

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 0,15–0,7 T_{пл}

М. А. Мурзинова

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН (ИПСМ РАН) Уфа, Россия
mma@imsp.ru

На примере диаграммы состояния системы «титан – водород» рассматриваются основные правила работы с двойными диаграммами состояния. Кратко описываются изменения фазового состава и структуры сплавов этой системы, свойств α - и β -фаз титана при изменении содержания водорода и температуры, а также влияние фазового состава сплава на его прочность и пластичность при различных температурах.

Введение

Подавляющее число промышленных сплавов являются многокомпонентными многофазными системами. Собственные свойства фаз определяются их кристаллическим строением и химическим составом, а свойства сплава – объемной долей фаз, размерами, формой кристаллов каждой фазы, их расположением относительно друг друга (кристаллографической ориентировкой) и видом сопряжения (типом межфазной границы). Все вышеперечисленные параметры характеризуют микроструктуру сплава. Выбирая условия обработки (например, термической и/или деформационной), можно управлять некоторыми параметрами микроструктуры и, следовательно, свойствами сплава.

Изучению связей между составом, строением и свойствами материалов и закономерностей их изменения при различных видах воздействия посвящена прикладная наука «Материаловедение», изложенная в многотомных классических изданиях и периодической литературе.

Накопленный опыт позволил разработать набор алгоритмов, которые, в частности, позволяют предсказывать фазовый состав сплавов в зависимости от температуры и содержания легирующего компонента. Использование общих закономерностей развития фазовых превращений в твердом состоянии дает возможность управлять размерами, а иногда и формой кристаллов образующейся фазы.

Цель данной статьи – напомнить основные правила работы с двойными диаграммами состояния сплавов, терминологию, используемую при анализе диаграмм, и на примере системы «титан – водород» продемонстрировать двойственное влияние водорода на прочность и пластичность титана, которые кардинально меняются при изменении фазового состава сплава.

1. Основные определения и правила работы с диаграммами состояния двухкомпонентных сплавов (на примере системы Ti-H)

Фаза – это часть системы (сплава), которая однородна по химическому составу, строению и свойствам и отделена поверхностью раздела от других подобных частей той же системы [1, 2].

Фазовый состав сплавов (состояние системы) зависит от содержания компонентов, температуры, давления, действия гравитационного, электрического, магнитного полей и т. п. Учет одновременного влияния всех параметров достаточно сложен и часто не является необходимым. К основным параметрам состояния относят состав, температуру и давление. Графическое изображение всех возможных состояний термодинамической системы в пространстве основных параметров состояния температуры T , давления p и состава C называют диаграммой состояния (фазовой диаграммой, диаграммой равновесия) [1–3].

Правила построения и интерпретации диаграмм состояния равновесных систем основаны на принципах термодинамики. При этом соблюдаются следующие условия и правила [3]. 1) Условие фазового равновесия, согласно которому химические потенциалы μ_i каждого i -го компонента во всех фазах при равновесии равны. 2) Условие химического равновесия, согласно которому сумма химических потенциалов вступающих в реакцию веществ при равновесии равна аналогичной сумме для продуктов реакции. 3) Правило фаз Гиббса, согласно которому число компонентов K , число фаз Φ и вариантность системы v (т. е. число независимых параметров состояния, которые можно в определенных пределах изменять без изменения числа и природы фаз) связаны соотношением (1):

$$v = K - \Phi + 2. \quad (1)$$

В уравнении (1) число 2 означает, что учитываются только два интенсивных параметра состояния – температура и давление. Если учитываются и другие параметры, например, напряженности электромагнитного или гравитационного полей, вариантность системы соответственно увеличивается. 4) Правило «о соприкасающихся пространствах состояния», согласно которому если два разных пространства состояния (поля в случае плоской диаграммы) соприкасаются по линии, то они различаются между собой на одну фазу, если поля соприкасаются в точке, то состояния различаются на две фазы. Законы термодинамики определяют положение точек и линий (поверхностей в трехмерном случае) на диаграмме состояния, форму линий (поверхностей) и углы пересечения между ними [2]. В настоящее время активно разрабатываются расчетные методы построения диаграмм состояния, что особенно важно для многокомпонентных систем. При этом необходимо знать закономерности изменения термодинамических параметров всех компонентов системы от температуры, давления, состава и типа фаз. Для ряда элементов такие данные приведены в [4]. Большинство опубликованных диаграмм состояния построены на основе экспериментальных данных, полученных, главным образом, методами термического анализа. Эффективными являются методы измерения

физических свойств системы при изменении температуры. Для идентификации кристаллического строения фаз используют рентгеноструктурный фазовый анализ. Применение взаимодополняющих методик позволяет определить условия образования и существования не только стабильных, но и метастабильных фаз¹ (в квазиравновесных условиях) и нанести соответствующие линии на диаграмму состояния. Границы фазовых областей, полученные расчетными методами, ненадежно определенные экспериментально, линии для метастабильных фаз, температуры магнитных переходов обычно наносятся на диаграмму пунктиром, штрихпунктирном и т. п. [2].

подавляющее число диаграмм состояния для металлических систем двумерные и построены для условий постоянного атмосферного давления (т. к. считают, что только очень высокие давления изменяют фазовый состав сплавов в твердом и жидком состояниях). Для систем «металл – газ» это неверно. В этом случае двумерную диаграмму можно рассматривать как разрез по плоскости постоянного давления трехмерной диаграммы, связывающей температуру, состав и давление. В этом простейшем случае диаграмма состояния показывает равновесный фазовый состав сплава при заданных температуре и концентрации.

Шкала концентрации на фазовой диаграмме может быть проградуйрована как в массовых, так и в атомных процентах, последнее удобнее для решения научных задач. Между весовыми и атомными процентами существует простая связь (2) и (3) [2]. Если система состоит из компонентов A и B :

$$C(B), \text{ ат. \%} = 100 \cdot \frac{x_B}{M_B} \left/ \left(\frac{x_B}{M_B} + \frac{x_A}{M_A} \right) \right.; \quad (2)$$

$$C(B), \text{ масс.\%} = 100 \cdot y_B M_B / (y_B M_B + y_A M_A), \quad (3)$$

где x_B и x_A – концентрации компонентов B и A , соответственно, выраженные в % по массе; M_B и M_A – атомные массы компонентов B и A , соответственно; y_B и y_A – концентрации компонентов B и A , соответственно, выраженные в атомных %. Если число компонентов больше двух, то в знаменателях уравнений (2) и (3) увеличивается количество слагаемых типа $\frac{x_I}{M_I}$ и $y_I M_I$, соот-

ветственно. Из (2) (3) следует, что диаграммы, построенные для одной и той же пары компонентов, могут иметь различный вид, если в одном случае за единицу измерения концентрации выбраны массовые проценты, а в другом – атомные. Эти различия тем сильнее, чем больше разница атомных масс компонентов.

¹ Метастабильные фазы очень часто наблюдаются в металлических сплавах после различных видов обработки. Одним из ярких примеров является образование мартенсита в сталях. Эта метастабильная фаза весьма устойчива при нормальных условиях, и для перевода сплава (фазы) в стабильное состояние необходимы затраты энергии. (Определения стабильной, метастабильной и нестабильной фазы даны в [///].)

Каждое реально существующее состояние сплава на фазовой диаграмме изображается так называемой *фигуративной точкой*, а изменение фазового состава сплава рассматривается как движение фигуративной точки на диаграмме. Анализ относительного расположения линий и точек, которые образуют диаграмму, позволяет однозначно и наглядно определять условия фазового равновесия, появления в системе новых фаз и химических соединений, образования и распада жидких и твердых растворов и т. п. [3].

На рис. 1 представлены фрагменты диаграммы Ti-H: высокотемпературная область (рис. 1,а) [5] и – низкотемпературная (рис. 1,б) [6]. Экспериментальные данные о растворимости водорода вблизи точки плавления противоречивы и подробно проанализированы в [7], и высокотемпературная часть диаграммы построена расчетным методом [2]. Вид диаграммы, представленный на (рис. 1,а), является распространенным для систем с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. И, несмотря на то, что на практике титан не выплавляют в среде водорода, представляется целесообразным рассмотреть этот фрагмент и напомнить основные специальные термины, которые используют при анализе фазовых диаграмм.

