

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti-6Al-4V, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБРАТИМОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ВОДОРОДОМ

Г.П. Грабовецкая*; Е.Н. Мельникова*, **; И.П. Чернов**

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

**Томский политехнический университет

E-mail: mkatenok@rambler.ru

Методами электронно-микроскопического и рентгеноструктурного анализов исследованы особенности эволюции структурно-фазового состояния титанового сплава Ti-6Al-4V в процессе формирования субмикрокристаллической структуры с использованием обратимого легирования водородом. Изучено влияние легирования водородом на механические свойства при растяжении субмикрокристаллического титанового сплава Ti-6Al-4V в интервале температур 293...1023 К. Обсуждаются возможные причины увеличения пределов прочности и текучести и уменьшения деформации до разрушения субмикрокристаллического сплава Ti-6Al-4V в интервале температур 873...1023 К при легировании водородом в количестве 0,08...0,33 мас. %.

1. Введение

Формирование субмикрокристаллической (СМК) структуры (размер зерен менее 0,5 мкм) в титане и его сплавах в значительной мере улучшает их эксплуатационные характеристики [1]. Одним из методов получения СМК структуры в титановых сплавах является метод, сочетающий предварительное легирование водородом и горячую пластическую деформацию прессованием [2]. В литературе имеются данные, согласно которым использование указанного метода позволяет получать в титановых сплавах однородную СМК структуру с размером зерна $d < 0,3$ мкм [2, 3]. Известно, что водород может приводить к хрупкости титановых сплавов в процессе эксплуатации, поэтому после горячей обработки прессованием его практически полностью удаляют из сплава путем отжига в вакууме при температурах 873...973 К. Однако, такие отжиги могут вызвать изменение фазового состава, рекристаллизацию и рост зерен СМК структуры, формирующейся в легированном водородом сплаве в процессе горячего прессования [4, 5], и, тем самым, приводить к снижению его прочностных и пластических свойств. В этой связи представляет интерес исследовать эволюцию структурно-фазового состояния в процессе дегазации отжигом и влияние остаточной концентрации водорода на механические свойства титановых сплавов в субмикрокристаллическом состоянии, полученном с использованием обратимого легирования водородом.

2. Методика эксперимента

В качестве исходного материала для исследования в данной работе был использован сплав Ti-6Al-4V, концентрация водорода в котором составляла 0,008 мас. %. Для получения СМК структуры заготовки размерами $15 \times 15 \times 30$ мм³ насыщали водородом в аппарате типа Сиверста в среде осушенного водорода при температуре 1023 К до концентрации 0,33 мас. %. Затем при температуре 1023 К заготовки деформировали сжатием на 80 %. Дегазацию образцов осуществляли отжигом при

давлении $5 \cdot 10^{-3}$ Па и температуре 873 К. Концентрацию водорода в образцах измеряли кулонометрическим методом определения массовой доли водорода с точностью $\pm 0,0001$ мас. % и методом точного взвешивания. Последний использовался при концентрациях водорода более 0,1 мас. %.

Электронномикроскопические исследования тонких фольг проводили в просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125К. Размеры структурных элементов измерялись по соответствующим микрофотографиям методом секущей. Параметры решеток фаз определяли методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD6000 с точностью 0,0001 нм.

Для исследования механических свойств из заготовок электроискровым способом были вырезаны образцы с размерами рабочей части $5 \times 1,7 \times 0,7$ мм. Испытания на растяжение образцов с различным содержанием водорода были проведены на установке ПВ-3012М с начальной скоростью деформации $6,7 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ в интервале температур 293...1023 К. Перед испытанием с поверхности образцов удаляли слой толщиной около 100 мкм механической шлифовкой и последующей электролитической полировкой.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлено электронно-микроскопическое изображение структуры и картина микродифракции сплава Ti-6Al-4V-0,33H после деформации прессованием на 80 %. На светлопольном снимке (рис. 1, а) сложный деформационный контраст не позволяет выявить особенности микроструктуры. На темнопольном снимке (рис. 1, б) видны элементы зеренно-субзеренной структуры, средний размер d_{cp} которых составляет 0,085 мкм. Распределение элементов зеренно-субзеренной структуры по размерам подчиняется нормально-логарифмическому закону (на гистограмме N/N_0 — это доля зерен с данным размером зерна к общему количеству зерен) (рис. 1, в). На электроннограммах СМК структуры сплава Ti-6Al-4V-0,33H

