

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ЭНЕРГИЮ МЕЖФАЗНЫХ БЭТА/АЛЬФА ГРАНИЦ В ТИТАНЕ

М. А. Мурзинова

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

Важной характеристикой многофазных систем, к которым относятся многие конструкционные сплавы, является удельная энергия межфазных границ. В лекции приводятся: 1) краткое описание моделей строения границ между кристаллами с разным типом решетки Браве и модели строения ступенчатой полукоргерентной межфазной границы, на которой несоответствия межатомных расстояний компенсируются дислокациями несоответствия и структурными ступеньками, 2) пояснения к алгоритму расчета энергии дислокационной и ступенчатой межфазной границ, предложенным ван дер Мерве и Шифлетом; 3) литературные данные о влиянии концентрации водорода и температуры на параметры решеток и упругие характеристики равновесных α - и β -фаз титана; 4) результаты расчетов, иллюстрирующие влияние содержания водорода в фазах при температурах β/α превращения на расстояния между краевыми дислокациями, структурными ступеньками и дислокациями наклона, которые компенсируют несоответствия межатомных расстояний на межфазной границе.

Показано, что удельная энергия межфазной β/α границы, содержащей структурные ступеньки и дислокации несоответствия, в сплавах титана с водородом изменяется немонотонно с повышением температуры β/α превращения: энергия уменьшается от 0,14 Дж/м² при 300 °С до 0,02 Дж/м² при 600 °С, и затем возрастает до 0,09 Дж/м² при 882 °С. Минимальная величина удельной энергии границы достигается при равенстве межатомных расстояний в ОЦК и ГПУ решетках в направлении $[0001]_{\alpha} \parallel [110]_{\beta}$. При этом на межфазной границе (в указанном направлении) отсутствуют упругие напряжения и дислокации несоответствия. Энергия межфазной β/α границы в титане, легированном водородом, существенно меньше, чем в сплавах титана с β -стабилизаторами замещения.

1. Краткое описание и классификация межфазных границ в поликристаллических материалах

Большинство конструкционных сплавов является поликристаллическими многофазными системами, т. е. состоит из различных кристаллов, между которыми существуют границы раздела. Протяженность границ между кристаллами и их строение во многом определяют свойства материалов: прочность, трещиностойкость, способность сопротивляться коррозии, а при повы-

шенных температурах эксплуатации – ползучести и др. [1–3]. Поэтому строение границ интересовало исследователей давно. Первые модельные представления о строении границ были предложены более 100 лет назад (модель Осмонда, в которой границы представляли аморфный слой между кристаллами, появилась в 1911 г.). Модели строения границ совершенствовались, и во второй половине 20-го века был опубликован ряд обзоров, посвященных этой теме, например, [4–6]. Однако «увидеть» атомное строение границ между кристаллами, и подтвердить или опровергнуть справедливость предложенных моделей, удалось после появления микроскопов высокого разрешения [7–12].

Сегодня не вызывает сомнений, что граница раздела между твердыми кристаллами представляет собой слой, толщиной от 1 до 3 межатомных расстояний, в пределах которого нарушено упорядоченное расположение атомов, характерное для каждого кристалла. Т. к. толщина этого слоя на порядки меньше размера кристаллов, границы относят к двумерным или поверхностным дефектам кристаллического строения.

Существуют различные способы классификации границ раздела между кристаллами в сплавах. Две наиболее крупные группы – это внутрифазные и межфазные границы. При переходе через внутрифазную границу изменяется только ориентировка кристалла в пространстве (тип решетки и химический состав кристаллов остаются неизменными). При переходе через межфазную границу кристаллов изменяется либо химический состав фаз (например, γ и γ' -фазы в сплавах никеля), либо тип кристаллической решетки (например, кристаллы мартенсита и аустенита в сталях), либо и состав, и решетка (аустенит – феррит, α и β -фазы в сплавах титана, циркония и т. д.). В данной лекции речь пойдет только о межфазных границах.

Межфазные границы делят на три группы в зависимости от «качества связанности» атомов на границе: когерентные, полукogerентные и некогерентные (рис. 1). Название дано от латинского слова *cohaerens* – находящийся в связи [1–6].

1) На когерентной межфазной границе атомные плоскости в решетках обеих фаз не прерываются. Различия межатомных расстояний на когерентной границе компенсируются за счет упругих деформаций решеток обеих фаз, без релаксации упругих напряжений за счет возникновения дефектов кристаллического строения (т. е. без появления «оборванных связей» на границе). Упругая деформация на когерентной границе возрастает с увеличением ее площади, поэтому площадь участков когерентного сопряжения обычно невелика. В английском языке, когда говорят о когерентной границе, используют термины: *fully coherent interface* (полностью когерентная граница), *unrelaxed interface* (нерелаксированная граница) and *commensurate interface* (соразмерная граница). Схемы строения когерентных границ показаны на рис. 1, а, б.