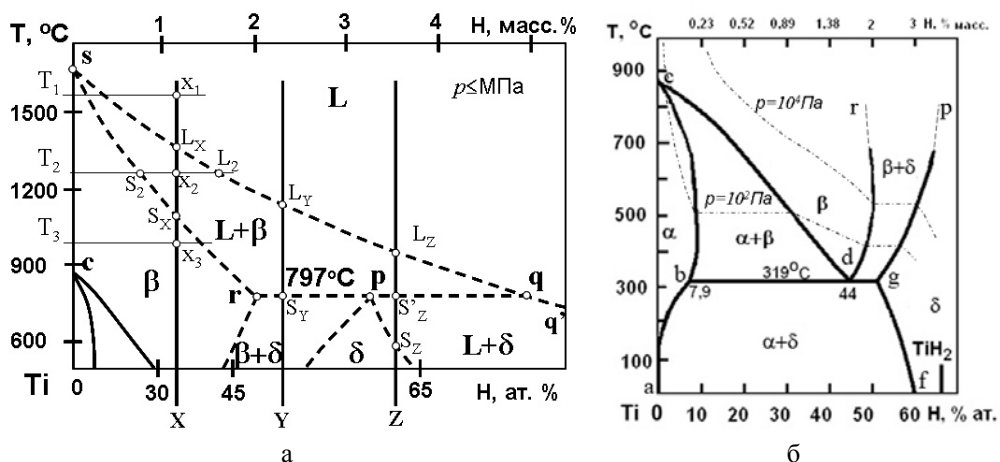


Рис. 1. Фрагменты диаграммы состояния титан- водород: а – высокотемпературная область [3]; б – низкотемпературная область

1.1. Кристаллизация сплавов системы Ti-H

Рассмотрим, как будет меняться фазовый состав сплавов титана с водородом с понижением температуры и увеличением содержания водорода в области температур кристаллизации (рис. 1,а). Для этого нанесем на диаграмму вертикальные линии, указывающие составы сплавов **X**, **Y**, и **Z** (такие линии называют *конфигуративными линиями сплавов*), и горизонтальные линии, указывающие температуры T_1 , T_2 и T_3 , а также обозначим точки пересечения этих линий с линиями диаграммы. Отрезок S_2L_2 называют *конодой*. *Конода* – линия на диаграмме состояния, соединяющая составы фаз, находящихся в равновесии при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ [3].

Точка **s** на рис. 1,а указывает, что чистый титан кристаллизуется при 1667 °С [7]. При этом образуются кристаллы, имеющие объемноцентрированную кубическую (ОЦК) решетку. Эта высокотемпературная модификация титана и твердые растворы на ее основе называются β -фазой титана. С увеличением содержания водорода в расплаве титана от **s** до **r** (т. е. от 0 до ~50 ат. %), температуры начала и окончания кристаллизации жидких растворов понижаются по линиям **sq** и **sr**, соответственно.

Геометрическое место точек на диаграмме состояния, указывающее изменение температуры начала равновесной кристаллизации в зависимости от состава жидких растворов при охлаждении, и – окончания плавления при нагреве, называют *линией ликвидус* (от лат. liquidus – жидкий). Во многих случаях линия ликвидус состоит из двух и более ветвей. Геометрическое место точек на диаграмме состояния, указывающее изменение температуры окончания равновесной кристаллизации в зависимости от состава растворов при охлаждении, и – начала плавления при нагреве, называют *линией солидус* (от лат. solidus — плотный, твердый). Линия солидус тоже часто состоит из нескольких ветвей [3].

Таким образом, линия **sq** – ветвь линии ликвидус, а линия **sr** – ветвь линии солидус. Равновесная кристаллизация любого сплава протекает в интервале температур. Рассмотрим сплав **X**. При температуре T_1 сплав **X** находится в состоянии однофазного жидкого раствора с концентрацией водорода $X = x_1$, т. к. фигуративная точка этого сплава при T_1 – точка x_1 – находится выше линии **sq**. (*Фигуративная точка сплава* при данной T – это точка пересечения вертикали, указывающей состав сплава с горизонталью, указывающей температуру [3]). Примем следующие обозначения для фаз, находящихся в равновесии при выбранной температуре: основной символ записи будет соответствовать обозначению фазы на диаграмме состояния, нижний символ – ее составу, т. е. запись L_{x_1} означает «жидкий раствор состава x_1 ». Сплав **X** начнет кристаллизоваться при $T \leq L_x$, и при всех температурах от L_x до S_x его состояние будет представлено смесью жидкого раствора и кристаллов β -фазы. Например при T_2 в равновесии будут находиться жидкий раствор состава L_2 и β -кристаллы состава S_2 , а фазовый состав сплава можно записать так: $(L_2 + \beta_{S_2})$. Видно, что составы фаз, сосуществующих в равновесии при данной температуре (T_2), определяются точками пересечения горизонтали T_2 с линиями, ограничивающими двухфазную область на диаграмме состояния, а именно: состав жидкого раствора – точкой на линии ликвидус, состав кристаллической фазы – точкой на линии солидус. Правомерность такого утверждения следует из «условия фазового равновесия». Равновесная кристаллизация сплава **X** завершится при $T \leq S_x$, и, например, при T_3 его структура будет представлена кристаллами β -фазы с содержанием водорода равным $x_3 = X - \beta_x$. В ОЦК решетке титана атомы водорода располагаются преимущественно в тетраэдрических пустотах (порах), образуя *твердые растворы внедрения* [8].

В сплавах титана с водородом, концентрация которого находится в интервале от **r** до **p** ($\sim 50 < C_H < \sim 63,5$ ат. %), равновесная кристаллизация тоже

будет начинаться с образования кристаллов β -фазы. Например, в сплаве Y кристаллы β -фазы начнут появляться при температуре $T \leq L_Y$; с понижением температуры до S_Y их количество будет возрастать, а содержание водорода в β -кристаллах – увеличиваться до r ; при этом количество жидкого раствора, находящегося в равновесии с β -кристаллами будет уменьшаться, а содержание водорода в нем увеличится до q . Т. е. к моменту достижения температуры $T = S_Y = 797^\circ\text{C}$ в системе будут присутствовать жидкий раствор состава $q - L_q$ и β -фаза состава $r - \beta_r$. При постоянной температуре $T = 797^\circ\text{C}$ эти две фазы взаимодействуют между собой с образованием гидрида титана с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой – δ -фазы состава $p - \delta_p$. Такая реакция называется перитектической² [1–3] (от греч. *peritéko* плавлю, расплавляю, разжижаю) и записывается выражением (4):



Перитектическая реакция протекает при постоянной температуре (в данном примере $T = 797^\circ\text{C}$), при этом в равновесии находятся три фазы, состав каждой из которых не изменяется. «В чистом виде» эта реакция реализуется в сплаве титана с концентрацией водорода $C_H = p$ – в этом случае весь жидкий раствор L_q и все кристаллы β_r прореагируют и образуют только гидрид δ_p . В сплаве Y жидкого раствора недостаточно, чтобы с ним прореагировали все имеющиеся β -кристаллы. Поэтому, когда перитектическая реакция закончится, сплав перейдет в твердое состояние, и его структура будет двухфазной ($\beta + \delta$), т. е. состоять из смеси кристаллов β - и δ -фаз. Таким образом, сплавы титана с водородом, в которых $r < C_H < p$, будут находиться в твердом состоянии при любой температуре ниже линии rp , и она является еще одной ветвью линии солидус системы Ti-H.

В сплавах с содержанием водорода $p < C_H < q$ ($\sim 63,5 < C_H < \sim 72$ ат. %), например в сплаве Z , как и в двух предыдущих случаях кристаллизация начнется с образования β -кристаллов. К моменту достижения перитектической температуры $T = S'_Z = 797^\circ\text{C}$ в сплаве Z будут присутствовать две равновесные фазы ($L_q + \beta_r$), между которыми при $T = 797^\circ\text{C}$ будет протекать перитектическая реакция (4). После того, как все имеющиеся β_r -кристаллы прореагируют с жидким раствором L_q и образуют гидрид δ_p , кристаллизация сплава Z не завершится – его фазовый состав будет представлен смесью кристаллов δ -гидрида и жидким раствором L . Т. е. линия qp является ветвью линии ликвидус системы Ti-H. Кристаллизация сплава Z завершится при $T = S_Z$, когда

² Другая распространенная реакция в системах с ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии называется эвтектической (от греч. *eutektos* — легко плавящийся) и записывается выражением: $L_e \leftrightarrow \alpha_x + \beta_y$ (здесь α и β абстрактные фазы, не имеющие отношения к системе Ti-H). Эвтектическая реакция тоже протекает при постоянной температуре, и при этом в равновесии находятся три фазы, состав каждой из которых не изменяется [1–3].

конфигуративная линия сплава пересечет ветвь линии солидус (pS_Z на рис. 1,а), при этом структура сплава Z будет однофазной – состоять из кристаллов δ гидрида с содержанием водорода равным Z .