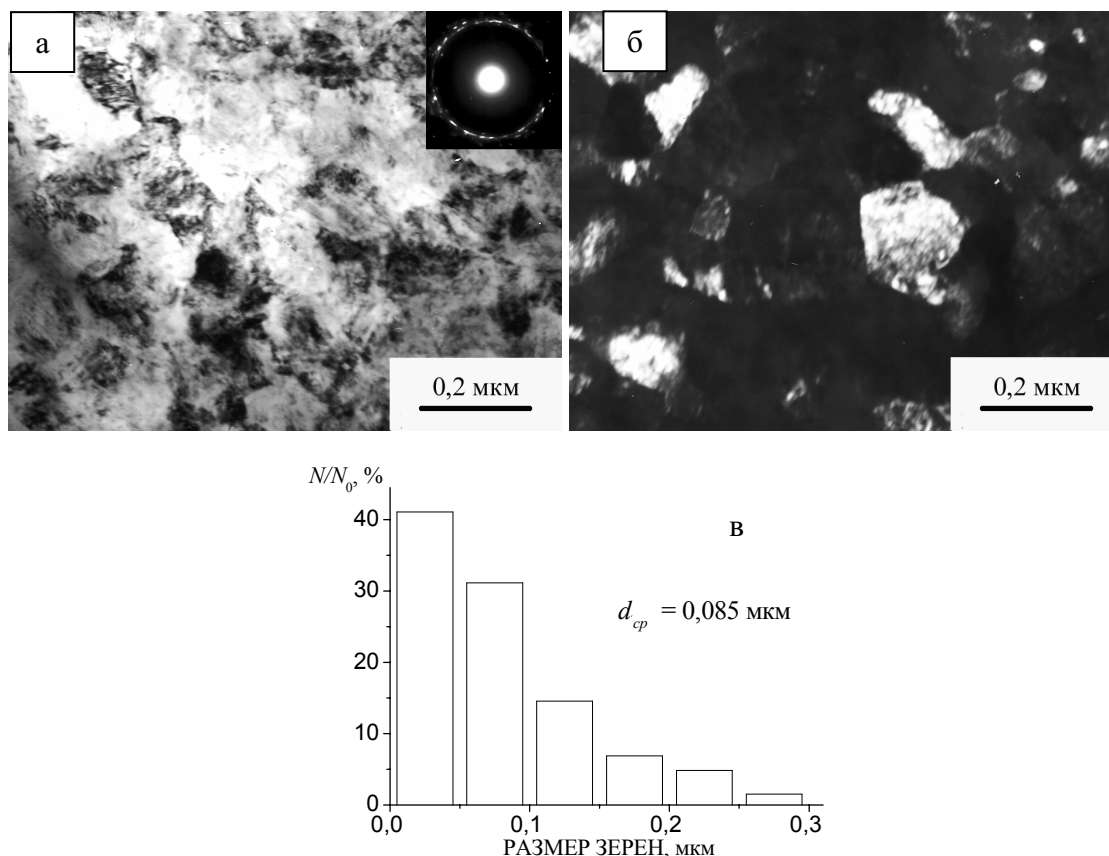


Рис. 1. Электронномикроскопическое изображение структуры сплава Ti-6Al-4V-0,33H после деформации прессованием на 80 % при $T=1023$ K: а) светлопольное изображение, б) темнопольное изображение и в) гистограмма распределения зерен по размерам

