  $\omega$ -фазой ( $\omega_{ат}$ ).

Как известно, на склонность к образованию  $\omega_{ат}$ -фазы в сплавах при закалке влияет число валентных электронов на атом, которое, как было показано в работе [22], должно находиться в пределах общей величины 4.13 эл/ат. с точностью  $\pm 0.03$  эл/ат. Так, если провести его расчет согласно [22], для сплава Ti–14Mo оно составит 4.137 эл/ат, а для VST3553 равно 4.097 эл/ат. Это, по нашему мнению, и обосновывает активное протекание  $\beta \rightarrow \omega_{ат}$ -превращения при закалке в сплаве Ti–14Mo и снижение склонности к образованию  $\omega_{ат}$ -фазы в сплаве VST3553 (для которого число валентных электронов на атом находится на нижней границе указанного диапазона).

Таким образом, сплав VST3553 после закалки обладает однофазной структурой метастабильной  $\beta$ -фазы ( $\beta_m$ ) с предвыделениями  $\omega_{ат}$ -фазы и характеризуется уровнем микротвердости 3350 МПа. Состояние же закаленного сплава Ti–14Mo двухфазное — ( $\beta_m + \omega_{ат}$ ) — с уровнем микротвердости 3150 МПа.

Различное легирование сплавов, их разный фазовый состав после закалки должны приводить к отличиям в развитии превращений при последующем старении.

Для выявления возможных температурных интервалов протекания фазовых превращений, реализующихся при распаде метастабильных

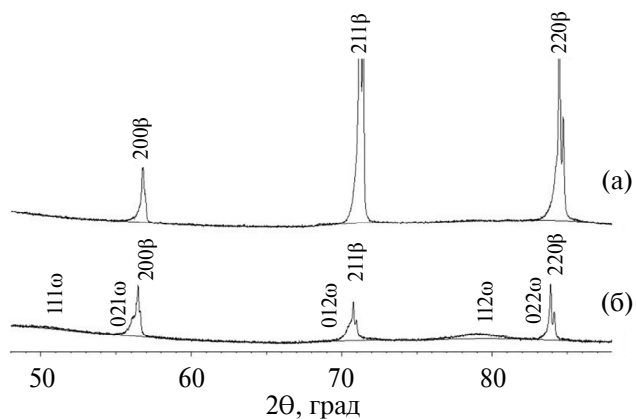


Рис. 1. Участки дифрактограмм сплавов VST3553 (а) и Ti–14Mo (б) после закалки.

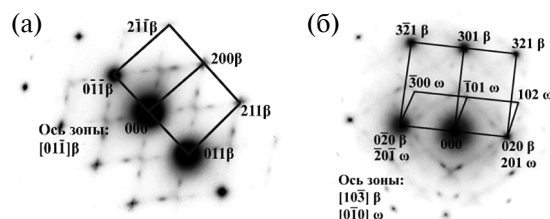


Рис. 2. Электронограммы сплавов VST3553 (а) и Ti–14Mo (б) в закаленном состоянии.

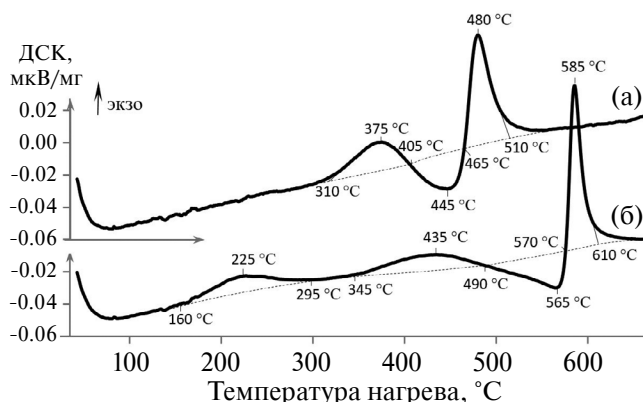


Рис. 3. Термограммы нагрева закаленных сплавов VST3553 (а) и Ti–14Mo (б).

фаз в закаленных сплавах при их последующем старении, проведен термический анализ методом дифференциально сканирующей калориметрии (рис. 3).