Подведем краткий промежуточный итог вышесказанному. Согласно рис. 1,а водород понижает температуру плавления титана. При $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ растворимость водорода в твердом титане меньше, чем в жидком: $S_2 < L_2$. В сплавах системы Ti-H с $C_H \leq 66,67$ ат. % после завершения равновесной кристаллизации структура может быть представлена следующими фазами. 1) Однофазным твердым β -раствором водорода в ОЦК решетке титана. Максимальная растворимость водорода в β -титане составляет ~ 50 ат. % (точка p). 2) Двухфазной смесью твердых растворов ($\beta + \delta$). 3) Однофазным твердым раствором водорода в ГЦК решетке δ -гидрида титана. Растворимость водорода в δ -гидриде на границе с β -фазой уменьшается, а на границе с жидким раствором – увеличивается при понижении температуры (расходящиеся от точки p пунктирные линии на рис. 1,а).

1.2. Фазовые превращения в сплавах системы Ti-H в твердом состоянии

Рассмотрим, как будет меняться фазовый состав сплавов титана с водородом с понижением температуры и увеличением содержания водорода при температурах существования твердых растворов (рис. 1,б). Результаты исследований низкотемпературной области системы Ti-H описаны в ряде монографий [6–11]. В этих же работах рассматриваются условия образования и типы гидридов, кинетические и термодинамические уравнения растворимости водорода в титане, анализируются причины некоторого расхождения результатов отдельных исследований. На рис. 1,б штрихпунктирной линией нанесены изобары равновесного давления водорода. Видно, что при постоянной температуре содержание водорода в титане увеличивается с повышением давления, а при постоянном давлении – с понижением температуры. В данной статье влияние давления на структурные изменения не рассматривается³. Будем считать, что в титане присутствует водород в заданной концентрации, которая остается постоянной при последующем нагреве (деформации) сплава на воздухе при атмосферном давлении⁴, поэтому изобары в дальнейшем не приводятся.

Точка c на рис. 1,б указывает, что чистый титан при $T = 882,5$ °C [7] претерпевает полиморфное превращение. При этом высокотемпературная ОЦК решетка перестраивается в низкотемпературную гексагональную плотно упакованную (ГПУ). Низкотемпературная модификация титана и твердые растворы на ее основе называются α -фазой. Полиморфное превращение чистого металла (как и кристаллизация/плавление) протекает при постоянной температу-

³ Структурные изменения в наводороженном титане под влиянием высоких давлений рассмотрены в [12].

⁴ Такое упрощение допустимо, т. к. окисная пленка, образующаяся на поверхности титанового образца, препятствует удалению водорода из титана при нагреве до 980 °C [13]. Согласно [11], уменьшение содержания водорода в сплавах титана не наблюдается после нагрева на воздухе до 1020 °C.

ре, а твердых растворов – в интервале температур. Из рис. 1,б следует, что с увеличением содержания водорода в β -фазе от 0 до 44 ат. % температура начала полиморфного $\beta \rightarrow \alpha$ превращения понижается от 882,5 до 319 °C (по линии **cd**). Однако однофазные α -твердые растворы в результате этого превращения образуются только в том случае, если $C_H < 7,9$ ат. % (точка **b** на рис. 1,б). При $7,9 < C_H < \sim 50$ ат. % (**b** < C_H < **g**) β -фаза претерпевает *эвтектоидное* превращение. Поэтому рассмотрим отдельно структурные изменения, протекающие при охлаждении, в сплавах титана с малым ($C_H < \mathbf{b}$) и большим (**b** < C_H < **d**) содержанием водорода. Для этого на диаграмму состояния нанесем конфигуративные линии двух сплавов **U** и **W** и обозначим точки пересечения этих линий с линиями диаграммы (рис. 2). Проведем горизонтальные линии, соответствующие температурам T_1 и T_2 и обозначим точки пересечения горизонталей с линиями сплавов (фигуративные точки) и линиями диаграммы.

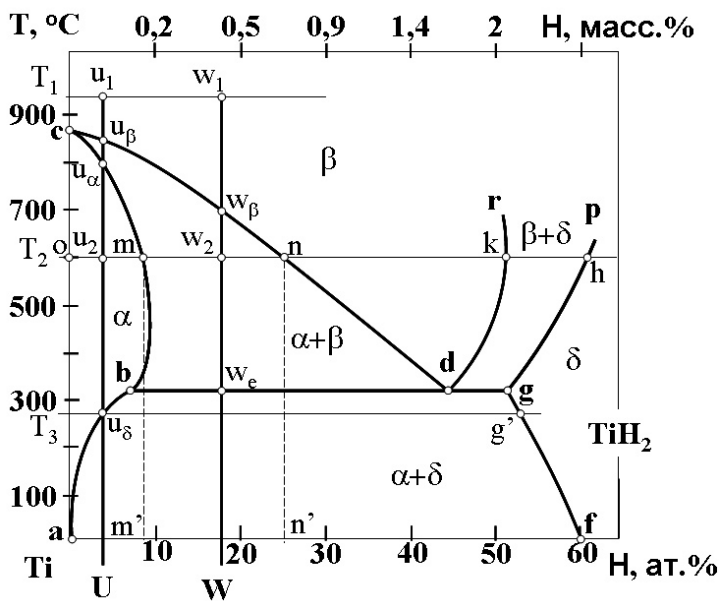


Рис. 2. Фрагмент диаграммы состояния Ti-H, линии указывающие составы сплавов **U** и **W**, точки и отрезки, поясняющие правила определения содержания водорода в фазах при температурах T_1 , T_2 и T_3 , и «правило отрезков»

Структура сплава **U** при T_1 представлена кристаллами β -твердого раствора с $C_H = u_1 = \mathbf{U}$ – его фигуративная точка u_1 расположена в однофазной β -области диаграммы. Зафиксировать этот твердый раствор экспериментально не удастся [7, 9, 11], поскольку при больших скоростях охлаждения ОЦК решетка сдвиговым путем перестраивается в ГПУ (происходит мартенситное превращение), а водород «успевает» продиффундировать и образовать гидриды. Схема микроструктуры сплава в точке u_1 представлена на рис. 3,а сверху. «Квадратная сетка» в β -кристаллах «изображает» ОЦК решетку. Если сплав **U**

охлаждать медленно, то при $T \leq u_\beta$ в сплаве начнется полиморфное $\beta \rightarrow \alpha$ превращение, которое завершится при $T \leq u_\alpha$. Структура сплава **U** при любой $u_\delta < T < u_\alpha$ представлена кристаллами α -твердого раствора с $C_H = U$ (т. к. в этом температурном интервале любая из его фигуративных точек, например u_2 , расположена в однофазной α -области диаграммы). Схема микроструктуры сплава в точке u_2 представлена на рис. 3,а в середине. «Косая сетка» в α -кристаллах «изображает» ГПУ решетку⁵. В ГПУ решетке титана атомы водорода также, как и в ОЦК, располагаются преимущественно в тетраэдрических пустотах (порах), образуя *твердые растворы внедрения* [8]. Если сплав **U** охладить ниже температуры $T_3 = u_\delta$, (линия сплава пересечет кривую **ab**), то из твердого α -раствора начнут выделяться гидриды. Согласно [6, 7, 14], эти гидриды имеют гранецентрированную тетрагональную (ГЦТ) решетку, и их обозначаются как γ -гидрид. Тетрагональность решетки обусловлена упорядоченным расположением атомов водорода вдоль одного из направлений типа $\langle 001 \rangle$ в решетке гидрида. Обычно гидриды имеют форму пластин и располагаются по границам зерен и субзерен α -фазы [15] (рис. 3,а, снизу).

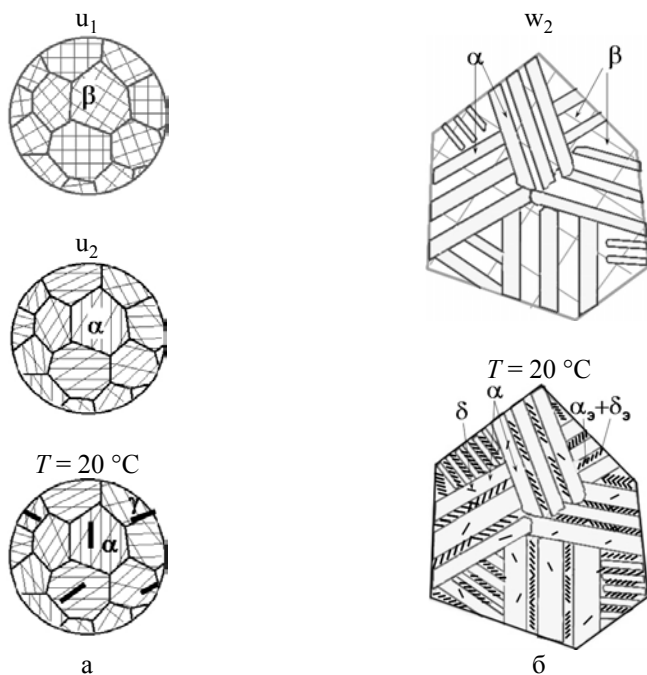


Рис. 3. Схемы микроструктур сплавов системы Ti-H, в точках, обозначенных на рис. 2: а – сплав **U**; б – сплав **W**

⁵ Обычно в результате полиморфного превращения твердых растворов в пределах одного β -зерна образуется несколько колоний α -пластин [7, 9], что показано на схеме рис. 3,б.