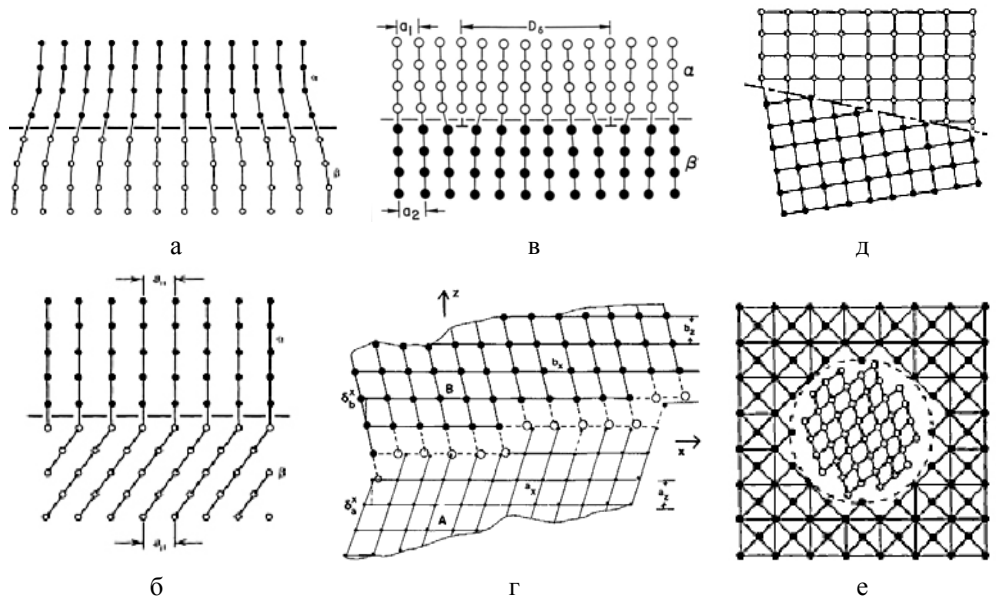


Рис.1. Схемы строения межфазных границ [1–6]: когерентные границы (а, б); полукogerентные границы (в, г), на которых различия межатомных расстояний компенсируются дислокациями несоответствия (в) и структурными ступеньками (г) [16]; некогерентные границы (д, е)

2) На полукogerентной границе присутствуют участки когерентного сопряжения, разделенные периодически расположенными дислокациями или структурными ступеньками (рис. 1, в, г). Дислокации на межфазной границе называют межфазными дислокациями несоответствия или просто, дислокациями несоответствия. Дислокации несоответствия и структурные ступеньки обеспечивают релаксацию упругих напряжений, накопленных на когерентном участке, и дополнительно компенсируют разницу межатомных расстояний в плоскости сопряжения двух решеток. Появление каждой дислокации несоответствия приводит образованию цепочки «оборванных связей» на межфазной границе. Наиболее часто на плоских межфазных границах встречаются пересекающиеся ряды (сетки) краевых или винтовых дислокаций несоответствия, но эти дислокации могут быть и смешанными. Структурные ступеньки соседствуют с дислокациями несоответствия наклона [11]. В английском языке плоские полукogerентные границы также называют *relaxed interface* (релаксированными границами) и *discommensurate interface* (рассогласованными границами).

Важной особенностью сопряжения кристаллов по полукogerентным и когерентным границам, которая вытекает из их строения, является параллельность определенных кристаллографических плоскостей и направлений в двух разных решетках. Говорят, что между фазами существует ориентационное соотношение. В большинстве случаев параллельными оказываются наиболее плотно упакованные направления и плоскости кристаллов, хотя возможны и другие варианты.

3) На некогерентной границе совпадает положение только отдельных атомов (рис. 1, *д*, *е*). Межатомные расстояния в плоскости сопряжения решеток граничащих фаз отличаются значительно. Несоответствия между ними могут быть скомпенсированы упруго только на нескольких межатомных расстояниях. В этом случае для компенсации несоответствия необходимо «ввести» в границу так много дислокаций, что в результате взаимодействия дислокации потеряют свою индивидуальность и доля «оборванных связей» будет очень большой. Такие границы в английской литературе также называют *incommensurate interface* (несоизмерные границы).

В настоящее время описанные модели строения межфазных границ блестяще подтверждены методами высокоразрешающей электронной микроскопии. На рис. 2 представлено несколько примеров атомного строения границ между фазами.