Согласно ДСК-кривой при непрерывном нагреве выше комнатной температуры в закаленном сплаве VST3553 основные термические эффекты, связанные с распадом метастабильной  $\beta_m$ -фазы, реализуются до  $\sim 510^\circ\text{C}$  и выявлены в следующей последовательности (рис. 3а): пер-

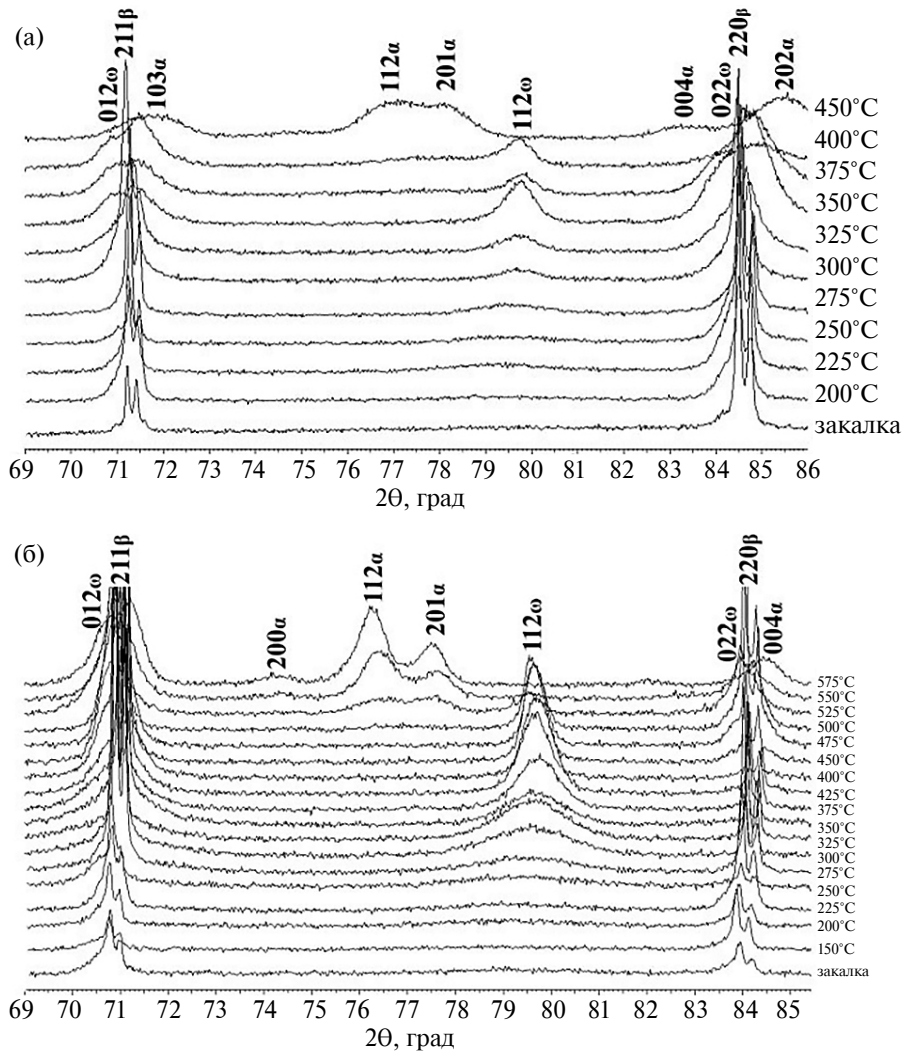


Рис. 4. Участки дифрактограмм закаленных и состаренных при различных температурах сплавов VST3553 (а) и Ti–14Mo (б).

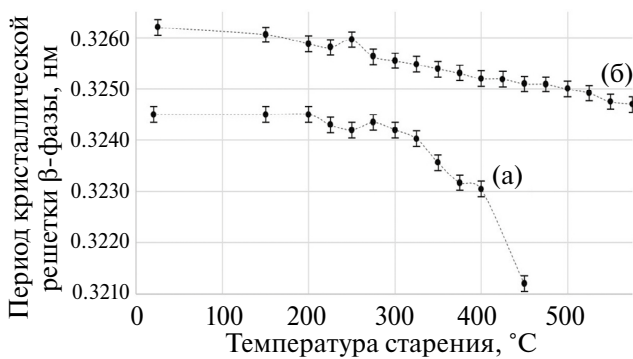


Рис. 5. Изменение периода кристаллической решетки  $\beta$ -фазы в сплавах VST3553 (а) и Ti–14Mo (б) после закалки и старения при различных температурах.

вым — экзотермический эффект (с выделением теплоты  $\sim 5.1$  Дж/мг) в интервале температур  $\sim 310\text{...}405^\circ\text{C}$ , вторым — эндотермический (с поглощением теплоты  $\sim -4.9$  Дж/мг) в интерва-

ле  $\sim 405\text{...}465^\circ\text{C}$ , третьим — экзотермический (с выделением теплоты  $\sim 11.8$  Дж/мг) в интервале  $\sim 465\text{...}510^\circ\text{C}$ .