При медленном охлаждении до комнатной температуры содержание водорода в ГПУ решетке титана будет уменьшаться по линии u_8 , **a**, а в гидриде – увеличиваться по линии g' **f**. Подобные изменения в структуре будут протекать в любом сплаве системы Ti-H с $a < C_H < b$. Структура технически чистого титана с содержанием водорода 3,7 ат. % показана на рис. 4,а.

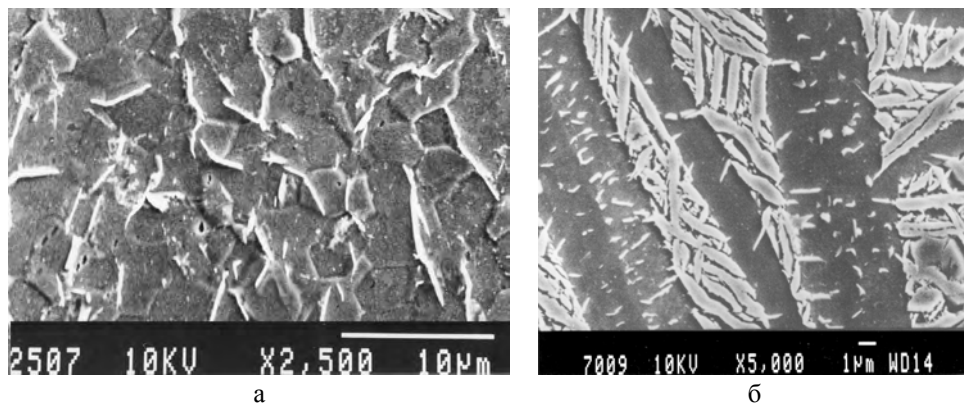


Рис. 4. Микроструктура титана с содержанием водорода: а – 3,7 ат. %; б – 23 ат. %

Рассмотрим сплав **W** с $b < C_H < d$. При T_1 его фигуративная точка w_1 находится в однофазной β -области, поэтому структура сплавов **U** и **W** в микроскопе будет выглядеть подобно – состоять из β -зерен. Однако, концентрация водорода в сплаве **W** больше, чем в **U**. Если принять, что **U** = 4 ат. %, а **W** = 18 ат. %, то в сплаве **U** один атом водорода будет приходиться на 12 ОЦК ячеек, а в сплаве **W** – на ~2,3 ячейки⁶. При всех температурах $w_e < T < w_\beta$ – ниже линии **cd** и выше **bd** – в сплаве **W** будут соседствовать кристаллы двух фаз: α и β . Если α -фаза выделяется при охлаждении, то обычно ее кристаллы образуют колонии пластин в теле β -зерен – формируется пластинчатая ($\alpha + \beta$)-микроструктура. Микроструктура, содержащая колонии α -пластин, которые сформируются в одном β -зерне сплава **W** при T_2 схематически показана на рис. 3,б сверху.

При медленном охлаждении сплава **W** от T_2 до $T = w_2 = 319^\circ\text{C}$ будет происходить рост и/или образование новых кристаллов α -фазы. Содержание водорода в ГПУ решетке α -фазы изменится незначительно – по линии **mb**, а в ОЦК решетке β -фазы сильно увеличивается – по линии **nd**. К моменту достижения температуры $T = w_2 = 319^\circ\text{C}$ в сплаве **W** будут присутствовать α -фаза состава **b** – α_b и β -фаза состава **d** – β_d . При $T = 319^\circ\text{C}$ β -фаза состава **d** претерпевает *эвтектоидное* превращение [1, 2] – распадается на смесь кристаллов α_b и δ_g :



⁶ На одну ОЦК и ГПУ ячейку приходится по 2 атома [2, 16].

Т. е. ОЦК решетка перестраивается таким образом, что образуются кристаллы α -фазы с ГПУ решеткой и кристаллы δ -фазы с ГЦК решеткой⁷. Концентрация водорода в этих новых α -кристаллах равна **b** (7,9 ат. %), а в δ -кристаллах – **g** (~50 ат. %). Эвтектоидное превращение протекает при постоянной температуре, при этом в равновесии находятся три фазы β_d , α_b и δ_g , состав каждой из которой не меняется во время превращения.

По завершении эвтектоидного превращения в сплаве **W** будут присутствовать две фазы: α_b и δ_g , но кристаллы α -фазы образовавшиеся при $w_e < T < w_\beta$ и во время эвтектоидного превращения обычно легко отличить друг от друга. α -фаза, которая присутствовала в сплаве до начала эвтектоидного распада, в превращении не участвует и сохраняет свое колониальное строение. Новые α -кристаллы образуют дисперсную пластинчатую смесь с кристаллами δ -гидрида в тех участках, где до превращения была β -фаза. При медленном охлаждении сплава **W** до комнатной температуры δ -гидрид обогащается водородом и при комнатной температуре достигает состава **f**, а α -фаза обедняется по водороду до **a**, что приводит к выделению гидридов внутри первичных кристаллов α -фазы. Схематическое изображение микроструктуры сплава **W** при комнатной температуре и микроструктура технически чистого титана с $C_H = 23$ ат. % показаны на рис. 3,б (внизу) и 4,б, соответственно. Во всех сплавах титана с содержанием водорода от **b** до **d** структурные изменения подобны тем, которые были только что рассмотрены. Изменяться будет лишь количественное соотношение фаз.

1.3. Правила определения концентрации компонентов в фазах и количественного соотношения фаз.

Итак, если состав сплава известен, то по диаграмме состояния легко определить какие равновесные фазы присутствуют в нем при любой температуре. Для этого необходимо определить, в какой фазовой области диаграммы находится фигуративная точка сплава при данной T . Если фигуративная точка оказалась в однофазной области – структура сплава представлена этой фазой и содержание компонентов в ней равно их содержанию в сплаве. Если фигуративная точка оказалась в двухфазной области диаграммы, то для определения состава сосуществующих фаз и их долей сравнивают отрезки, отсекаемые конодой (линией, указывающей температуру) с линиями диаграммы, ограничивающими двухфазную область. Линии, ограничивающие области сосуществования твердых фаз с переменной растворимостью компонентов, называют линиями *сольвуса* [1, 2]. Другое определение звучит так: линия (точка, поверхность) на диаграмме состояния, указывающая предельную растворимость элемента в твердом растворе при каждой температуре, называется линией *сольвуса* (от лат. solvo – растворяю). Все линии диаграммы на рис. 2 (за исключени-

⁷ Схемы перестройки решеток описаны в литературе: ОЦК/ГПУ [7, 9], ОЦК/ГЦК [17]. Из этих схем следует, что для осуществления превращения атомам титана, расположенным в узлах ячеек, достаточно переместиться диффузионным путем на расстояния, соизмеримые с межатомными.

ем горизонтали **bdg**, которая показывает температурно-концентрационные условия развития эвтектоидного превращения) являются линиями *сольвуса*. Линия **abc** – линия сольвуса α -фазы, **cdr** – линия сольвуса β -фазы, **pgf** линия сольвуса δ -фазы. Каждая из них состоит из двух ветвей. Например, линия **abc** состоит из ветвей **ab** и **bc**. Линия⁸ **ab** ограничивает слева двухфазную область ($\alpha + \delta$) и при каждой $T = \text{const}$ указывает концентрацию водорода в α -фазе, находящуюся в равновесии с δ -фазой. Концентрация водорода в δ -фазе при этой же T определяется точкой на линии сольвуса δ -фазы – **fg**, которая ограничивает ($\alpha + \delta$)-область справа. Использование этого правила позволяет, например, говорить, что в сплаве **W** при T_3 в равновесии сосуществуют α -фаза состава w_8 и δ -фаза состава g' (рис. 2).