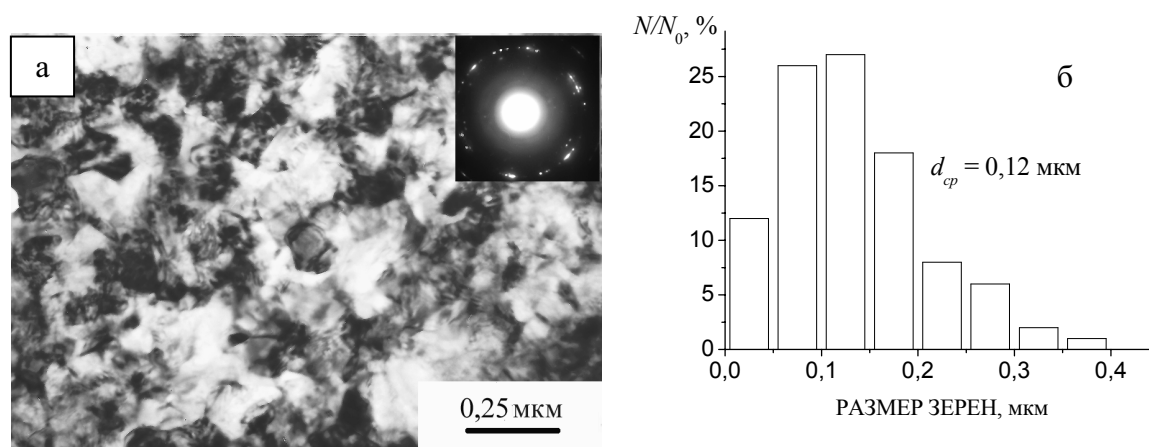


Рис. 2. Сплав Ti-6Al-4V-0,08H: а) электронномикроскопическое изображение субмикроструктурной структуры, б) гистограмма распределения зерен по размерам

(рис. 1, а), снятых с площади $1,2 \text{ мкм}^2$, наблюдаются почти сплошные дифракционные кольца, образованные рефлексами от отдельных кристаллитов. При этом почти все рефлексы имеют азимутальное размытие. Такой вид электроннограмм свидетельствует о наличии большеугловых разориентировок между элементами структуры и присутствии упругих напряжений в отдельных зернах.

Отжиг деформированного сплава Ti-6Al-4V-0,33H в вакууме при температуре 873 K, 30 мин. приводит к

частичной дегазации сплава. Концентрация водорода в сплаве уменьшается до 0,08 мас. %. На рис. 2 представлено электронномикроскопическое изображение микроструктуры сплава Ti-6Al-4V-0,08H. Видно, что в этом случае сплав имеет однородную СМК структуру. На электроннограммах такой структуры, снятой с площади $1,2 \text{ мкм}^2$, наблюдается большое количество рефлексов, расположенных по окружности, при этом лишь некоторые из них имеют азимутальное размытие (рис. 2, а). Из гистограммы распределения эл-

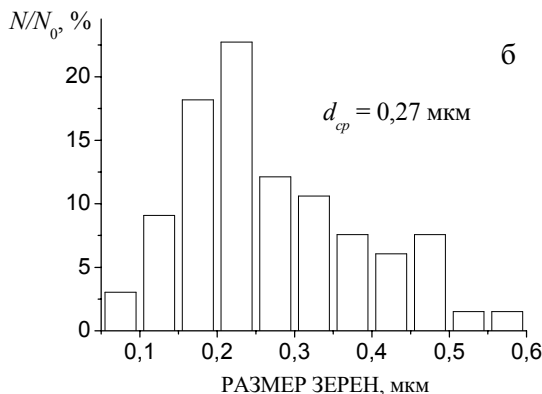
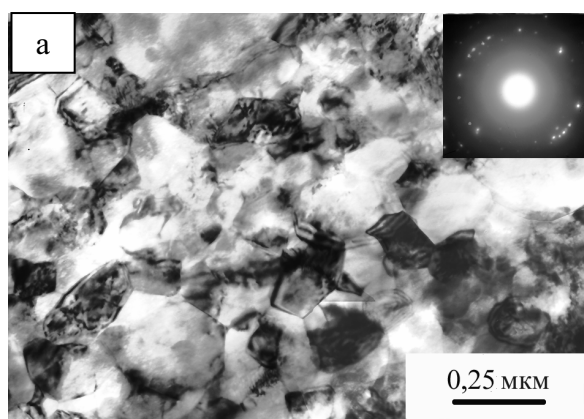