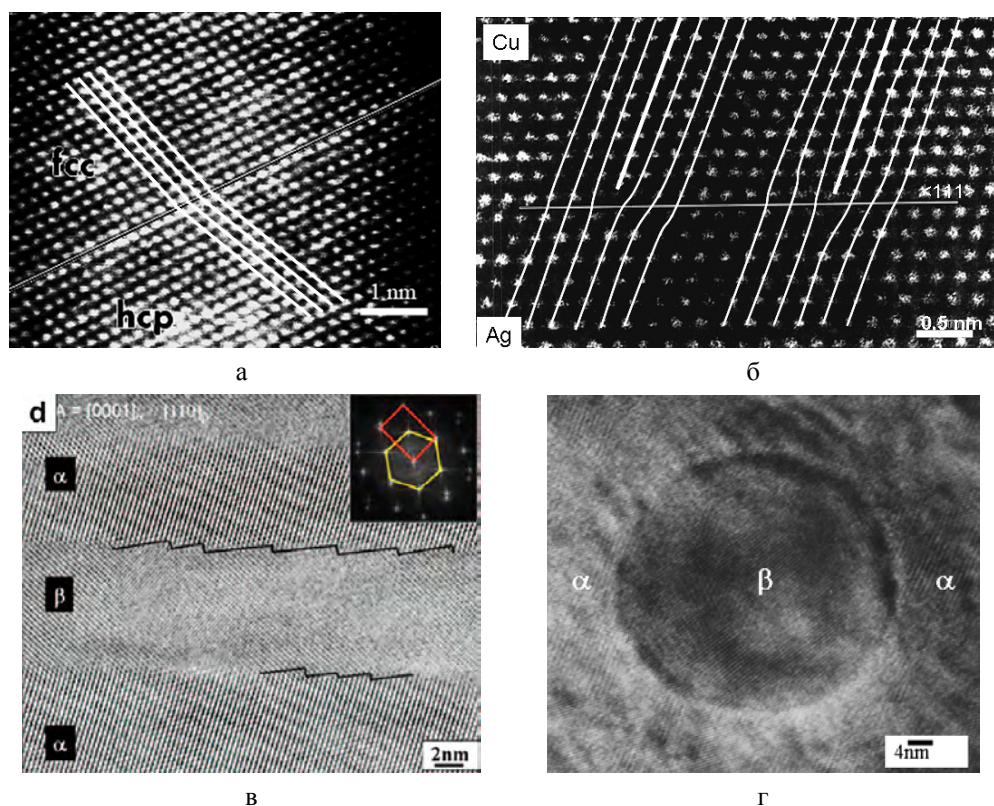


Рис. 2. Атомное строение межфазных границ. Когерентная граница между ГЦК и ГПУ кристаллами в сплаве Co-Ni [7] (а). Краевые дислокации несоответствия на полукогерентной границе между кристаллами Cu и Ag с ГЦК решеткой [8] (б). Структурные ступеньки на полукогерентной границе между ОЦК и ГПУ решетками в сплаве Ti-7Cr [12] (в). Некогерентная граница между ОЦК и ГПУ кристаллами в сплаве Zr-1%Nb [9] (г)

Возможность образования границы того или иного типа зависит от разницы межатомных расстояний в кристаллах, причем не в одном, как было по-

казано на схемах, а, как минимум, в двух пространственных направлениях (не обязательно взаимно перпендикулярных). Эту разницу принято оценивать величиной несоответствия f_i [1–6]:

$$f_i = \frac{2|a_i - b_i|}{a_i + b_i}, \quad (1)$$

где a_i и b_i межатомные расстояния в сопрягающихся решетках в направлении i .

Величины несоответствий во многом определяют и значение удельной энергии межфазной границы, от которой зависят: а) размер критического зародыша новой фазы при фазовом превращении; б) скорость развития фазового превращения; в) форма кристаллов растущей фазы; г) взаимодействие межфазной границы с примесями, легирующими элементами и дислокациями и др. Алгоритмы оценки энергии межфазных границ с различными дефектами строения были разработаны в [4, 13, 14]. Появление новых экспериментальных данных и развитие методов математического моделирования структурных изменений в сплавах возродили интерес к оценкам величины энергии межфазных границ [1, 15–17].

2. Алгоритмы оценки энергии межфазных границ с различными дефектами строения

Рассмотрим эти алгоритмы на примере оценки удельной энергии границы между β - и α -пластинами в сплавах титана, которые формируются в ходе полиморфного β/α превращения и при распаде метастабильных фаз в титановых сплавах с β -стабилизаторами.

2.1. На первом этапе необходимо предложить/выбрать модель строения границы, которая удовлетворительно описывает результаты экспериментальных исследований сопряжения фаз, и описать геометрические параметры этого сопряжения.

В настоящее время показано [1, 10–12, 15, 16], что кристаллические решетки смежных α и β -пластин ориентированы в пространстве так, что их плотноупакованные плоскости и направления параллельны: $(0001)_{\text{ГПУ}} \parallel \{110\}_{\text{ОЦК}}$ и $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\text{ГПУ}} \parallel \langle 111 \rangle_{\text{ОЦК}}$. Такая взаимная ориентировка ГПУ и ОЦК кристаллов получила название ориентационного соотношения Бюргерса. Один из возможных вариантов расположения ОЦК и ГПУ решеток в пространстве, который обеспечивает выполнение этого соотношения, показан на рис. 3, а. Форма записи ориентационного соотношения задает параллельность только одной пары плоскостей и направлений. Но при этом в обоих кристаллах обязательно будет еще две пары взаимно параллельных плоскостей, которые перпендикулярны заданным: это плоскости $(01\bar{1}0)_{\alpha} \parallel (\bar{1}1\bar{2})_{\beta}$ и $(10\bar{1}0)_{\alpha} \parallel (\bar{1}11)_{\beta}$ (взаимно параллельные плоскости на рис. 3, а заштрихованы одинаково). Заметим, что расположение атомов в плотноупакованных плоскостях ОЦК и ГПУ решеток близкое, но не одинаковое. Поэтому, если одна пара плотноупакованных направлений действительно параллельна (на рис. 3, а это

направления $[\bar{2}110]_{\alpha} \parallel [\bar{1}11]_{\beta}$, то между другими плотноупакованными направлениями в этих же плоскостях ($[\bar{1}\bar{2}10]_{\alpha}$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\beta}$) появляется угол близкий к $10,5^{\circ}$.

Методами высокоразрешающей электронной микроскопии показано, что граница сопряжения α и β пластин полукогерентная и содержит как структурные ступеньки (рис. 2, в), так и межфазные дислокации несоответствия [9–12]. Трехмерная схема такой границы, и система координат, использованная при расчете геометрических параметров сопряжения, показана на рис. 3, б [5, 11]. Схема предполагает, что межфазная граница схожа с террасой, которая состоит из небольших плоских участков/площадок/сегментов (terrace patch), смещенных относительно друг друга в направлении нормали к площадке на расстояния, соизмеримые с межатомными. Сегменты террасы образованы плоскостями $(0\bar{1}\bar{1}0)_{\alpha} \parallel (\bar{1}\bar{1}\bar{2})_{\beta}$, и содержат краевые «у»-дислокации с вектором Бюргерса, параллельным оси y (и оси c в ГПУ решетке). Сопряжение решеток на этих площадках между «у»-дислокациями – когерентное. Такое строение межфазной границы обеспечивает как выполнение ориентационного соотношения Бюргерса, так и удовлетворительное соответствие вытекающих из модели и выявленных экспериментально направлений роста α -пластин в β -матрице и иррациональных индексов Миллера «макроплоскости» сопряжения пластин [11].