Итак, содержание компонентов в сосуществующих равновесных твердых фазах при каждой температуре постоянно и определяется точками на линиях сольвуса. Содержание водорода в каждой фазе легко определить, опустив перпендикуляр из точки пересечения горизонтали, проведенной через выбранную температуру, с линией сольвуса на ось концентраций. Так в сплаве **W** при T_2 концентрация водорода в α -фазе равна m , (проекция точки m на ось концентраций (в ат. %) обозначена m' (в данном примере $m' = 8$ ат. %), а в β -фазе – n (проекция – n' , $n' = 25$ ат. %). Часто бывает удобнее подразумевать, что перпендикуляры «проведены», не затемнять рисунок, не вводить дополнительных обозначений и рассматривать состояние сплава при заданной температуре.

Определим долю α -фазы в сплаве **W** при температуре T_2 (рис. 2) [1, 2].

Рассмотрим отрезки на горизонтали T_2 . Длина отрезка $|om|$ соответствует содержанию водорода в α -фазе, $|on|$ – в β -фазе, а $|ow_2|$ – в сплаве. Пусть V_α и V_β – доли α - и β -фаз, соответственно. Очевидно, что

$$V_\alpha + V_\beta = 1. \quad (6)$$

Количество водорода в сплаве равно его суммарному содержанию в каждой фазе:

$$|om|V_\alpha + |on|V_\beta = |ow_2|(V_\alpha + V_\beta). \quad (7)$$

Из этих двух уравнений легко получить:

$$V_\alpha (|on| - |om|) = |on||ow_2| \quad (8)$$

откуда
$$V_\alpha = \frac{|w_2n|}{|mn|} \quad (9)$$

и
$$\frac{V_\alpha}{V_\beta} = \frac{|w_2n|}{|mw_2|} \quad (10)$$

Уравнения (9) и (10) описывают «правило отрезков» или «правило рычага». Т. е., измерив длины соответствующих отрезков на диаграмме состоя-

⁸ Слово «ветвь» обычно не используется.

ния в миллиметрах, можно определить доли равновесных фаз при каждой температуре. При этом необходимо помнить, что каждому миллиметру соответствует содержание компонента (в данном случае водорода), выраженное в атомных или массовых процентах. Поэтому и результат такого определения величина V_α будет показывать либо атомную⁹, либо массовую долю¹⁰ α -фазы. И атомная, и массовая доли фазы отличаются от ее объемной доли, которая соответствует площади, занимаемой этой фазой на изображении микроструктуры, и определяется экспериментально [18]. Чтобы по диаграмме состояния рассчитать объемную долю фазы необходимо ее массовую долю разделить на плотность фазы или атомную долю – на удельный атомный объем фазы¹¹ [1, 2]. Необходимые справочные данные можно найти, например, в таблицах ASTM, разработанных для фазового рентгеноструктурного анализа.

Количественные данные о фазовом составе, полученные по диаграмме состояния, характеризуют равновесное состояние сплава. В реальных условиях обработки равновесие часто не достигается. В этом случае доля фазы, которая образуется при охлаждении с высокой температуры, может быть меньше расчетной. В реальных неравновесных условиях переменным может быть и состав сосуществующих фаз. Часто экспериментально фиксируется разница концентрации элементов в центре кристалла фазы и вблизи межфазной границы раздела. Важно, что вблизи межфазной границы в каждом кристалле граничащих фаз эта концентрация соответствует равновесной. Т. е., в неравновесных условиях, например, в начале развития фазового превращения, в тонких соприкасающихся слоях граничащих фаз (на межфазной границе раздела) равновесие достигается быстро [17]. Этот факт позволяет, в частности, оценить скорость растворения/выделения фаз при заданной температуре, используя равновесную диаграмму состояния [17]. Один из таких алгоритмов рассмотрен в следующем разделе.

1.4. Изменения фазового состава титана при его насыщении водородом из газовой фазы

Фазовые превращения в сплавах системы Ti-H, рассмотренные в разделах 1.1 и 1.2, будут протекать, если водород каким-то образом введен в расплав титана или в β -твердый раствор при высокой температуре, и его содержание в сплаве не меняется при охлаждении. Для получения больших концентраций водорода титановые заготовки обычно выдерживают в среде очищенного газообразного водорода при температурах β -области и затем проводят отжиг для равномерного распределения водорода по объему заготовки [11].

Если водород вводить в чистый титан при некоторой постоянной температуре ниже 882,5 °С – ниже температуры полиморфного β/α превращения, структурные изменения будут иными. Из диаграммы (рис. 2) следует, что β -фа-

⁹ Атомная доля фазы – доля всех атомов сплава, образующих данную фазу.

¹⁰ Массовая доля фазы – доля массы сплава, приходящаяся на данную фазу.

¹¹ Удельный атомный объем фазы – это объем кристаллической ячейки фазы, приходящийся на каждый атом этой ячейки.

за, а затем δ -гидрид должны появиться непосредственно в процессе диффузионного насыщения. Диффузия, которая сопровождается появлением новой фазы, называется реактивной [19]. В учебных пособиях предложены два механизма¹² образования новой фазы при реактивной диффузии. Рассмотрим только один, который предполагает изменение концентрации легирующего элемента в соответствии с диаграммой состояния: т. е. сначала образуется твердый раствор водорода в α -фазе, а когда достигается предел растворимости – образуется вторая фаза β - или δ , в зависимости от температуры. Этот процесс включает в себя, как минимум, перестройку кристаллической решетки α -титана на границе раздела фаз и диффузионный подвод/отвод растворенных атомов водорода. Обычно считают, что перестройка решетки происходит быстро, и скорость процесса контролируется диффузией. В случае с водородом это может быть наоборот. Не вдаваясь в детали механизма превращения, рассмотрим, как образуется вторая фаза в системе титан-водород, учитывая, что для выравнивания концентрации водорода по сечению заготовки требуется некоторое время.

Вновь обратимся к фрагменту диаграммы на рис. 2. Предположим, что массивную заготовку чистого титана насыщают водородом из газовой фазы при температуре T_2 . Концентрация водорода в α -фазе при T_2 может изменяться от 0 до m , в β -фазе – от n до k , в δ -фазе – от h до ~ 63 ат. % (последняя точка на рис. 2 не показана). Рассмотрим, как будет меняться распределение водорода и фаз по сечению заготовки с увеличением содержания водорода в сплаве (рис. 5).

Структура чистого титана при T_2 представлена зернами α -фазы. Водород, поданный в систему, начинает растворяться в α -фазе титана и диффундировать от поверхности вглубь заготовки. Концентрация водорода в твердом α -растворе плавно увеличивается, пока не будет достигнут предел растворимости водорода в α -фазе при T_2 – точка m (рис. 5,а). Как только концентрация водорода в поверхностном слое заготовки превысит величину m (8% ат.), на поверхности образуется β -фаза состава точки n (25 ат. %). На границе раздела фаз концентрация водорода возрастет скачком от m до n . В структуре поверхностного слоя будут присутствовать две фазы α - и β . Но кристаллы сосуществующих фаз не перемешаны, как в предыдущих случаях (рис. 3, 4), межфазная граница разделяет слои α и β фаз (рис. 5,б,в). Слои имеют переменный состав: в слое α -фазы $0 < C_H \leq m$, в слое β -фазы $n \leq C_H < k$, но на границе раздела фаз устанавливаются равновесные концентрации водорода: m и n в α - и β -фазах соответственно (рис. 5,в).

¹² Считают, что на границе раздела фаз протекает химическая реакция, в результате образуется тонкий слой соединения, который разобщает реагирующие элементы, и дальнейший рост новой фазы идет за счет диффузии компонентов через образовавшийся слой.