Рис. 3. Сплав Ti-6Al-4V-0,005H: а) электронномикроскопическое изображение субмикроструктуры; б) гистограмма распределения зерен по размерам

элементов зеренно-субзеренной структуры сплава Ti-6Al-4V-0,08H по размерам (рис. 2, б) видно, что большинство элементов зеренно-субзеренной структуры имеют размеры менее 0,15 мкм. Средний размер элементов зеренно-субзеренной СМК структуры, определенный по темнопольному изображению, составляет ~0,12 мкм.

Увеличение времени дегазации сплава до 1 ч. приводит к снижению концентрации водорода в сплаве до ~0,005 мас. %. Субмикроструктурная структура в сплаве после указанного отжига сохраняется (рис. 3), однако ее характер и размеры элементов зеренно-субзеренной структуры изменяются. На электроннограммах СМК структуры сплава Ti-6Al-4V-0,005H, также как и сплава Ti-6Al-4V-0,08H, наблюдается значительное количество рефлексов, равномерно расположенных по окружности. В то же время у рефлексов практически отсутствует азимутальное размытие, что свидетельствует о снижении внутренних упругих напряжений. На границах зерен присутствует полосчатый контраст, характерный для равновесного состояния границ зерен. Гистограмма распределения элементов зеренно-субзеренной структуры сплава Ti-6Al-4V-0,005H по размерам имеет характер близкий к бимодальному. Большинство элементов зеренно-субзеренной структуры имеет размеры 0,15...0,25 мкм. Средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры составляет ~0,27 мкм.

Рентгеноструктурные исследования показали, что в процессе дегазации изменяется не только структура сплава Ti-6Al-4V-H, но и фазовый состав. На дифрактограммах сплава Ti-6Al-4V-0,33H (рис. 4, кривая 2) присутствуют рефлексы только α фазы с гексагональной решеткой и параметрами, большими соответствующих параметров решетки сплава в исходном состоянии (табл. 1). Выделение гидридов методами рентгеноструктурного анализа в сплаве не обнаруживаются. Это свидетельствует о том, что после указанной обработки практически весь водород в сплаве Ti-6Al-4V-0,33H находится в твердом растворе. На дифрактограмме сплава Ti-6Al-4V-0,08H (рис. 4, кривая 3) присутствуют

рефлексы α и β -фаз, параметры решеток которых больше соответствующих параметров решеток α и β -фаз сплава в исходном состоянии (табл. 1). Кроме того, на дифрактограмме наблюдается изменение соотношения интенсивностей рефлексов (100), (002) и (101) α -фазы. Изменение интенсивностей указанных рефлексов, на которые могут накладываться рефлексы (101), (110), (111) и (220) гидридов TiH₁₋₂, свидетельствует о наличии выделенных гидридов в объеме сплава Ti-6Al-4V-0,08H [6]. Дифрактограмма сплава Ti-6Al-4V-0,005H (рис. 4, кривая 4) практически идентична дифрактограмме исходного сплава Ti-6Al-4V-0,008H, а параметры решеток α и β -фаз близки соответствующим параметрам решеток исходного сплава (таблица).