Методом РСФА показано, что при старении закаленного сплава VST3553 в интервале температур  $200\text{...}400^\circ\text{C}$  (т.е. включающим в себя температурный интервал протекания наблюдаемого первого экзотермического эффекта (рис. 3а) с повышением температуры старения на дифрактограммах наблюдается смещение всех дифракционных линий  $\beta$ -фазы в сторону больших углов (рис. 4а), а значит, понижение периода кристаллической решетки метастабильного  $\beta$ -твердого раствора (рис. 5а).

При температурах старения от  $225^\circ\text{C}$  и выше до  $400^\circ\text{C}$  на дифрактограммах установлено наличие дифракционных линий  $\omega$ -фазы (рис. 4а). При этом с повышением температуры старения до  $350^\circ\text{C}$  их интегральная интенсивность активно растет, а значит, растет и объемная до-

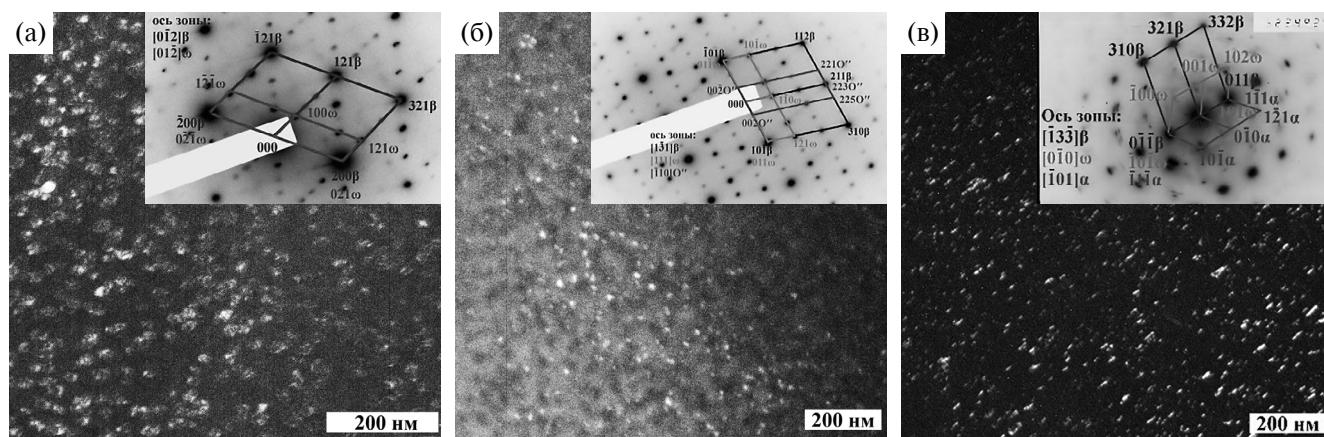


Рис. 6. Темнопольные изображения микроструктуры в рефлексах  $[021]_{\omega}$  (а),  $[002]_{O'}$  (б) и  $[0\bar{1}0]_{\alpha}$  (в) сплава VST3553 после закалки и старения при  $350^{\circ}\text{C}$  (ПЭМ).

ля  $\omega$ -фазы. Образование  $\omega$ -фазы, как известно [5, 7, 10–12], в данном случае идет по промежуточному механизму, обозначим ее как изотермическую  $\omega$ -фазу ( $\omega_{\text{изо}}$ ).

Морфологически  $\omega_{\text{изо}}$ -фаза после закалки и старения представлена дисперсными “усеивающими” тело  $\beta$ -матрицы частицами, средний размер которых в ходе старения при  $350^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч достигает  $\sim 15$  нм (рис. 6а).

Температура начала выделения  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы по данным РСФА и ПЭМ сдвинута в сторону меньших температур (от  $225^{\circ}\text{C}$ ) по сравнению с данными ДСК (температура начала экзоэффекта  $310^{\circ}\text{C}$ ). Это связано с тем, что в случае ПЭМ и РСФА исследованы образцы после 2-часовой выдержки при различных температурах старения, в которых за это время превращения успевают реализоваться в большей степени, а при ДСК использован непрерывный нагрев со скоростью  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  и время пребывания образца исследуемого сплава в интервале  $200\text{--}400^{\circ}\text{C}$  не превышает 20 минут.

Стоит отметить важный факт, напрямую выявляемый только методом просвечивающей электронной микроскопии. В температурном интервале активизации выделения  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы при старении закаленного сплава на электронограммах, кроме рефлексов  $\beta$ - и  $\omega$ -фазы, были зафиксированы дополнительные рефлексы в положениях на  $1/3$  и  $2/3$  вдоль направлений типа  $\langle 112 \rangle_{\beta}$  и  $\langle 101 \rangle_{\beta}$  для оси зоны  $[012]_{\beta}$ ,  $\langle 011 \rangle_{\beta}$  и  $\langle 100 \rangle_{\beta}$  для оси зоны  $[110]_{\beta}$ ,  $\langle 101 \rangle_{\beta}$  и  $\langle 233 \rangle_{\beta}$  для оси зоны  $[113]_{\beta}$ . Такая картина типична для электронограмм с выделениями  $O'$ -фазы [20, 23].