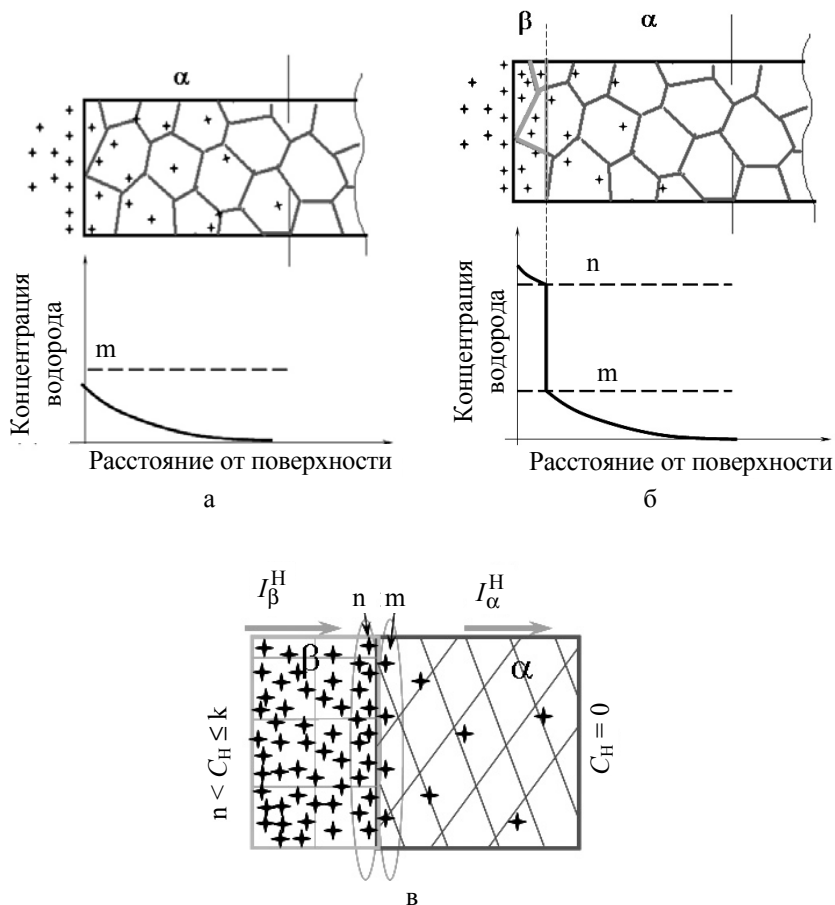


Рис. 5. Схема распределения водорода в фазах титана при T_2 : а – в поверхностном слое заготовки $C_H < m$; б, в – в поверхностном слое заготовки $C_H > m$, в – потоки водорода в α - и β -фазах, обеспечивающие движение межфазной границы вглубь заготовки

Постараемся представить, как происходит такое $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение. Выделим 6 ГПУ ячеек. Предельная растворимость водорода в α -титане (8 ат. %) достигается, если в каждой 6 ячейках, которые содержат 12 атомов титана, находится по 1 атому водорода. Как только в эти 6 ячеек попадает еще 1 атом водорода, возникает ситуация, при которой на 3 соседние ячейки (на 6 атомов титана) приходится 2 атома водорода, что и соответствует предельной растворимости водорода в ОЦК решетке β -фазы (25 ат. %), сосуществующей (граничащей) с α -фазой при T_2 . Положение атомов титана в ГПУ решетке становится неустойчивым, и происходит их перестройка в ОЦК решетку: атомы в базисной плоскости ГПУ решетки смещаются, образуя диагональную плоскость куба ОЦК решетки.

При T_2 β -фаза может растворить до ~ 48 ат. % водорода – точка k на рис. 2. Поступающие через поверхность заготовки атомы водорода будут повышать

его концентрацию у поверхности заготовки в слое β -фазы, что приведет к возникновению градиента концентрации водорода в ней (рис. 5,в): от поверхности прутка к межфазной β/α границе. Одновременно выравнивающая диффузия в α -фазе будет отводить атомы водорода от межфазной границы. В области межфазной границы будет происходить перестройка решетки, а сама β/α граница – смещаться вглубь заготовки. Если продолжать подавать водород, то этот процесс будет идти до тех пор, пока структура всей заготовки не будет состоять только из кристаллов β -фазы. Затем концентрация водорода в ней начнет плавно увеличиваться, пока на поверхности заготовки не будет превышен предел растворимости водорода в β -фазе. Далее, подобно выше рассмотренному случаю, на поверхности заготовки образуется δ -гидрид состава h . Возникнет межфазная δ/β -граница, на которой концентрация водорода изменяется скачком. Вновь поступающие атомы водорода пойдут на постройку (увеличение толщины) гидридного слоя и увеличение концентрации водорода в гидриде. При этом δ/β -граница будет смещаться вглубь заготовки.

Если насыщение проводить при температурах ниже эвтектоидной (319°C), то картина будет аналогичной, с той лишь разницей, что после достижения предельной концентрации водорода в α -фазе возникнет слой гидрида, а не β -фазы.

Показано [19], что если процесс контролируется диффузией атомов водорода, то скорость движения межфазной β/α границы определяется соотношением:

$$\frac{dL}{d\tau} = \frac{D_\beta \left(\frac{\partial C_\beta}{\partial x} \right) - D_\alpha \left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial x} \right)}{\Delta C_{\beta/\alpha}}, \quad (11)$$

где L – перемещение границы за время τ ; $D_\beta \left(\frac{\partial C_\beta}{\partial x} \right)$ и $D_\alpha \left(\frac{\partial C_\alpha}{\partial x} \right)$ – потоки водорода в β - и α -фазах, соответственно; $\Delta C_{\beta/\alpha}$ – скачок концентрации водорода на границе раздела фаз. Видно (11), что скорость движения межфазной границы тем больше, чем интенсивнее диффузия водорода в слое β -фазы, медленнее его диффузия в слое α фазы, меньше разница концентраций на границе фаз (короче отрезок mn на диаграмме состояния). Если известны коэффициенты диффузии, по диаграмме состояния можно определить не только величину $\Delta C_{\beta/\alpha}$, но и наибольшую величину градиента концентрации в фазах (в рассмотренном примере $\partial C_\alpha = m$, $\partial C_\beta = k - n$), что удобно для оценочных расчетов скорости движения межфазной границы.

С практической точки зрения описанная последовательность образования двух- и многофазных слоев и скорость их роста может представлять интерес в случае насыщения водородом металлов, используемых для хранения водорода. При некоторых условиях взаимодействия водорода с титаном диффузия водорода по границам зерен преобладает над решеточной. Новая фаза

(β или гидрид) появляется вблизи границ и тройных стыков зерен, не образуя сплошного слоя.

Очевидно, что появление в приповерхностном слое или в объеме изделия хрупкой гидридной фазы даже в незначительном количестве крайне нежелательно, поскольку вызывает развитие хрупкости. Поэтому содержание водорода в титановых полуфабрикатах и изделиях строго регламентируется и не превышает 0,015 % по массе (0,7 ат. %).

Однако в настоящее время насыщение титана и его сплавов водородом используется в комплексных технологиях, включающих обратимое водородное легирование. В нашей стране они обобщены названием «Водородная технология титановых сплавов» [11], за рубежом используют разные термины, наиболее распространенными являются Termohydrogen processing/or treatment (ТНР, ТНТ) и Hydrovac (HVC) [20]. Все эти виды обработки основаны на фазовых превращениях, протекающих в титане и его сплавах, легированных водородом, при разных температурах, и учитывают свойства фаз.

2. Прочность и пластичность титана с разным содержанием водорода

2.1. Хрупкость, вызванная присутствием гидридов

Выделение гидридов приводит к гидридной хрупкости, для которой характерны следующие особенности [21–23]. 1. Присутствие гидридов слабо влияет на характеристики прочности и пластичности титана, если при стандартных испытаниях на растяжение скорость движения траверсы меньше 10–20 мм/мин (скорость деформации меньше $\sim 5 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$). 2. Склонность к гидридному охрупчиванию возрастает с увеличением скорости нагружения и особенно заметна при испытаниях на ударный изгиб (рис. 6,а,б). 3. Склонность к гидридному охрупчиванию возрастает с понижением температуры испытаний и в присутствии острых концентраторов (рис. 6 в).

Изучению механизмов гидридного разрушения посвящено множество работ. Показано, что микромеханизмы разрушения могут различаться как при изменении условий испытаний (эксплуатации), так и при изменении структурного состояния матричной α -фазы (а в двухфазных сплавах титана – размеров, формы, взаимного расположения кристаллов и объемной доли α - и β -фаз), размеров и формы гидридов. В частности, показано [24] (см. табл.), что с повышением содержания водорода ударная вязкость наноструктурированного титана снижается медленнее, чем мелкокристаллического.

В практике водородной обработки выделение большого количества гидридов при охлаждении наводороженного титана (и его сплавов) ниже эвтектидной температуры и последующего нагрева выше нее (часто многократного) используют для измельчения α -зерен [7, 14]. Собственно эффект гидридного охрупчивания нашел свое применение при переработке титановых отходов [7, 25]. Титановую стружку насыщают водородом, что позволяет легко ее измельчить, затем компактируют и прессуют при температурах ($\sim 0,7$) $T_{\text{пл}}$ и полученный полуфабрикат отжигают в вакууме, снижая содержание водорода

до безопасного при эксплуатации уровня. На этапе прессования проявляется прямо противоположный эффект, связанный с присутствием водорода в сплаве, – эффект водородного пластифицирования.