Схема атомного строения «ступенчатой» границы показана на рис. 3, в. Если на такой границе в точке **A** положение атомов в обеих решетках совпадает «идеально», тогда слева и справа от точки **A** атомы будут смещены из равновесных положений из-за различия межатомных расстояний в решетках в направлении x . Эти различия нетрудно определить, зная положение атомов в плоскостях $(0001)_{\alpha} \parallel (110)_{\beta}$ и параметры решеток фаз a_{α} , c_{α} и a_{β} (рис. 3, а, г).

При некоторой величине смещения (или несоответствия, «накопленного» в направлении x), по схеме – в точке **B**, образуется ступенька, и межфазная граница продолжится по линии **CD**. Заметим, что в точке **D** положение атомов в сопрягающихся решетках совпадает уже не «идеально»: относительного смещения атомов нет только в направлении x , тогда как в направлении z такое смещение (δ_z) возникает из-за разницы величин a_z и b_z (рис. 3, г). При переходе к каждому следующему сегменту террасы несоответствие в направлении z будет увеличиваться, и при некоторой его величине компенсация осуществляется за счет образования дислокаций несоответствия наклона (tilt misfit dislocation – TMD) (рис. 3, б) [13, 14].

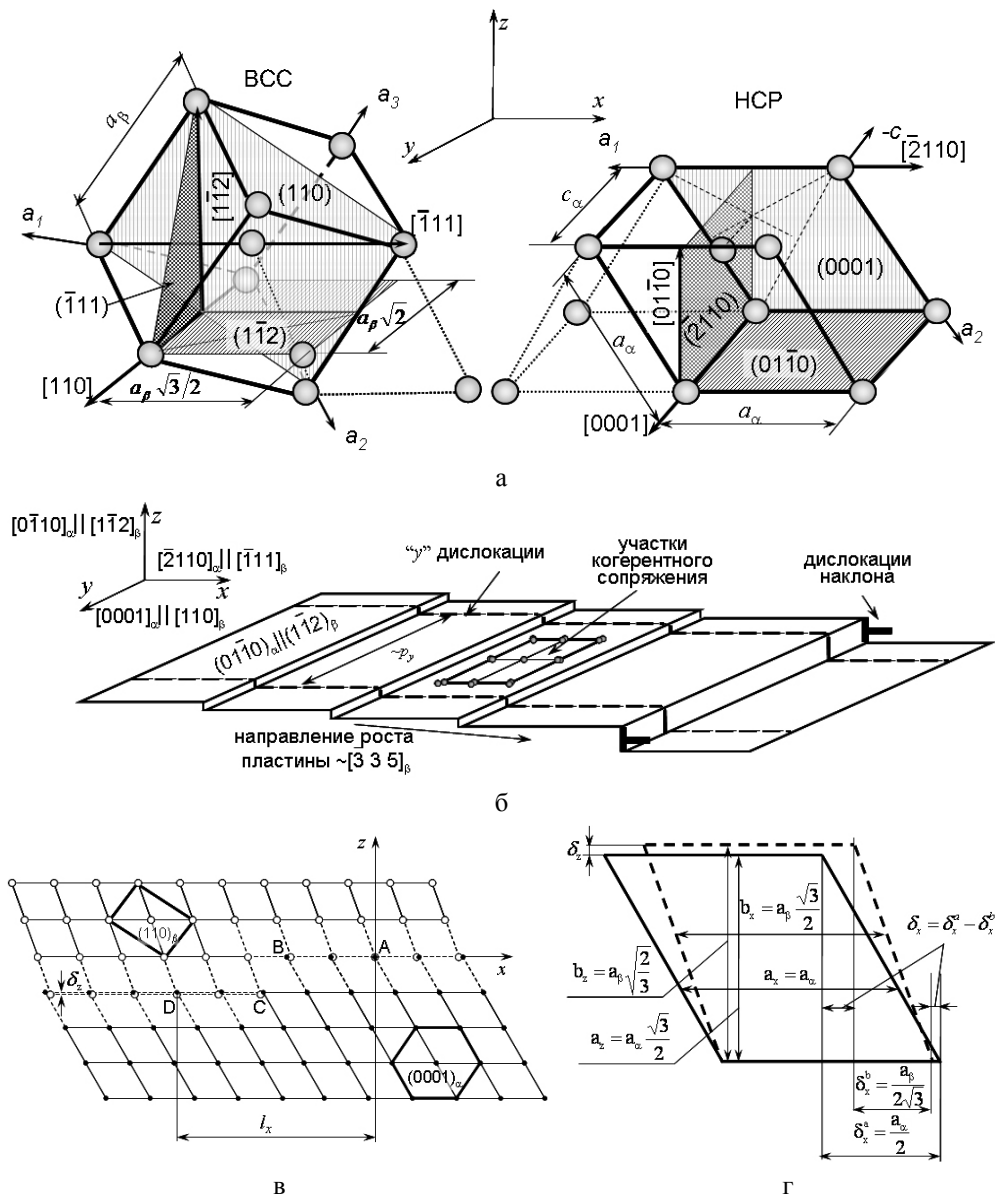


Рис. 3. Взаимное расположение ОЦК и ГПУ решеток, обеспечивающее выполнение ориентационного соотношения Бюргера (а). Трехмерная схема строения ступенчатой межфазной границы в $(\alpha+\beta)$ -сплавах титана (б). Двумерная модель атомного строения структурной ступеньки на границе между ОЦК и ГПУ кристаллами (в). Геометрические параметры сопряжения ОЦК и ГПУ решеток при образовании структурной ступеньки (г)