При низких температурах старения — около  $325^{\circ}\text{C}$  — на начальной стадии образования  $O'$ -фазы ее темнопольных изображений получить не удастся вследствие очень высокой дисперсности и малой объемной доли фазы. С повышением

же температуры старения до  $350^{\circ}\text{C}$  наблюдается повышение интенсивности свечения рефлексов  $O'$ -фазы, что говорит о росте ее объемной доли. Согласно темнопольным изображениям, в свете рефлексов  $O'$ -фазы можно увидеть (рис. 6б), что частицы  $O'$ -фазы морфологически подобны частицам  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы: они также высокодисперсны и “усеивают” тело  $\beta$ -зерен, но всегда оказываются меньших размеров в сравнении с одновременно сосуществующими в одних и тех же областях микроструктуры  $\omega_{\text{изо}}$ -частицами: например, после старения при  $350^{\circ}\text{C}$  средний размер частиц  $\omega_{\text{изо}}$ - и  $O'$ -фаз составляют  $\sim 15$  нм и  $\sim 5$  нм соответственно. Выделение таких дисперсных частиц двух фаз способствует приросту микротвердости при старении при  $350^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов примерно на 2000 МПа, по сравнению с твердостью сплава после закалки (рис. 7а).

Необходимо отметить, что во многих сплавах, в которых после старения фиксируется выделение частиц  $\omega$ -фазы,  $O'$ -фаза не была зафиксирована отдельно от  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы: она всегда выявлялась в областях микроструктуры сплава, где присутствовали частицы  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы [18, 20].

Скорость выделения  $\omega_{\text{изо}}$ -частиц начинает уменьшаться при нагреве закаленного сплава в интервале  $375\text{--}405^{\circ}\text{C}$  (нисходящая часть ДСК-кривой первого экзотермического эффекта, рис. 3а). Эндотермическое превращение, наблюдаемое в температурном интервале  $410\text{--}465^{\circ}\text{C}$  (рис. 3а), для сплавов переходного класса из имеющихся данных [10, 22] связано с растворением при непрерывном нагреве ранее выделившейся  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы, а следующее за ним экзотермическое превращение в интервале  $465\text{--}510^{\circ}\text{C}$  связано с выделением  $\alpha$ -фазы по диффузионному механизму.

Действительно, на дифрактограммах сплава, состаренного при  $375^{\circ}\text{C}$  и  $400^{\circ}\text{C}$ , фиксируется

все меньшая интегральная интенсивность линий  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы (рис. 4а). Кроме того, наблюдается и снижение прироста твердости (от твердости после закалки) в этом температурном интервале старения, по сравнению с приростом твердости в интервале температур старения до 350°C (рис. 7а). Это значит, что происходит снижение объемной доли  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы в структуре с повышением температуры старения.

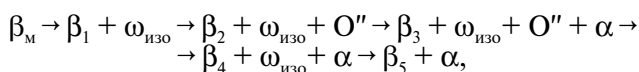
По данным ПЭМ, частиц  $O''$ -фазы в структуре сплава, состаренного при 375°C и выше, не обнаружено. При этом в структуре сплава после старения при температурах выше 350°C уже является  $\alpha$ -фаза (рис. 6в).

В ходе исследования частицы  $O''$ -фазы не были выявлены в тех областях микроструктуры, где были обнаружены частицы  $\alpha$ -фазы: в одних областях микроструктуры сплава при исследовании фольги присутствовали частицы  $O''$ -фазы и  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы, в других —  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы и  $\alpha$ -фазы. Т. е., как только в структуре появлялась  $\alpha$ -фаза,  $O''$  “исчезала”. По мнению авторов работы [24], образование  $O''$ -фазы облегчает последующее зарождение частиц  $\alpha$ -фазы, уменьшая энергетический барьер, требуемый для ее образования.

На начальных этапах роста частиц  $\alpha$ -фазы их морфология близка к эллипсоидальной (со средними размерами большей полуоси 15 нм и меньшей полуоси 5 нм после старения при 350°C, рис. 6в), но при повышении температуры старения всего на 25°C морфология уже сменяется на пластинчатую (со средними размерами пластин: длина 600 нм и толщина 25 нм, превалирует двумерный рост частиц). Выделение дисперсных частиц  $\alpha$ -фазы приводит к повышению уровня микротвердости в результате старения при 400...450°C на ~ 1600...1800 МПа, по сравнению с твердостью сплава в закаленном состоянии (рис. 7а). Поле старения при температурах свыше 450°C фиксируется двухфазная ( $\alpha+\beta$ )-структура.

