



(19) RU<sup>(11)</sup> 2 192 497<sup>(13)</sup> C2

(51) МПК<sup>7</sup> C 22 F 1/18

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

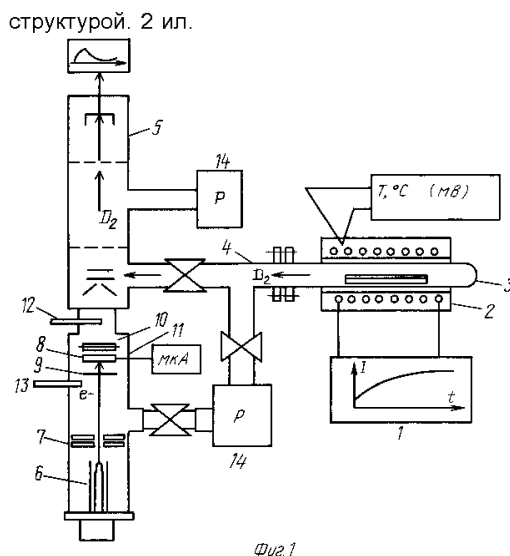
(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001100871/02, 09.01.2001  
(24) Дата начала действия патента: 09.01.2001  
(46) Дата публикации: 10.11.2002  
(56) Ссылки: RU 2115759 C1, 20.07.1998. RU 1788783 A1, 09.06.1995. EP 0388830 A, 26.09.1990. US 6045634 A, 04.04.2000.  
(98) Адрес для переписки:  
634021, г.Томск, пр. Академический, 2/1,  
ИФПМ СО РАН, патентный отдел

(71) Заявитель:  
Институт физики прочности и  
материаловедения  
(72) Изобретатель: Колобов Ю.Р.,  
Чернов И.П., Пучкарева Л.Н., Тюрин  
Ю.И., Никитенков Н.Н.  
(73) Патентообладатель:  
Институт физики прочности и  
материаловедения

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ С СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

(57)  
Изобретение относится к области металлургии, в частности к технологиям для улучшения свойств субмикроструктурных материалов, и может быть использовано в производстве конструктивных изделий в авиационной, медицинской и микроэлектронике. Способ получения изделий из титана и его сплавов с субмикроструктурной структурой включает насыщение заготовки водородом, термомеханическое воздействие для придания ей необходимой формы и обезводороживающий вакуумный отжиг-дегазацию при 250-300°C, проводимый облучением электронами. Техническим результатом изобретения является осуществление полной дегазации водорода из титановых сплавов без рекристаллизации материала, что позволяет сохранить высокие эксплуатационные показатели, свойственные сплавам с субмикроструктурной



RU 2 192 497 C2

RU 2 192 497 C2



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 192 497** <sup>(13)</sup> **C2**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 22 F 1/18**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001100871/02, 09.01.2001

(24) Effective date for property rights: 09.01.2001

(46) Date of publication: 10.11.2002

(98) Mail address:  
634021, g.Tomsk, pr. Akademicheskij, 2/1,  
IFPM SO RAN, patentnyj otdel

(71) Applicant:  
Institut fiziki prochnosti i materialovedenija

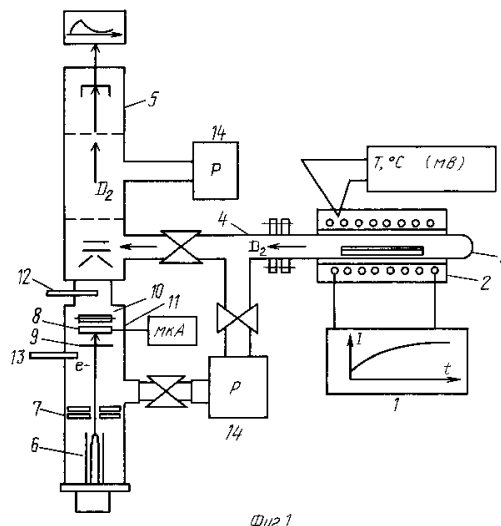
(72) Inventor: Kolobov Ju.R.,  
Chernov I.P., Puchkareva L.N., Tjurin  
Ju.I., Nikitenkov N.N.