Таблица. Параметры решеток фаз в сплавах Ti-6Al-4V-H

Концентрация водорода, мас. %	Параметры решеток фаз, нм		
	a_α	c_α	a_β
0,008	0,2921	0,4665	0,3208
0,005	0,2920	0,4664	0,3210
0,08	0,2925	0,4670	0,3273
0,33	0,2928	0,4676	—
0,33*	0,2924	0,4672	0,3297

*закалка от 973 К

На рис. 5 представлены температурные зависимости пределов прочности σ_B , текучести $\sigma_{0,2}$ и деформации до разрушения δ для СМК сплавов Ti-6Al-4V-H с различным содержанием водорода. Видно, что для всех исследуемых сплавов значения σ_B и $\sigma_{0,2}$ с ростом температуры изменяются по кривой с минимумом. Аналогичная зависимость $\sigma_{0,2}$ от температуры наблюдается и для крупнозернистых титановых сплавов легированных водородом [7, 8]. Однако для титановых сплавов в крупнозернистом состоянии минимум на кривых зависимости σ_B и $\sigma_{0,2}$ от температуры наблюдается при температурах на 250...300 К выше, чем для СМК состояния. В работе [7] наличие и положение минимума на кривой зависимости $\sigma_{0,2}$ от температуры в крупнозернистых титановых сплавах, легированных водородом, связывают с равнопрочностью α и β фаз при задан-

ной концентрации водорода. Для СМК титановых сплавов увеличение σ_B и $\sigma_{0,2}$ при температурах 973...1023 К обусловлено, по-видимому, началом роста СМК зерен. В пользу такого предположения свидетельствует тот факт, что после двух часов отжига при температуре 973 К рост зерен наблюдается даже в сплаве с наиболее равновесной структурой – Ti-6Al-4V-0,005H.



Рис. 4. Участки дифрактограмм образцов сплавов Ti-6Al-4V-H с различным содержанием водорода (мас. %): 1) 0,008, мелкозернистое состояние; 2–5) СМК состояние – 2) 0,33; 3) 0,08; 4) 0,005; 5) 0,33, после закалки от температуры 973 К

Из анализа влияния водорода на прочностные характеристики СМК сплавов Ti-6Al-4V-H следует, что при температурах ниже 873 К легирование водородом в пределах исследуемых концентраций незначительно влияет на величины σ_B и $\sigma_{0,2}$ (наблюдаемое увеличение или уменьшение значений σ_B и $\sigma_{0,2}$ не более чем 10...20 %). В интервале температур 923...1023 К увеличение концентрации водорода в СМК сплаве от 0,005 до 0,33 мас. % приводит к росту значений σ_B и $\sigma_{0,2}$ в 2...3 раза. Например, при температуре 923 К значение $\sigma_{0,2}$ для сплавов Ti-6Al-4V-0,005H, Ti-6Al-4V-0,08H и Ti-6Al-4V-0,33H составляет соответственно 38,71 и 128 МПа. Увеличение значений σ_B и $\sigma_{0,2}$ с повышением концентрации водорода в сплаве может быть связано с увеличением прочности β фазы из-за растворения в ней водорода [9].

Температурная зависимость деформации до разрушения δ исследуемых СМК сплавов Ti-6Al-4V-H, как и зависимость σ_B и $\sigma_{0,2}$ от темпе-

ратуры, имеет немонотонный характер. В интервале температур 293...773 К величина δ увеличивается с температурой от 7...13 до 60...110 % и слабо зависит от концентрации водорода в сплаве. При дальнейшем повышении температуры до 1023 К вначале наблюдается резкое возрастание величины δ , а затем – снижение. При этом величина δ в интервале температур 873...1023 К тем выше, чем ниже концентрация водорода в сплаве.

Эффект снижения пластичности СМК сплавов Ti-6Al-4V-H в интервале температур 873...1023 К с повышением концентрации водорода может быть связан с появлением неоднородности распределения водорода по объему образца в процессе испытания. Неоднородность распределения водорода по объему образца может быть вызвана растворением гидридов при указанных температурах [10], а также способностью водорода концентрироваться в наиболее напряженных участках образца [9]. Известно, что легирование водородом сплава Ti-6Al-4V до концентрации 1,0 мас. % приводит к снижению температуры $\alpha \rightarrow \beta$ перехода до 973 К и образованию обогащенной водородом β -фазы [10]. Образование в локальных участках образца обогащенной водородом β -фазы будет приводить к развитию неоднородной пластической деформации. Результатом этого будет локализация деформации на макроуровне и снижение величины деформации до разрушения. В пользу такого предположения свидетельствуют данные, полученные при изучении распределения деформации по длине рабочей части образцов после растяжения и фазового состава исследуемых сплавов после закалки от 973 К.