Температура начала выделения  $\alpha$ -фазы по данным РСФА и ПЭМ сдвинута в сторону меньших температур (от 350°C) относительно данных ДСК (465...510°C), по тем же причинам, которые были указаны ранее для температуры начала выделения  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы.

Таким образом, схему распада метастабильного  $\beta_M$ -твердого раствора для закаленного сплава VST3553 при старении можно представить следующим видом:



где  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5$  — твердые растворы  $\beta$ -фазы, химический состав которых в ряду  $\beta_1 \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta_3 \rightarrow \beta_4 \rightarrow \beta_5$  постепенно приближается к равновесному.

Если после закалки наряду с метастабильной  $\beta_M$ -фазой в структуре сплава присутствует  $\omega_{\text{ат}}$ -фа-

за (сплав Ti–14Mo) (рис. 1б; рис. 2б), то ход ДСК-кривой имеет аналогичный характер (экзотермический эффект в интервале 345...490°C с выделением теплоты 5.6 Дж/г, эндотермический — в интервале 490...570°C с поглощением –3.6 Дж/г, экзотермический — в интервале 570...610°C с выделением теплоты 12 Дж/г, рис. 3б), как и наблюдаемый в закаленном сплаве VST3553 (рис. 3а). Безусловно, эти эффекты сдвинуты по температурным интервалам в область более высоких температур, по сравнению с наблюдаемыми для VST3553, в связи с другим легированием сплава (преобладанием в химическом составе элементов с низкой диффузионной подвижностью), другим фазовым составом и объемной долей фаз перед непрерывным нагревом.

Исключением служит наблюдаемый в интервале температур ~ 160...295°C дополнительный экзотермический эффект (с выделением теплоты 4.2 Дж/г).

После старения закаленного сплава Ti–14Mo в этом же температурном интервале (150...300°C с шагом 25°C) методами РСФА и ПЭМ выявлено, что старение сплава при 150...200°C приводит к незначительному изменению вида дифрактограмм (рис. 4б): дифракционные линии  $\beta$ -фазы слабо сдвигаются в сторону больших углов Вульфа–Брэгга, а значит период кристаллической решетки  $\beta$ -фазы уменьшается (рис. 5б). Интегральная интенсивность линий  $\omega_{\text{ат}}$ -фазы, согласно данным РСФА, и интенсивность свечения рефлексов  $\omega_{\text{ат}}$ -фазы остаются неизменными, что свидетельствует о сохранении объемной доли  $\omega_{\text{ат}}$ -фазы в интервале старения 150...200°C. Возможной причиной некоторого снижения периода решетки  $\beta$ -фазы в этом интервале может быть снятие в ней при нагреве внутрифазовых растягивающих напряжений, вызванных  $\beta \rightarrow \omega_{\text{ат}}$ -превращением при закалке.

При температуре старения от 225°C и выше (до 425°C) на дифрактограммах наблюдается активный рост интегральных интенсивностей  $\omega$ -линий, а значит и повышение объемной доли  $\omega$ -фазы, а также их значительный сдвиг по углам Вульфа–Брэгга (в основном в сторону больших углов, рис. 4б). Тем не менее период кристаллической решетки  $\beta$ -фазы в интервале 225...250°C растет, а лишь затем вновь начинает снижаться в интервале 250...425°C (рис. 5б), как и должно быть при выделении  $\omega$ -фазы. Это дает возможность предположить, что данное явление реализуется только за счет растворения  $\omega_{\text{ат}}$ -фазы и выделения в теле матрицы частиц  $\omega_{\text{изо}}$ -фазы. Температурные интервалы протекания этих превращений ( $\omega_{\text{ат}} \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \omega_{\text{изо}}$ ) накладываются друг на друга, но  $\omega_{\text{ат}} \rightarrow \beta$ -превращение превалирует в интервале 225...250°C.

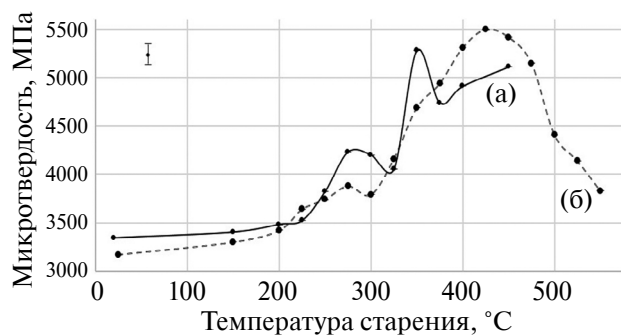


Рис. 7. Микротвердость сплавов VST3553 (а) и Ti–14Mo (б) после закалки и старения при различных температурах.