Таким образом, структурные ступеньки и дислокации наклона компенсируют несоответствия на поверхности сопряжения ОЦК и ГПУ решеток в направлениях x ($[2\bar{1}10]_\alpha \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_\beta$) и z ($[01\bar{1}0]_\alpha \parallel [1\bar{1}2]_\beta$). В направлении y

($[0001]_{\alpha} \parallel [110]_{\beta}$) несоответствия межатомных расстояний компенсируют краевые «у»-дислокации. Удельная энергия межфазной границы будет тем больше, чем меньше ширина структурных ступенек и расстояния между дислокациями (как краевых, так и наклона).

В работах [1–6, 13, 14] показано, что расстояние между межфазными дислокациями несоответствия p_i в направлении i на плоском участке границы определяется по (2):

$$p_i = \frac{c_i}{f_i} = \frac{a_i b_i}{|a_i - b_i|}, \quad (2)$$

где $c_i = \frac{2a_i b_i}{a_i + b_i}$ – средняя гармоническая величина межатомных расстояний a_i и b_i .

Протяженность плоского сегмента террасы (ширину ступеньки) в направлении x и расстояние между дислокациями наклона рассчитывают по выражениям (3) и (4) [13, 14], соответственно, в которых все величины обозначены так же, как и на рис. 3, z :

$$l_x = \frac{c_x}{f_x} \left(\frac{\delta_x^a}{a_x} - \frac{\delta_x^b}{b_x} \right) = \frac{c_x}{6f_x} = \frac{1}{6} p_x \quad (3)$$

$$\bar{p}_x = \frac{c_x c_z}{f_x f_z b_z} \left(\frac{\delta_x^a}{a_x} - \frac{\delta_x^b}{b_x} \right) + \frac{c_x \delta_x^a}{f_x a_x} = \frac{p_x p_z}{6b_z} + \frac{p_x}{2}. \quad (4)$$

2.2. Ван дер Мерве и Шифлет [4, 13, 14] разработали алгоритм оценки удельной энергии межфазной границы, которая необходима для компенсации несоответствий межатомных расстояний в трех пространственных направлениях и учитывает смещения атомов на различных участках границы, показанной на рис. 3, b . Согласно [13, 14] энергия такой межфазной границы описывается выражением (5):

$$E_{\Sigma} = E_x^T + E_x^Z + \Gamma + \bar{E}_y^P. \quad (5)$$

В выражении (5) составляющая энергии E_x^T учитывает упругую компенсацию несоответствия в направлении x на когерентном участке границы и вклад упругой релаксации напряжений в направлении z , и вычисляется по формуле (6) [13, 14]:

$$E_x^T = \frac{\mu U_0^2}{\pi^2 c_z} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n(n+n_0)}, \quad (6)$$

где μ – средний модуль сдвига сопрягающихся фаз, $\mu = (\mu_{\alpha} + \mu_{\beta}) / 2$, μ_{α} и μ_{β} – зависящие от температуры модули сдвига α и β -фаз, $U_0 = \frac{1}{2} \delta_x$ – максимальное относительное смещение атомов сопрягающихся решеток в направлении x , которое достигается к моменту образования ступеньки (точки **B** и **C** на

рис. 3, в), c_z – средняя гармоническая величина межплоскостных расстояний в a_z и b_z (рис. 3, г),

$$n_0 = \frac{\mu l_x}{2\pi c_z \lambda}, \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{1 - \nu_\alpha}{\mu_\alpha} + \frac{1 - \nu_\beta}{\mu_\beta},$$

ν_α и ν_β – зависящие от температуры коэффициенты Пуассона α и β -фаз.

Составляющая E_x^Z в уравнении (5) учитывает вклад в энергию межфазной границы наклонных дислокаций несоответствия, которые компенсируют несоответствие межплоскостных расстояний в направлении z и расположены на расстояниях \bar{p}_x . Величина E_x^Z определяется по выражениям (7–9) [13, 14].

$$E_x^Z = \left[\frac{\mu c_z}{2\pi^2 (1 - 2\nu)} \right] F(\bar{\beta}_x), \quad (7)$$

где $\nu = (\nu_\alpha + \nu_\beta)/2$ – усредненный коэффициент Пуассона,

$$F(\bar{\beta}_x) = 1 + \bar{\beta}_x - (1 + \bar{\beta}_x^2)^{1/2} - \bar{\beta}_x \ln \left[2\bar{\beta}_x (1 + \bar{\beta}_x^2)^{1/2} - 2\bar{\beta}_x^2 \right], \quad (8)$$

$$\bar{\beta}_x = \frac{\pi c_z (1 - 2\nu) \lambda}{3\bar{p}_x \mu}. \quad (9)$$

Составляющая энергии Γ в уравнении (5) обусловлена переходом «у»-дислокации в плоскость смежной террасы, и поэтому зависит от \bar{E}_y^P – удельной энергии «плоского» участка границы (параллельного координатной плоскости xz на рис. 3, б), содержащего межфазные «у»-дислокации, которые компенсируют несоответствие межатомных расстояний в направлении y и расположены на расстоянии p_y друг от друга. Величины \bar{E}_y^P и Γ вычисляются по формулам (10–13) [4, 13, 14]