(73) Proprietor:  
Institut fiziki prochnosti i materialovedenija

(54) **METHOD OF MANUFACTURING ARTICLES FROM TITANIUM AND ITS ALLOYS WITH SUBMICROCRYSTALLINE STRUCTURE**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy, particularly, technology for improvement of properties of submicrocrystalline materials; applicable in manufacture of structural articles in aircraft industry, medicine and microelectronics. SUBSTANCE: method includes saturation of blank with hydrogen, blank thermomechanical treatment to impart the desired shape, and dehydrogenating vacuum degassing annealing at temperature of 250-300 C conducted by electron irradiation. Technical result of invention consists in performance of full degassing of hydrogen from titanium alloys without recrystallization of material to preserve high operating characteristics inherent to alloys with submicrocrystalline structure. EFFECT: higher efficiency. 2 dwg



RU 2 192 497 C2

RU 2 192 497 C2

Изобретение относится к области технологии улучшения механических свойств субмикроструктурных материалов и может быть использовано в производстве конструкционных изделий в авиационной, медицинской и микроэлектронике.

Титан и его сплавы относятся к труднодеформируемым материалам, обладающим невысокой технологической пластичностью. Получение фольги и изделий сложной формы из титана и его сплавов сопряжено со значительными трудностями и требует проведения механико-термической обработки при повышенных температурах, в том числе в температурном интервале реализации сверхпластичного состояния. К настоящему времени разработаны способы формирования субмикроструктурной (СМК) структуры воздействием интенсивной пластической деформации, например, методами равноканального углового прессования (РКУП), кручения с одновременным приложением давления, всестороннейковки и другими [1,2]. В ходе таких обработок в материале формируется субмикроструктурная структура с размером зерен менее 1 мкм. Материал с СМК структурой характеризуется высокой прочностью при сохранении удовлетворительной технологической пластичности при комнатной температуре и повышенной пластичностью в интервале температур ниже соответствующих для обычных режимов деформационной обработки титана и его сплавов. Формированием СМК структуры достигается также эффект понижения температуры реализации сверхпластичного состояния.

Однако существенным ограничением возможности проведения механической и термической обработок титана с СМК структурой является пониженная температура рекристаллизации. Например, для сплава ВТ1-0 с СМК структурой, полученной РКУ прессованием, температура рекристаллизации  $T_p \geq 350^\circ\text{C}$  [3]. Таким образом, для сохранения улучшенных прочностных и пластических свойств, присущих материалу в СМК состоянии, необходимо проводить обработки данного сплава при температурах ниже указанной.

Известен способ повышения пластичности титановых сплавов (ВТ5-1) путем деформации при нагреве на  $200^\circ\text{C}$  в атмосферных условиях [4]. Показано, что при нагреве до  $200^\circ\text{C}$  удлинение образцов растет, а при более высоких температурах - уменьшается. Известно также [5,6], что пластичность титана и его сплавов в большой степени зависят от состава примесей, в частности от содержания азота и кислорода. Чем меньше содержание этих примесей, тем выше пластичность титана.

На этом основан способ повышения пластичности титана и его сплавов путем длительной очистки от примесей элементов внедрения (кислорода, азота и других) отжигом в вакууме при  $T > 400^\circ\text{C}$ . Это неприемлемо для СМК материалов, т.к. при таких температурах происходит рекристаллизация с ростом зерна.

Чтобы повысить пластичность СМК титана и его сплавов с сохранением их улучшенных механических свойств автором работы [7] разработана технология обработки титановых

сплавов, включающая обратное легирование водородом. На основе этой технологии разработан наиболее близкий к предлагаемому изобретению по техническому решению и достигаемому результату способ получения изделий из титана и его сплавов [7], включающий насыщение заготовки водородом до заданной концентрации, термическое или термомеханическое воздействие (т.е. прессовка, прокатка и т.д.), приводящие к формированию СМК структуры и финишный контролируемый обезводороживающий вакуумный отжиг, в ходе которого происходит дегазация до безопасного содержания водорода.