Растворение  $\omega_{ат}$ -фазы в аналогичных сплавах при старении было зафиксировано и авторами работы [5].

Свидетельством протекания  $\omega_{ат} \rightarrow \beta$ -превращения в сплаве Ti–14Mo служат и данные микродюрометрии (рис. 7б). В температурном интервале растворения  $\omega_{ат}$ -фазы выявляется, хоть и в пределах ошибки измерения, “провал” по значениям микротвердости (при  $\sim 300^\circ\text{C}$ ) вследствие снижения вклада в упрочнение от дисперсных  $\omega_{ат}$ -частиц. Кроме того, такое же явление наблюдается и для сплава VST3553: “провал” по значениям микротвердости заметен при  $\sim 325^\circ\text{C}$  (рис. 7а), что также может быть обосновано растворением  $\omega_{ат}$ -предвыделений.

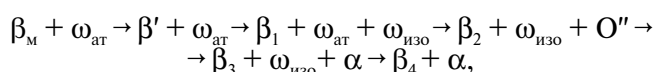
Темнопольные изображения в  $\omega$ -рефлексах удается получить при появлении в структуре  $\omega_{изо}$ -фазы в результате старения сплава Ti–14Mo при температурах свыше  $225^\circ\text{C}$ . Морфология  $\omega_{изо}$ -частиц аналогична наблюдаемой для сплава VST3553 (рис. 6а), плотность выделений  $\omega_{изо}$ -фазы с повышением температуры старения до  $400^\circ\text{C}$  растет, постепенно увеличивается и размер выделений (от 3...5 нм при  $225^\circ\text{C}$ , 7...10 нм при  $300^\circ\text{C}$ , до  $\sim 18$  нм при  $400^\circ\text{C}$ ). За счет дисперсного упрочнения реализуется прирост микродюрометрических характеристик до 5500 МПа (рис. 7б).

Как и в случае сплава VST3553, в закаленном сплаве Ti–14Mo после старения в интервале  $325...450^\circ\text{C}$  (интервал активного выделения  $\omega_{изо}$ -фазы) на электронограммах наблюдали появление рефлексов  $O''$ -фазы. При этом темнопольных изображений получить не удалось. Вероятно, причиной снижения интенсивности образования  $O''$ -фазы или полного подавления ее образования в сплавах с метастабильной  $\beta$ -фазой являлось повышение  $[\text{Mo}]_{\text{экв}}$  (табл. 1). Такая закономерность сохранялась при исследовании нами закаленных сплавов VST3553 и Ti–14Mo, а также в сплавах переходного класса других составов, исследованных в работах [17, 25].

С повышением температуры старения свыше  $450^\circ\text{C}$  наблюдается спад в активности образования  $\omega_{изо}$ -фазы как по данным РСФА, так и по данным ПЭМ, ДСК.

После старения при  $475^\circ\text{C}$  в структуре установлено наличие частиц  $\alpha$ -фазы, морфология которых близка к пластинчатой, при этом  $O''$ -фаза в структуре отсутствует. После старения при температурах свыше  $500^\circ\text{C}$   $\omega_{изо}$ -фаза исследуемыми методами исследования не выявляется, наблюдается  $(\alpha + \beta)$ -структура. Понижение микродюрометрических характеристик сплава в этом интервале температур старения обусловлено укрупнением  $\alpha$ -частиц (рис. 7б).

Таким образом, схему распада метастабильного  $\beta_M$ -твердого раствора для закаленного сплава Ti–14Mo при старении в низкотемпературном интервале  $150...575^\circ\text{C}$  можно представить следующим видом:

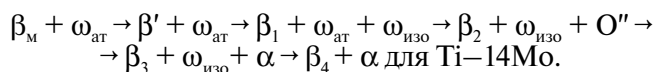
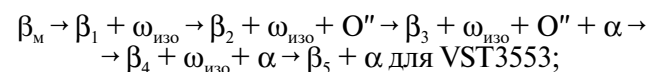


где  $\beta'$  — твердый раствор  $\beta$ -фазы после снятия внутрифазовых, вызванных закалкой, растягивающих напряжений;  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$  — твердые растворы  $\beta$ -фазы, химический состав которых постепенно приближается к равновесному в ряду  $\beta_1 \rightarrow \beta_2 \rightarrow \beta_3 \rightarrow \beta_4$ .