$$\bar{E}_y^P = \frac{\mu c_y^2}{4\pi^2 c_z} F(\beta_y), \quad (10)$$

$$F(\beta_y) = 1 + \beta_y - (1 + \beta_y^2)^{1/2} - \beta_y \ln \left[2\beta_y (1 + \beta_y^2)^{1/2} - 2\beta_y^2 \right], \quad (11)$$

$$\beta_y = \frac{2\pi c_y \lambda}{\mu p_y} = f_y \frac{2\pi \lambda}{\mu}, \quad (12)$$

$$\Gamma = \bar{E}_y^P (\beta_y) \frac{c_x}{l_x}. \quad (13)$$

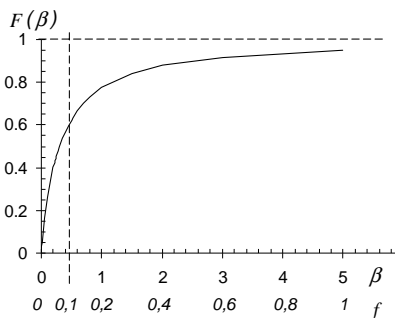


Рис. 4. Изменение функции $F(\beta)$ с увеличением несоответствия f_i

Упругие поля ядер дислокаций перекрываются, когда расстояние между дислокациями p_i близко к 10 межатомным, или $f_i \approx 0,1$. Однако есть мнение, что дислокационное строение межфазной границы может сохраняться до $f_i \approx 0,25$, пока $p_i > 4c_i$ [1].

Из зависимостей (1–13) следует, что для вычисления удельной энергии межфазной границы необходимо знать параметры решеток, которые однозначно определяют межатомные и межплоскостные расстояния, и упругие свойства сопрягающихся фаз: модули сдвига и коэффициенты Пуассона.

3. Влияние водорода на параметры решеток и упругие свойства фаз титана при температурах развития β/α превращения.

3.1. Параметры решеток фаз могут изменяться в широких пределах в зависимости от температуры развития фазового превращения и предельной растворимости легирующих элементов в фазах. Этот факт подтвержден экспериментально и вытекает из анализа двойных диаграмм состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. В качестве примера рассмотрим систему титан – водород [18, 19] (рис. 5).

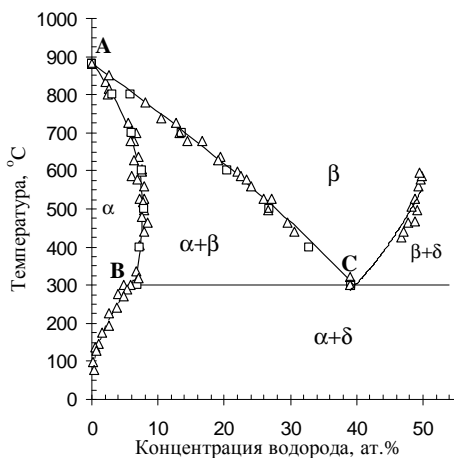


Рис. 5. Диаграмма состояния системы Ti-H, построенная по данным [18, 19]

В выражениях (7) и (10) функция $F(\beta)$ (рис. 4) описывает возрастание энергии границы при уменьшении расстояния p_i между дислокациями несоответствия на границе. Это расстояние тем меньше, чем больше величина несоответствия f_i . При $0 < f_i < 0,2$ $F(\beta)$ возрастает быстро, а при $f_i > 0,2$ – медленно. Часто принимают [1–3, 6], что межфазная граница становится некогерентной, т.е. межфазные дислокации теряют свою индивидуальность, (упругие поля ядер дислокаций перекрываются), когда расстояние между дислокациями p_i близко к 10 межатомным, или $f_i \approx 0,1$. Однако есть мнение, что дислокационное строение межфазной границы может сохраняться до $f_i \approx 0,25$, пока $p_i > 4c_i$ [1].

Из зависимостей (1–13) следует, что для вычисления удельной энергии межфазной границы необходимо знать параметры решеток, которые однозначно определяют межатомные и межплоскостные расстояния, и упругие свойства сопрягающихся фаз: модули сдвига и коэффициенты Пуассона.

3. Влияние водорода на параметры решеток и упругие свойства фаз титана при температурах развития β/α превращения.

3.1. Параметры решеток фаз могут изменяться в широких пределах в зависимости от температуры развития фазового превращения и предельной растворимости легирующих элементов в фазах. Этот факт подтвержден экспериментально и вытекает из анализа двойных диаграмм состояния сплавов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. В качестве примера рассмотрим систему титан – водород [18, 19] (рис. 5).

В сплавах этой системы две фазы – β , с ОЦК решеткой, и α , с ГПУ решеткой, – могут находиться в равновесии при температурах от 882 до 300 °C. Линия АВ на рисунке 5 указывает равновесное содержание водорода в α -фазе титана, линия АС – равновесное содержание водорода в β -фазе титана при различных температурах. Видно, что с повышением температуры от 300 до 882 °C содержание водорода в α -фазе уменьшается от 8 до 0 ат. %, а в β -фазе – от 40 до 0 ат. %. Экспериментально