Рентгеноструктурные исследования сплава Ti-6Al-4V-0,33H после закалки от температуры 973 К показали, что при указанной температуре в сплаве действительно имеет место увеличение объемной доли β -фазы, о чем свидетельствует увеличение интенсивности рефлексов β -фазы на дифрактограмме (рис. 4, кривая 5). При этом параметр решетки β -фазы существенно больше, чем в исходном сплаве (табл. 1). В то же время закалка от температуры 973 К сплава Ti-6Al-4V-0,005H не изменяет вида его дифрактограммы и параметров решеток фаз.

При изучении распределения деформации по длине рабочей части образцов было установлено, что при температурах испытания выше 873 К локализация деформации на макроуровне в исследуемых сплавах проявляется в развитии слабо (сплав Ti-6Al-4V-0,005H) или резко (Ti-6Al-4V-0,08H и Ti-6Al-4V-0,33H) выраженной шейки (рис. 6).

О степени развития процессов локализации деформации на макроуровне можно судить по величине коэффициента локализации деформации, который определяется по формуле [11]:

$$\eta = 1 / [(1 - \psi)(1 + \delta)],$$

где ψ – сужение в шейке, δ – деформация до разрушения.

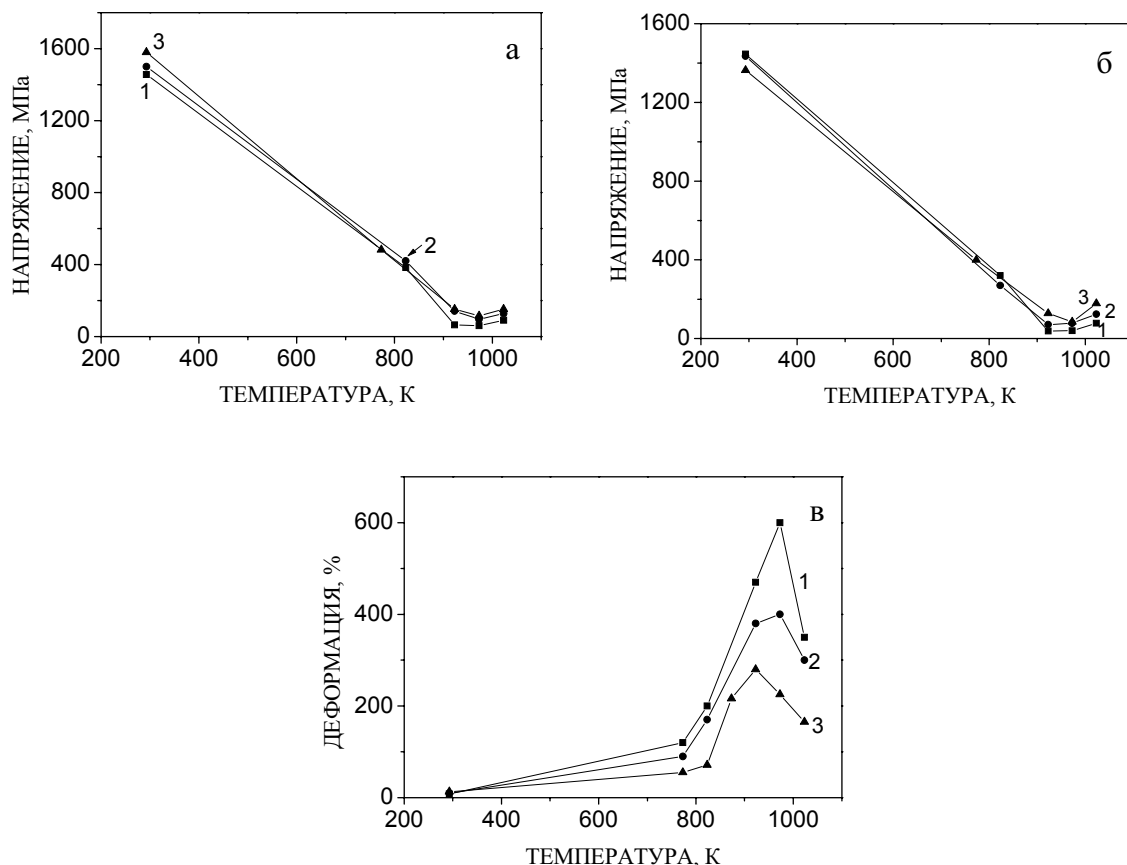


Рис. 5. Зависимости пределов прочности (а), текучести (б) и деформации до разрушения (в) от температуры испытания сплавов Ti-6Al-4V-0,005H (1), Ti-6Al-4V-0,08H (2) и Ti-6Al-4V-0,33H (3)

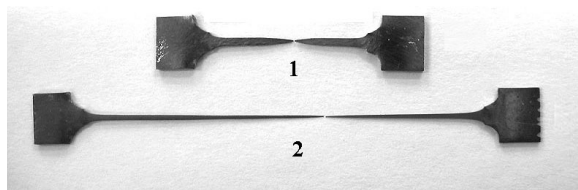


Рис. 6. Образцы сплавов: 1) Ti-6Al-4V-0,08H и 2) Ti-6Al-4V-0,005H после растяжения при 973 K

Коэффициент локализации деформации сплавов для сплавов Ti-6Al-4V-0,33H, Ti-6Al-4V-0,08H и Ti-6Al-4V-0,005H при температуре 923 K составляет 13; 9,6 и 6,8 соответственно. При температуре 973 K его величина изменяется и становится равной 21; 10,4 и 5,1.

Из сравнения значений η исследуемых сплавов видно, что сплавы с повышенным содержанием водорода – Ti-6Al-4V-0,08H и Ti-6Al-4V-0,33H в большей степени проявляют склонность к локализации деформации на макроуровне по сравнению со сплавом Ti-6Al-4V-0,005H.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.

4. Заключение