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что закалка сплавов с температуры  $\beta$ -области приводит к фиксации однофазной структуры метастабильной  $\beta$ -фазы ( $\beta_M$ ) с предвыделениями  $\omega_{ат}$ -фазы (и возможными предвыделениями  $\alpha$ -фазы) в сплаве VST3553 и двухфазной ( $\beta_M + \omega_{ат}$ ) структуры в сплаве Ti–14Mo.

2. При последующем старении сплавов в интервале температур  $150...575^\circ\text{C}$  распад метастабильного  $\beta_M$ -твердого раствора происходит с выделением  $\omega_{изо}$ -фазы, промежуточной  $O''$ -фазы и  $\alpha$ -фазы по следующим схемам:



3. Если в структуре перед старением присутствует  $\omega_{ат}$ -фаза, то при нагреве сначала происходит перераспределение легирующих элементов между  $\omega_{ат}$ -фазой и матрицей, а затем растворение  $\omega_{ат}$ -фазы;  $\omega_{изо}$ -фаза образуется при старении путем самостоятельного зарождения, а не за счет преобразования  $\omega_{ат}$ - в  $\omega_{изо}$ -фазу.

4. Выделение переходной  $O''$ -фазы наблюдается только при наличии  $\omega_{изо}$ -фазы в температурном интервале активного выделения  $\omega_{изо}$ -фазы.

5. Сосуществование  $O''$ - и  $\alpha$ -фаз одновременно в одних и тех же областях структуры не наблюдается.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по теме “Структура” Г.р. № 122021000033-2.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багаряцкий Ю.А., Носова Г.И. Превращение  $\beta \rightarrow \omega$  в титановых сплавах при закалке — мартенситное превращение особого рода // ФММ. 1962. № 13(3). С. 415–425.
2. Banerjee S., Tevari R., Dey G.K. Omega phase transformation — morphologies and mechanisms // Intern. J. Mater. Research (formerly Z. Metallkd.). 2006. V. 97. P. 963–977.
3. Banerjee S., Mukhopadhyay P. Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys // Pergamon Mater. Ser. Elsevier. 2007. V. 12. P. 813.
4. Šmilauerová J., Harcuba P., Stráský J., Stráská J., Janeček M., Pospíšil J., Kužel R., Brunátová T., Holý V., Plavský J. Ordered array of  $\omega$  particles in  $\beta$ -Ti matrix studied by small-angle X-ray scattering // Acta Mater. 2014. V. 81. P. 71–82.
5. Zheng Y., Williams R.E.A., Wang D., Shi R., Nag S., Kami P., Sosa J.M., Banerjee R., Wang Y., Fraser H.L. Role of omega phase in the formation of extremely refined intragranular  $\alpha$  precipitates in metastable  $\beta$ -titanium alloys // Acta Mater. 2016. V. 103. P. 850–858.
6. Zheng Y., Williams R.E.A., Sosa J.M., Alam T., Wang Y., Banerjee R., Fraser H.L. The indirect influence of the  $\omega$  phase on the degree of refinement of distributions of the  $\alpha$  phase in metastable  $\beta$ -Titanium alloys // Acta Mater. 2016. V. 103. P. 165–173.
7. Tong L., Kent D., Sha G., Stephenson L.T., Ceguerra A.V., Ringer S.P., Dargusch M.S., Cairney J.M. New insights into the phase transformations to isothermal  $\omega$  and  $\omega$ -assisted  $\alpha$  in near  $\beta$ -Ti alloys // Acta Mater. 2016. V. 106. P. 353–366.
8. Banerjee S., Tewari R., Mukhopadhyay P. Coupling of displacive and replacive ordering // Prog. Mater. Sci. 1997. V. 42. P. 109–123.
9. Zhang Y., Xiang S., Tan Y.B., Ji X.M. Study on  $\omega$ -assisted  $\alpha$  nucleation behavior of metastable  $\beta$ -Ti alloys from phase transformation mechanism // Journal of Alloys and Compounds. 2022. V. 890. P. 161686.
10. Попов А.А. Процессы распада метастабильной  $\beta$ -фазы в высоколегированных титановых сплавах // ФММ. 1993. № 53. С. 147–156.
11. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. М.: Наука, 1994. 304 с.
12. Li Tong, Kent D., Sha G., Cairney J. M., Dargusch M.S. The role of  $\omega$  in the precipitation of  $\alpha$  in near- $\beta$  Ti alloys // Scripta Mater. 2016. V. 117. P. 92–95.
13. Lin Ch., Yin G., Zhang A., Zhao Y., Li Q. Simple models to account for the formation and decomposition of athermal  $\omega$  phase in titanium alloys // Scripta Mater. 2016. V. 117. P. 28–31.
14. Zháňal P., Harcuba P., Hájek M., Smola B., Stráský J., Šmilauerová J., Veselý J., Janeček M. Evolution of  $\omega$  phase during heating of metastable  $\beta$  titanium alloy Ti–15Mo // Mater. Sci. 2018. V. 5. P. 837–845.
15. Li T., Lai M., Kostka A., Salomon S., Zhang S., Somsen C., Dargusch M. S., Kent D. Composition of the nanosized orthorhombic  $O'$  phase and its direct transformation to fine  $\alpha$  during ageing in metastable  $\beta$ -Ti alloys // Scripta Mater. 2019. V. 170. P. 183–188.
16. Zháňal P., Harcuba P., Stráský J., Šmilauerová J., Beran P., Hansen T.C., Seiner H., Janeček M. Transformation pathway upon heating of metastable  $\beta$  titanium alloy Ti–15Mo investigated by neutron diffraction // Materials. 2019. V. 12. P. 3570.
17. Zheng Y., Banerjee D., Fraser H.L. A nano-scale instability in the  $\beta$ -phase of dilute Ti–Mo alloys // Scripta Mater. 2016. V. 116. P.131–134.
18. Zheng Y., Williams R.E.A., Fraser H.L. Characterization of a previously unidentified ordered orthorhombic metastable phase in Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr // Scripta Mater. 2016. V. 113. P. 202–205.
19. Zheng Y., Williams R.E.A., Nag S., Banerjee R., Fraser H.L., Banerjee D. The effect of alloy composition on instabilities in the  $\beta$  phase of titanium alloys // Scripta Mater. 2016. V. 116. P. 49–52.
20. Song B., Chen Y., Xiao W., Zhou L., Ma Ch. Formation of intermediate phases and their influences on the microstructure of high strength near- $\beta$  titanium alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2020. V. 793. P. 139886.
21. Тянкин Ю.Д. Электронография (применение метода диффузного рассеяния электронов в физическом металловедении) / Сб. “Итоги науки и техники”, серия “Металловедение и термическая обработка”. 1977. Т. 11. С. 152–214.
22. Коллингз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов / Пер. с англ. под ред. [и с предисл.] Б. И. Веркина, В. А. Москаленко. М.: Металлургия, 1988. 224 с.
23. Петрова А.О., Попов А.А., Луговая К.И., Жиликова М.А. Образование промежуточных фаз при распаде метастабильной  $\beta$ -фазы в титановых сплавах переходного класса // МИТОМ. 2022 (806). № 8. С. 27–32.
24. Antonov S., Shi R., Li D., Kloenne Z., Zheng Y., Fraser H.L., Raabe D., Gault B. Nucleation and growth of  $\alpha$  phase in a metastable  $\beta$ -Titanium Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr alloy: Influence from the nano-scale, ordered-orthorhombic  $O''$  phase and  $\alpha$  compositional evolution // Scripta Mater. 2021. V. 194. P. 113672.
25. Zheng Y., Antonov S., Qiang F., Banerjee R., Banerjee D., Fraser H.L. Shuffle-induced modulated structure and heating-induced ordering in the metastable  $\beta$ -titanium alloy, Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr // Scripta Mater. 2020. V. 176. P. 7–11.