Недостатком такого способа является то, что финишная операция - обезводороживающий вакуумный отжиг (или дегазация) не на всех титановых сплавах проходит эффективно при температурах ниже температуры рекристаллизации. Так, например, сплав системы "ВТ9-водород" с исходной СМК структурой позволяет сохранить структуру с размером зерна  $\sim 0,04$  мкм при термовакуумном отжиге вплоть до  $400^\circ\text{C}$ , а на сплаве ВТ1-0 при таком способе дегазации с повышением температуры  $> 350^\circ\text{C}$  начинается рекристаллизация. Исследование изменения микроструктуры при дегазации сплавов этой системы показали, что при дегазации термонагревом при  $t > 350^\circ\text{C}$  наблюдается существенный рост зерен.

В связи с этим окончательная технологическая операция дегазации по способу-прототипу приводит к тому, что структура титана из СМК состояния переходит в мелкокристаллическую и материал теряет улучшенные механические свойства, которыми обладают СМК материалы.

Предлагаемое изобретение позволяет преодолеть эту проблему т.е. осуществить полную дегазацию водорода из титанового изделия или сплава типа "ВТ1-0-водород" с СМК структурой без рекристаллизации материала с сохранением всех его высоких эксплуатационных свойств, присущих исходному СМК состоянию.

Этот технический эффект достигается тем, что в предлагаемом способе получения изделий из титана и его сплавов с субмикроструктурной структурой, включающем насыщение заготовки водородом, термомеханическое воздействие для придания ей необходимой формы и обезводороживающий вакуумный отжиг, дегазацию проводят облучением электронами в вакууме при температуре  $250-300^\circ\text{C}$ , что приводит к полному удалению водорода с сохранением СМК структуры материала.

Процесс термодегазации в вакууме основан на физическом явлении термодесорбции газов с поверхности. В результате нагрева на поверхности образца разрушается окисная пленка и водород десорбируется в вакуум. С ростом температуры нарастает скорость диффузии водорода из объема к поверхности и возрастает эффективность термодесорбции водорода. В результате облучения поверхности образца электронами реализуется физический процесс электронно-стимулированной десорбции.

Результаты исследований показывают, что процессы термодесорбции и

электронно-стимулированной десорбции газов существенно различаются вследствие влияния электронной бомбардировки на диссоциацию поверхностной окисной пленки, препятствующей выходу водорода из материала, путем разрушения ее по всей толщине. Это становится возможным, т.к. глубина проникновения электронов в большинстве металлов при энергиях электронов  $\geq 100$  эВ составляет более чем 20-35 атомных слоев. Показано [8], что начиная с плотности тока электронов  $\sim 50 \mu\text{A}$  и энергии 200 эВ электронно-стимулированная десорбция дополняется компонентой термодесорбции, т.к. сказывается влияние термического нагрева за счет мощности, выделяемой электронным пучком. Однако эта мощность не достаточна, для существенного повышения температуры образца, но вполне может обеспечить эффективное удаление водорода. В [9, 10] при облучении металлов, предварительно насыщенных изотопами водорода, обнаружен эффект неравновесной миграции и выхода водорода. Неравновесность процесса выхода приводит к существенному сдвигу положения максимума газовой выделенности (в зависимости от температуры) в низкотемпературную область, по сравнению с простой термической стимуляцией процесса. Все это позволяет подобрать необходимые низкотемпературные режимы удаления водорода из металлов, которые обеспечивают сохранение требуемых свойств и структуры материалов.