Использование метода, сочетающего обратимое легирование водородом и горячее прессование, позволяет сформировать в сплаве Ti-6Al-4V субмикроструктуру со средним размером зерен <0,3 мкм. Легирование субмикроструктурного сплава Ti-6Al-4V водородом до 0,33 мас. % незначительно влияет на пределы прочности и текучести сплава при температурах ниже 873 K. При температурах выше 873 K увеличение концентрации водорода в субмикроструктурном сплаве от 0,005 до 0,33 мас. % приводит к росту пределов прочности и текучести в 2...3 раза и снижению величины деформации до разрушения. Предполагается, что это связано с образованием в наиболее напряженных участках образца упрочненной водородом β -фазы и, как следствие, развитием неоднородной пластической деформации.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума РАН (проект СО РАН № 9.5) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-08-00662).

2. Мазуровский М.И., Мурзинова М.А., Салишев Г.А., Афоничев Д.Д. Использование водородного легирования для формирования субмикроструктурной структуры в двухфазных титановых сплавах // Металлы. – 1995. – № 6. – С. 83–88.

3. Yoshimura H., Nakahigashi J. Ultra-fine grain refinement, superplasticity and its application of titanium alloys obtained through protium treatment // *Mat. Sci. Forum.* – 2003. – V. 426–432. – P. 673–680.
4. Грабовецкая Г.П., Мельникова Е.Н., Колобов Ю.Р. и др. Эволюция структурно-фазового состояния сплава Ti-6Al-4V в процессе формирования субмикроструктурной структуры с использованием обратимого легирования водородом // *Известия вузов. Физика.* – 2006. – Т. 49. – № 4. – С. 86–91.
5. Скворцов С.В., Ильин А.А., Гуртовая Г.В. и др. Фазовые и структурные превращения, происходящие в титановом сплаве ВТ20Л под действием водорода // *Металлы.* – 2005. – № 2. – С. 45–53.
6. Носов В.К., Колачев Б.А. Водородное пластифицирование при горячей пластической деформации титановых сплавов. – М.: Металлургия, 1986. – 118 с.
7. Колачев Б.А., Носов В.К. Водородное пластифицирование и сверхпластичность титановых сплавов // *Физика металлов и металловедение.* – 1984. – Т. 57. – Вып. 2. – С. 288–297.
8. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Буханов А.А. Механические свойства титана и его сплавов. – М.: Металлургия, 1974. – 554 с.
9. Ильин А.А., Мамонов А.М. Температурно-концентрационные диаграммы фазового состава водородсодержащих многокомпонентных сплавов на основе титана // *Металлы.* – 1994. – № 5. – С. 71–78.
10. Пресняков А.А. Локализация пластической деформации. – М.: Машиностроение, 1983. – 56 с.