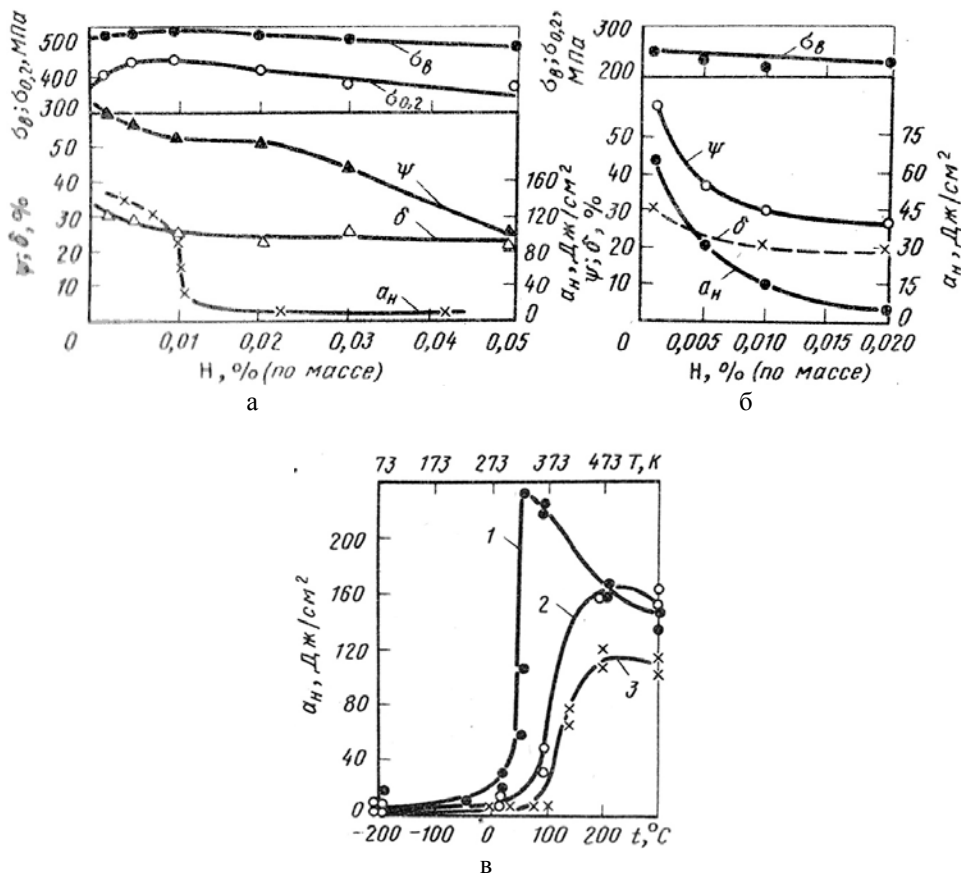


Рис. 6. Влияние водорода на механические свойства [21] а – титана, б – циркония, в – влияние температуры на ударную вязкость титана с содержанием водорода 0,035 масс. % при радиусе надреза в мм 1 – 0,5; 2 – 2; 3 – 5

Влияние содержания водорода на механические свойства титана с микрокристаллической и наноструктурой при комнатной температуре [24]

Содержание водорода, ат. %	Микрокристаллическая структура			Нанокристаллическая структура		
	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %	a_H , Дж/см ²	$\sigma_{0.2}$, МПа	δ , %	a_H , Дж/см ²
0,1	280	45	110	630	24	80
0,4	–	–	67	–	–	75
5	345	32	25	670	20	65
16	440	19	5	720	18	10

2.1. Влияние водорода на прочность титана при температурах выше эвтектоидной

Из диаграммы состояния (рис. 2) следует, что водород является эффективным β -стабилизатором и сильно снижает температуру полиморфного β/α превращения титана. Легирование водородом позволяет перевести титан и α -титановые сплавы в двухфазное ($\alpha + \beta$)-состояние [5–7], а в ($\alpha + \beta$)-сплавах – увеличить объемную долю β -фазы и уменьшить в ней содержание β -стабилизаторов замещения [7]. β -фаза (с ОЦК решеткой) более пластична, «мягче», чем α -фаза (с ГПУ решеткой), особенно при высоких температурах. Поэтому увеличение доли β -фазы приводит к улучшению деформируемости титановых полуфабрикатов, что легло в основу патента Цвиккера, появившегося в 1959 году, и дало толчок интенсивному изучению этого явления в 70-х годах. Результаты этих исследований обобщены в [7, 20]. Показано, что практически для любого сплава титана можно выбрать такую концентрацию водорода и температуру деформации, при которых будут снижаться напряжения течения и/или повышаться пластичность. Для практики важно, что, не повышая деформирующих усилий, можно на 100–200 °С снизить температуру изготовления деталей методами горячей деформации, а значит использовать более дешевый материал для штампа и значительно замедлить окисление полуфабриката при обработке давлением.

Влияние концентрации водорода и температуры испытаний на напряжения течения титана σ показано на рис. 7,а [13]. Видно, что σ снижаются с увеличением содержания водорода в α -фазе, с увеличением доли β -фазы при деформации в ($\alpha + \beta$)-области и возрастают с повышением концентрации водорода в β -фазе. Последнее легко объясняется с позиций классического механизма твердорастворного упрочнения, однако степень упрочнения β -фазы водородом пропорциональна квадрату концентрации [13], тогда как обычно она составляет величину 0,5...0,8 [26].

Неожиданным является эффект разупрочнения α -фазы титана при растворении в ней водорода, причем он наблюдается и в том случае, если α -фаза содержит атомы замещения (Al, Sn, Zr) (рис. 7,б). Для его объяснения исследовали влияние содержания водорода на величины упругих модулей титана при различных температурах [27] и на эффект динамического деформационного старения α -титана [28]. Показано [27], что модули сдвига и Юнга β -фазы повышаются пропорционально квадрату концентрации водорода, а α -фазы – уменьшаются (рис. 8). Кроме того, водород, растворенный в α -титане, может «вытеснять» атомы прочих примесей (O, C, N, Fe) от линий дислокаций, а сам меньше препятствует их движению [19]. Оба экспериментально обнаруженных эффекта способствуют снижению напряжений течения [17]. Величина относительного разупрочнения Q^{13} α -фазы титана при растворении в ней «предельного» содержания водорода, по нашим данным, составляет около

¹³ $Q = |(\sigma_H - \sigma_0) \cdot 100\% / \sigma_0|$, где σ_0 и σ_H – напряжения течения базового сплава и легированного водородом, соответственно.

30 %, в легированном сплаве – 17 % и уменьшается до 10 % при снижении температуры. Если водород переводит титан (сплав) в $(\alpha + \beta)$ состояние – Q может составлять 200–400 %. Поэтому для повышения технологической пластичности титановых сплавов обычно добавляют 10–20 ат. % водорода.