полученные линии АВ и АС были аппроксимированы полиномами для удобства выполнения последующих расчетов. Водород является элементом внедрения и увеличивает параметры решеток обеих фаз [20–22]. Очевидно, что столь существенная разница в растворимости водорода в соседствующих фазах приведет к разному изменению параметров решеток, обусловленному концентрационным расширением. Кроме того, разные кристаллические решетки имеют различный коэффициент термического расширения [1–3, 23]. Если при каждой температуре существования ($\alpha+\beta$)-области по диаграмме состояния определить равновесное содержание водорода в соседствующих фазах, и воспользоваться экспериментальными данными о величинах концентрационного и термического расширения α и β фаз [20–23], можно построить зависимости параметров решеток этих фаз от температуры (рис. 6). Видно, что повышение температуры от 300 до 600 °С (при котором содержание водорода в α -фазе меняется слабо и составляет около 7 ат. %) приводит почти к линейному увеличению параметров решетки α -фазы (рис. 6, а, б). В интервале температур 600–882 °С содержание водорода в α -фазе уменьшается, но параметры решетки продолжают возрастать: a_α до 740 °С, c_α до 780 °С, а при более высоких температурах – начинают уменьшаться. Параметр решетки β -фазы сильно уменьшается при нагреве во всем интервале температур развития β/α

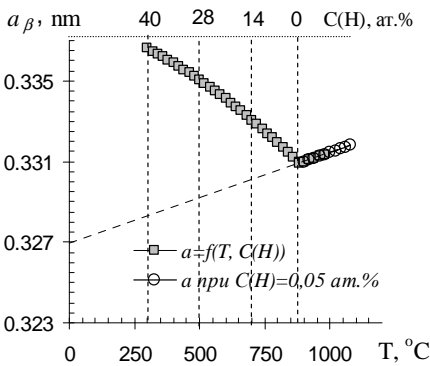
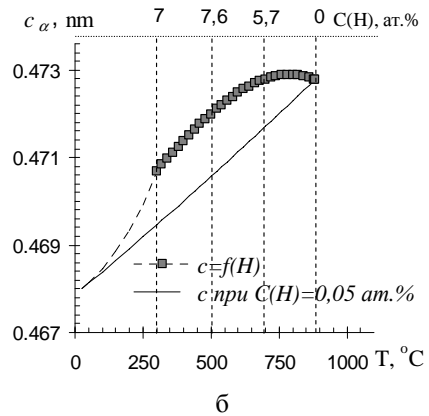
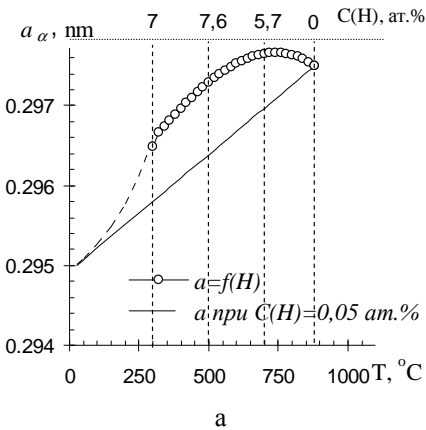


Рис. 6. Параметры решеток равновесных α - (а, б) и β -фаз (в) в сплавах титана с водородом при температурах двухфазной области (по данным [20–23])

превращения (рис. 6, в). Это объясняется быстрым снижением растворимости водорода в β -фазе, которое происходит при повышении температуры, т. к. концентрационное расширение, вызванное водородом, существенно превосходит тепловое.

По известным зависимостям параметров решеток фаз равновесного состава от температуры легко рассчитать межатомные и межплоскостные расстояния в сопрягающихся решетках (рис. 3, а, з), величины несоответствий f_i по выражению (1) в интересующих направлениях, а также расстояния между дислокациями на межфазной границе и ширину структурных ступенек по выражениям (2–4) при каждой температуре существования двухфазной ($\alpha+\beta$)-области. Результаты этих расчетов входят в выражения для оценки удельной энергии границы, поэтому приведены и описаны в разделе 4.

3.2. Влияние водорода и температуры на упругие свойства α - и β -фаз титана экспериментально определены в работе [24]. Авторы [24] показали, что водород, растворенный в α -фазе титана, уменьшает ее модуль сдвига (μ_α) и увеличивает коэффициент Пуассона (ν_α). При постоянной концентрации водорода в α -фазе μ_α уменьшается, а ν_α – увеличивается с повышением температуры так же, как и в чистом титане. Водород, растворенный в β -фазе титана, напротив, увеличивает ее модуль сдвига (μ_β) и уменьшает коэффициент Пуассона (ν_β). При постоянном содержании водорода в β -фазе изменение температуры не приводило к значимым изменениям величин μ_β и ν_β . Отметим, что и в других экспериментальных исследованиях [25–27] не было обнаружено значимого влияния температуры на модуль сдвига β -фазы титана. Если учесть, что при каждой температуре существования ($\alpha+\beta$)-области содержание водорода в фазах соответствует равновесному, по данным [24] можно получить значения модулей сдвига и коэффициентов Пуассона для α - и β -фаз сплавов титана с водородом при любой температуре двухфазной области (рис. 7).

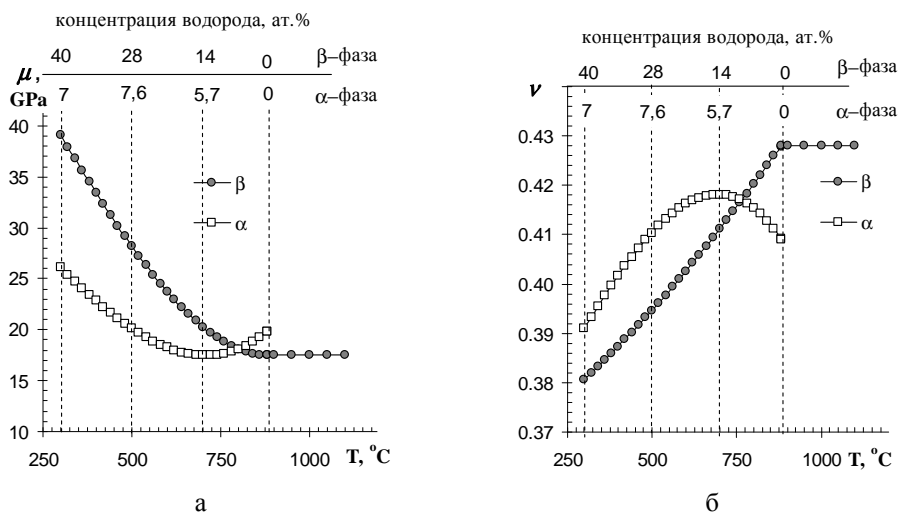


Рис. 7. Модули сдвига (а) и коэффициенты Пуассона (б) равновесных α - и β -фаз в сплавах титана с водородом при температурах существования двухфазной области