На фиг. 1 представлено устройство, в котором проводились исследования дегазации изделий из СМК титана или его сплавов при термовакуумном отжиге (термодесорбция) и при облучении электронами (электронно-стимулированная десорбция). Оно содержит следующие элементы: 1,2 - устройство программируемого нагрева образца; 3 - ячейка для нагрева образцов; 4 - вакуумопровод; 5 - масс-спектрометр; 6,7 - электронная пушка; 8 - образец; 9 - линза; 10 - устройство термостатирования; 11 - вакуумная камера; 12,13 - вакуумные вводы для контроля температуры; 14 - магнитоотрядные насосы. Устройство обеспечивает проведение исследований процессов термо- и электронно-стимулированного газовой выделенности в одном вакуумном объеме, что позволяет проводить контрольные измерения газовой выделенности термонагревом после осуществления электронно-стимулированной дегазации.

На фиг. 2 представлены кривые выделения водорода из образцов титана СМК при термодесорбции после 2-х режимов дегазации образцов Ti-СМК путем облучения потоками электронов. Кривая 1 соответствует термовыделению водорода из образца насыщенного водородом и необлученного электронами. Кривая 2 соответствует термогазовыделению водорода из образца, насыщенного водородом и облученного электронами при температуре образца  $300^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Кривая 3 соответствует термогазовыделению водорода из образца, насыщенного водородом и облученного электронами при температуре образца  $300^\circ\text{C}$  в течение 3-х часов. Видно, что облучение субмикроструктурного титана

электронами в течение 3-х часов приводит практически к полному удалению водорода.

Изобретение осуществлялось следующим образом. Заготовки из титана или его сплава ВТ1-0 в СМК состоянии (пластины  $10 \times 30 \times 0,8$ ) наводороживались до концентраций, указанных в способе-прототипе. После этого изделие помещалось в вакуумную камеру (11) устройства, изображенного на фиг.1 (образец 8). Облучение образцов электронами проводилось после достижения в камере вакуума не ниже  $10^{-4}$  Па при термостатировании камеры водой. Параметры электронного пучка (энергия электронов, плотность тока) выбирались из условия того, чтобы температура изделия, возникающая в результате облучения, была ниже температуры рекристаллизации. В результате облучения электронами при  $T=300^\circ\text{C}$  в течение 1 часа содержание водорода в титане, аналогично как и в сплаве ВТ1-0, снижалось до 2-3 ат.%. При выдержке в течение 3-х часов при той же температуре  $T=300^\circ\text{C}$  содержание водорода снижалось в порядок, т.е. до концентрации 0,1-0,2 ат.%, при которой СМК структура сохранялась и все свойства титана восстанавливались, в том числе и пластичность. Из фиг.2 видно, что полное удаление водорода из образцов титана СМК при электронно-стимулированной десорбции происходит в области температур на  $50^\circ\text{C}$  ниже температуры рекристаллизации.

Таким образом, подбирая параметры электронного облучения и его длительность можно осуществить полное удаление водорода из изделия с сохранением СМК структуры материала.

Источники информации

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы: получение, структура, свойства. - М.: Наука, 1999.
2. Сафин Э.В. Комбинированная модификация титановых сплавов с целью повышения их сопротивления усталости. Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. - Уфа, 1999.
3. Дударев Е.Ф., Кашин О.А., Колобов Ю.Р. и др. Микропластическая деформация поликристаллического и субмикроструктурного титана при статическом и циклическом нагружении. - Изв. ВУЗов. Физика, 1998, т.41, 12, с.20-25.
4. Винаров С.М. Авиационное металловедение. - М.: Оборонгиз, 1963, 219 с.
5. Цвиккер У. Титан и его сплавы. - М.: Металлургия, 1979, 510 с.
6. Коллинз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов. - М.: Металлургия, 1988, 223 с.
7. Мурзинова М.А. Формирование ультрамелкозернистой структуры в сплавах титана при деформации с использованием обратимого водородного легирования. Автореферат диссертации. - Уфа, 1999 - прототип.
8. Пучкарева Л.Н. Исследование физико-химических свойств поверхности ниобия применительно к созданию сверхпроводящих СВЧ-структур. Диссертация на соискание звания к.ф.-м.н. - Томск, 1983.
9. Тюрин Ю. И., Чернов И.П. Неравновесный выход атомарного водорода из металлов при облучении // ДАН, 1999, т.3, с.328-332.