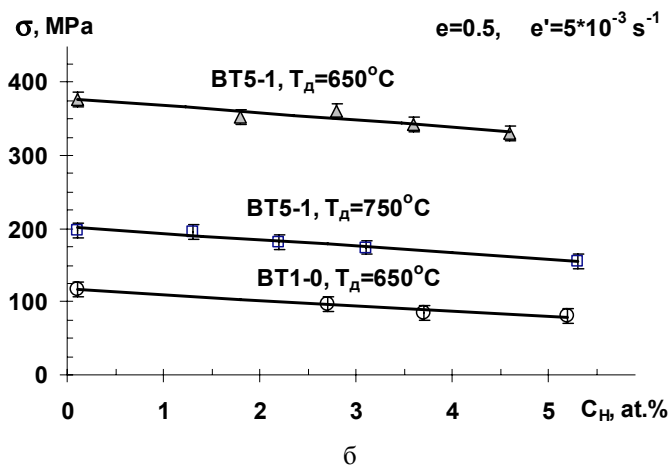
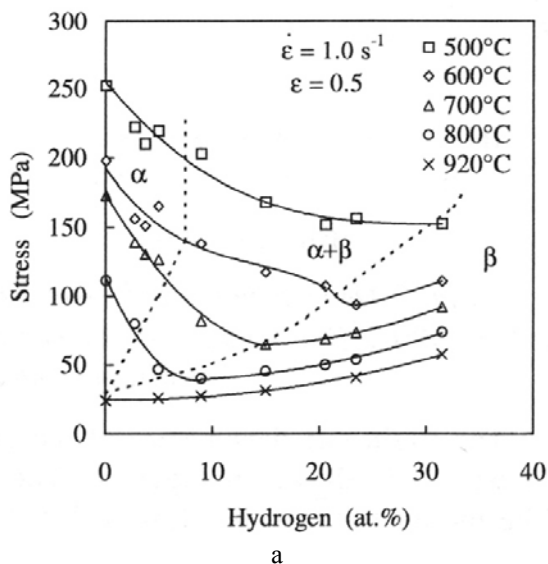
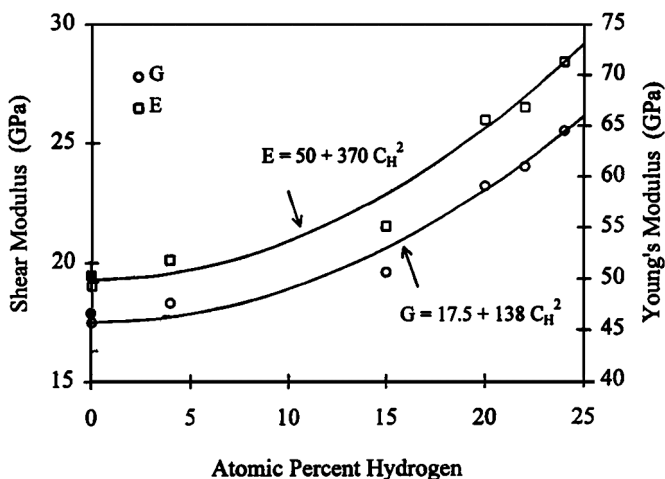
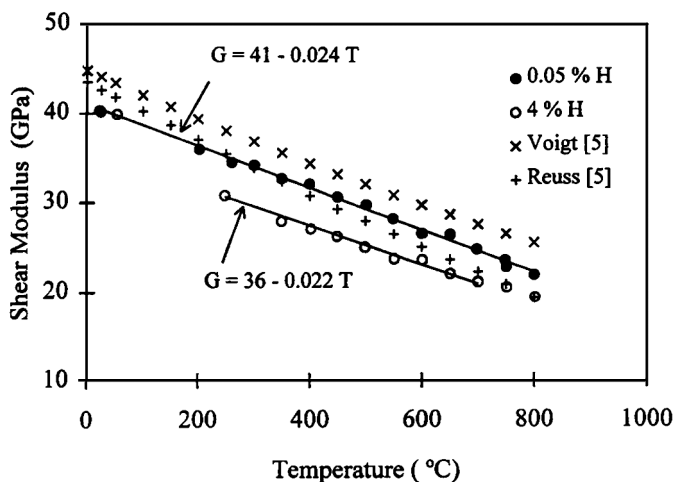


Рис. 7. Влияние концентрации водорода и температуры деформации на напряжения течения а – технически чистого титана [13], б – α -сплавов BT1-0 и BT5-1 при деформации в однофазной α -области



a



б

Рис. 8. Влияние концентрации водорода на модули сдвига и Юнга [27]
а – β -фазы титана, б – α -фазы титана

После проведения деформационной и/или термической обработки водород удаляют из титана и его сплавов путем вакуумного отжига. В процессе нагрева происходит растворение гидридов, а в ходе дегазации – полиморфное $\beta \rightarrow \alpha$ превращение. Большинство фазовых превращений включает две стадии: зарождение новых кристаллов и их рост. Практически любой вид термической обработки многофазных сплавов основан на возможности регулирования скорости зарождения и роста кристаллов. Это реализуется за счет выбора температуры обработки, а также скорости нагрева и охлаждения. (Другими словами, за счет «перемещения» с разной скоростью по диаграмме состояния вверх и вниз вдоль линии, указывающей состав сплава). Использование обратимого водородного легирования дает дополнительную возможность воздей-

ствия, а именно – регулирования состава, или «перемещения» в горизонтальном направлении по диаграмме состояния. Эти возможности в совокупности с умелым управлением фазовыми превращениями в твердом состоянии используются для повышения технологических и эксплуатационных свойств титановых сплавов [7, 20].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 09-02-92666-ИНД_а, №11–08–00404–а

Список литературы

1. Мортон К. Смит. Основы физики металлов в 2-х т., т.1. Пер. с англ. М. Я. Рубинштейна под ред. Б. Я. Любова. М: ГНТИЛ по черной и цветной металлургии, 1960. 352 с.
2. Hugh Baker, Editor, Introduction to Alloy Phase Diagrams. ASM Handbook, v. 3. Alloy phase diagrams Copyright © 1992 by ASM International.
3. Диаграмма состояния. [Электронный документ]. <http://www.edudic.ru/hie/1179/>. Проверено 30.01.2012.
4. Dinsdale A.T. SGTE Data for Pure Elements, CALPHAD, 15(4), 1991, pp. 317-425.
5. Okamoto H. ASM Handbook, v. 3. Alloy phase diagrams Copyright © 1992 by ASM International.
6. Колачев Б. А., Садков В. В., Талалаев В. Д., Фишгойт А. В. Вакуумный отжиг титановых конструкций. М.: Машиностроение, 1991. 224 с. с ил.
7. Белов С. П., Брун М. Я., Глазунов С. Г. Ильин А. А. и др. Ответств. ред. Глазунов С. Г., Колачев Б. А. Металловедение титана и его сплавов. М.: Металлургия, 1992, 352 с.
8. Гельд В. П., Рябов Р. А., Мохрачева Л. П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1985.-232с.
9. Цвиккер У. Титан и его сплавы. Берлин - Нью-Йорк, 1974, Пер. С нем. М.: Металлургия, 1979. 512 с. с ил.
10. Колачев Б. А., Ильин А. А., Лавренко В. А., Левинский Ю. В. Гидридные системы: Справочник. М.: Металлургия, 1992. 352 с.
11. Ильин А. А., Колачев Б. А., Носов В. К., Мамонов А. М. Водородная технология титановых сплавов. М.: МИСИС. 2002. 392 с.
12. Ещенко Р. Н., Елкина О. Е., Пилюгин В. П. и др. Формирование мультифазной дисперсной структуры в титане с водородом при сдвиге под давлением. ФММ, 1999. Т. 88, № 1. С. 80–85.
13. Senkov O. N, Jonas J. J., Effect of phase composition and hydrogen level on the deformation behaviour of titanium – hydrogen alloys//Metallurgical and materials transactions A. 1996. Vol. 27A. P. 1869–1876.
14. Caibei Zhang, Qiang Kang, Zuhan Lai, Rong Ji, Acta Metall. 1996. Vol. 44, N 3. P. 1077–1084.
15. Бокштейн С. З., Гинзбург С. С., Назарова Е. Н., Нефедов В. Г. Исследование распределения водорода в металлических материалах с помощью автордиографических методик // Журнал физической химии, 1981, 5. С. 1269–1273.

16. Смитлз К. Дж. *Металлы: Справ. изд. Пер. с англ.*, 1980, 447 с.
17. Смирнов М. А., Счастливец В. М., Журавлев Л. Г. *Основы термической обработки стали: учебное пособие*. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 495 с.
18. Салтыков С. А. *Стереометрическая металлография*. – М.: *Металлургия*, 1976, 270 с. (или 1970, 376 с.)
19. Бокштейн Б. С. *Диффузия в металлах*. М.: *Металлургия*, 1975, 248 с.
20. Senkov O. N., Froes F. H. Thermohydrogen processing of titanium alloys // *International Journal of Hydrogen Energy*. 24 (1999). P. 565–576.
21. Колачев Б. А. *Водородная хрупкость металлов*. М.: *Металлургия*, 1985, 216 с.
22. Numakuta H., Koiwa M. Hydride Precipitation in Titanium. *Acta Metal.* 1984. Vol. 32, N 10. P. 1799–1807.
23. Shih D. S., Robertson I. M., Birnbaum H. K. Hydrogen embrittlement of α Titanium in situ TEM Studies. *Acta Metall.* 1988. Vol. 36, N 1. P. 111–124.
24. Murzinova M. A., Salishchev G. A. Effect of decrease of hydride-induced embrittlement in nanocrystalline titanium. *Advanced Engineering Materials*. Vol. 12, N 8. P. 765–768, (2010).
25. Froes F. H., Eylon D. in: *Hydrogen Effects on Material Behavior* (Eds: A. W Thompson, N. R. Moody), The Metallurgical Society, 1990.
26. Штремель М. А. *Прочность сплавов. Учебник для вузов в 2-х томах*. М: МИСИС, 1997, 1999.
27. Senkov O. N., Dubois M., Jonas J. J. Elastic Moduli of Titanium-Hydrogen Alloys in the Temperature Range 20 to 1100 °C // *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996, Volume 27A, p. 3965.
28. Senkov O. N., Jonas J. J. Dynamic Strain Aging and Hydrogen-Induced Softening in Alpha Titanium // *Metall. And Mater. Transaction*. Vol. 27 A, 1996. P. 1877–1887.