Поступила 21.12.2006 г.

УДК 536.46

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА В СИСТЕМЕ Ti-3Al НА ЭТАПЕ ВТОРИЧНОГО СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ В РЕЖИМЕ ТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

В.Ю. Филимонов, М.В. Логинова

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул

E-mail: VYFilimonov@rambler.ru

С использованием технологического реактора, дающего возможность мгновенного отключения источника разогрева, установлены особенности процессов фазообразования в системе Ti-3Al при реализации самораспространяющегося синтеза в режиме теплового взрыва. Анализ конечных продуктов синтеза позволяет сделать вывод, что фазовый состав шихты аномально зависит от размеров частиц титана. Однофазный продукт, соответствующий исходной стехиометрии, синтезируется на мелкой и крупной фракциях за индукционный период. На промежуточной фракции продукт синтеза является многофазным.

Введение

В последнее время интерес исследователей в области фундаментального и прикладного материаловедения к соединениям на основе алюминидов титана значительно возрос. Использование интерметаллидных соединений на основе титана и алюминия в различных отраслях машиностроения имеет широкие перспективы, благодаря сочетанию ряда механических и физико-химических свойств. Алюминиды титана характеризуются малым удельным весом, высокой жаропрочностью, термостойкостью, стойкостью к воздействию агрессивных сред при высоких температурах, что делает возможным их применение в авиастроении, судостроении [1].

В то же время, изучению самораспространяющегося (СВ) синтеза в указанной системе посвящено сравнительно мало публикаций, несмотря на то, что основной областью применения указанных соединений является детонационно-газовое или плазменное напыление для получения защитных покрытий. С этой точки зрения, основной задачей экспериментатора является получение монофазных порошковых материалов определенного состава. Здесь следует иметь в виду, что процесс фазообразования может являться неравновесным.

В работе [2] были сформулированы критерии, определяющие два предельных механизма протекания процессов СВ-синтеза, в зависимости от соотношения характеристических времен горения t_c и

структурообразования t_s . В случае $t_s/t_c \ll 1$, имеет место равновесный механизм структурообразования. В процессе горения образуются все фазы, известные на диаграмме состояния (механизм Мержанова). В противоположном случае $t_s/t_c \gg 1$ в ходе реакции горения образуются продукты, находящиеся в метастабильном состоянии. После завершения химической реакции, в этих продуктах происходят физические и химические превращения, которые определяются диффузионными процессами (механизм Боровинской). Именно на этом этапе, процессы структурообразования могут зависеть от внешних условий, прежде всего от условий теплоотвода и размеров частиц тугоплавкого компонента. Изменение соотношения указанных времен может дать возможность управления составом конечного продукта в режиме послыйного горения или теплового взрыва. При этом необходимо иметь в виду, что времена структурообразования будут определяться коэффициентами диффузии при образовании фазы в процессах реакционной диффузии или растворения. Если характерное время теплоотвода значительно меньше времени структурообразования, имеется возможность получения метастабильных фаз [3].

В настоящей работе проведено исследование процессов структурообразования в порошковой системе Ti-Al при синтезе компонентов в режиме статического теплового взрыва, при различной продолжительности процессов синтеза и различных размерах частиц тугоплавкого компонента.