10. Chernov I.P., Tyurin Yu.I. Hydrogen migration release in metals and alloys at heating and radiation effects // J.Hydrogen Energy, 1999, v.24, p. 359-362.2

**Формула изобретения:**

Способ получения изделий из титана и его сплавов с субмикроструктурной

структурой, включающий насыщение заготовки водородом, термомеханическое воздействие для придания ей необходимой формы и обезводороживающий вакуумный отжиг-дегазацию, отличающийся тем, что дегазацию проводят облучением электронами в вакууме при 250-300°С.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

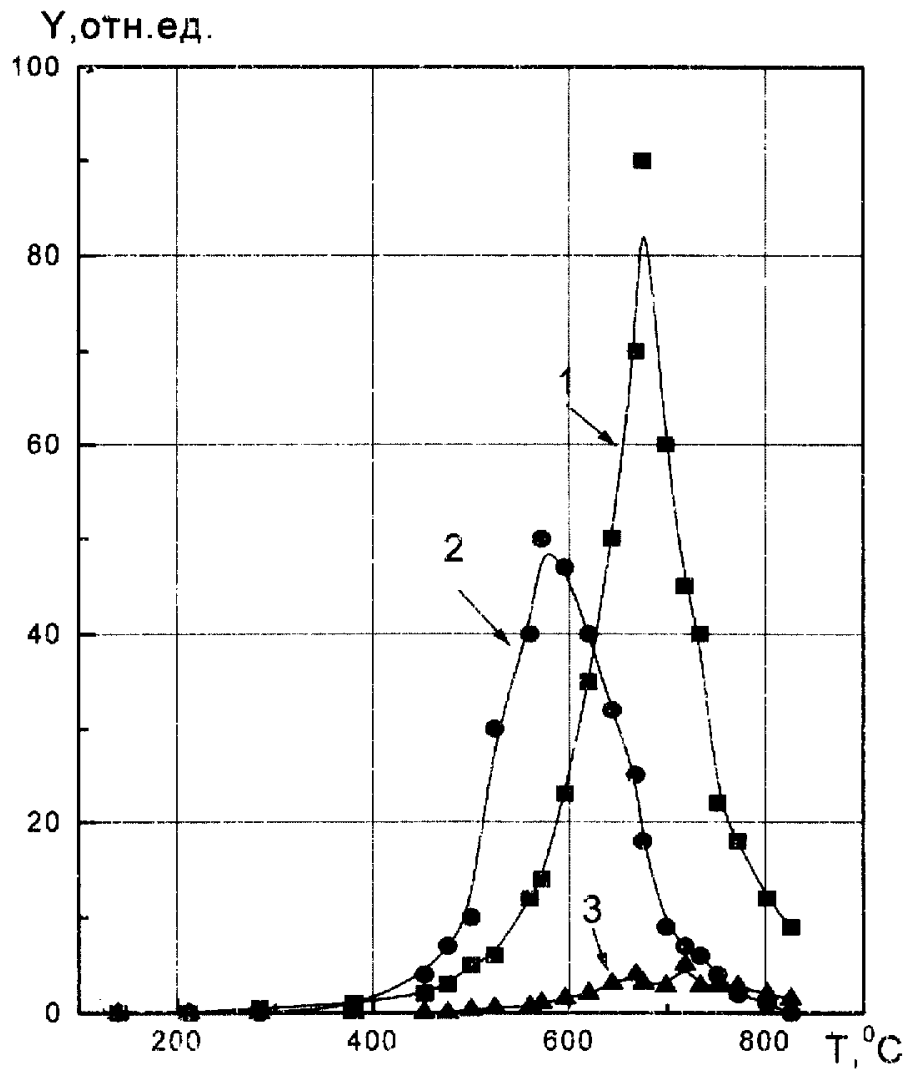
55

60

-5-

RU 2192497 C2

RU 2192497 C2



Фиг.2

RU 2192497 C2

RU 2192497 C2