**DECOMPOSITION PROCESSES OF THE METASTABLE  $\beta$ -PHASE  
IN TITANIUM ALLOYS OF THE TRANSITION CLASS****A. A. Popov<sup>1,2</sup>, A. O. Petrova<sup>1,2,\*</sup>, I. V. Narigina<sup>1</sup>, N. A. Popov<sup>1,2</sup>,  
R. I. Petrov<sup>1,2</sup>, and K. I. Lugovaya<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia*<sup>2</sup>*Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia**\*e-mail: a.o.petrova@urfu.ru*

The structural and phase transformations occurring during the decomposition of a metastable  $\beta$ -solid solution upon aging in titanium alloys of transition class Ti–4Mo and VST3553 (Ti–Al–V–5Mo–Cr) have been analyzed. The phases formed during aging, the morphology, and temperature ranges of their precipitation have been determined by structural analysis methods. The formation of an athermal  $\omega$ -phase during quenching and its subsequent dissolution during heating have been shown; the formation of a transient metastable O''-phase, which is intermediate in the  $\beta \rightarrow \omega_{\text{iso}} \rightarrow \alpha$ -transformation, has been established; and the precipitation of the O''-phase has been recorded in the presence of an isothermal  $\omega$ -phase in the structure.

*Keywords:* titanium alloy, quenching, aging, metastable phase decomposition processes, transition phases, microstructure