Данных, представленных на рис. 6 и 7, достаточно для оценки энергии межфазных β/α границ в сплавах титана с водородом в интервале температур 300–882 °С по выражениям (1–13).

4. Удельная энергия межфазных β/α границ в сплавах титана с водородом

Результаты оценки удельной энергии межфазных β/α границ E_Σ в сплавах титана с водородом и ее компонент E_x^T , E_x^Z , Γ и \bar{E}_y^P при температурах 300–882 °С представлены на рис. 8. На зависимости E_Σ от температуры при 600 °С наблюдается острый минимум. E_Σ уменьшается от 0,14 Дж/м² при 300 °С до 0,02 Дж/м² при 600 °С, и затем возрастает до 0,09 Дж/м² при 882 °С. При 600 °С равна нулю энергия \bar{E}_y^P , которая связана с присутствием на границе краевых «у»-дислокаций, компенсирующих несоответствие межатомных расстояний в направлении $[0001]_\alpha \parallel [110]_\beta$ (рис. 3, б). В температурных интервалах 300–500 °С и 700–882 °С энергия \bar{E}_y^P вносит основной вклад в общую энергию границы. Величина \bar{E}_y^P почти в 10 раз больше, чем E_x^T и E_x^Z

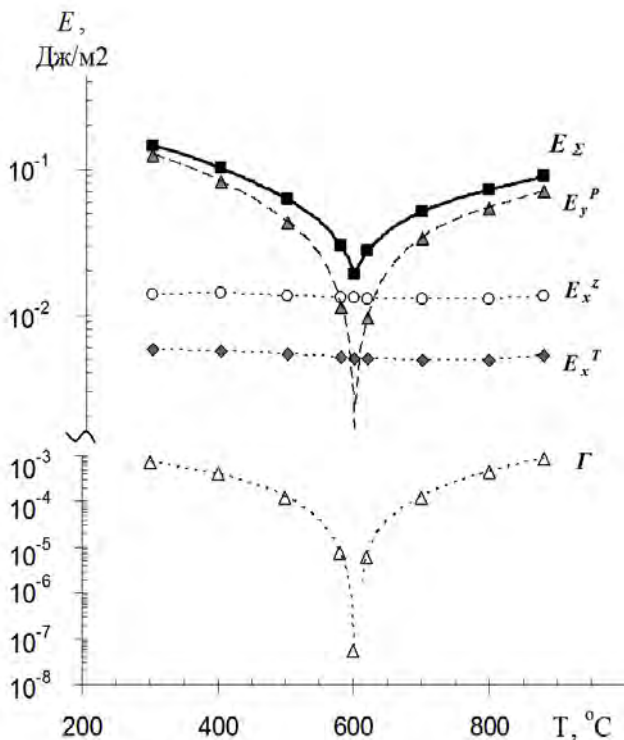
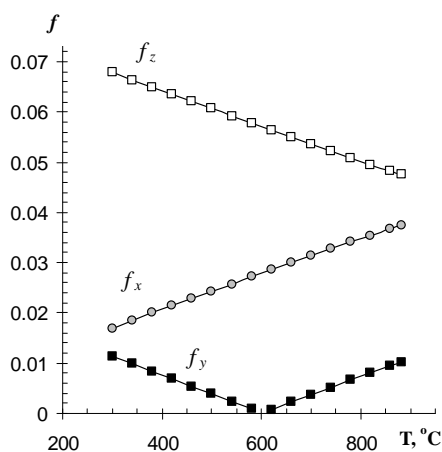


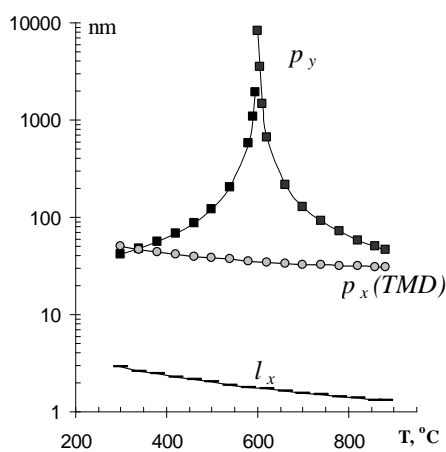
Рис. 8. Влияние температуры на величину удельной энергии межфазной β/α границы E_Σ и ее составляющих E_x^T , E_x^Z , Γ и \bar{E}_y^P в сплавах титана с водородом

и в 100 раз больше чем Г. Составляющие E_x^T и E_x^Z , которые характеризуют энергию структурных ступенек и дислокаций наклона, обеспечивающих компенсацию несоответствия в направлениях x ($[\bar{2}110]_\alpha \parallel [\bar{1}11]_\beta$) и z ($[0\bar{1}\bar{1}0]_\alpha \parallel [\bar{1}\bar{1}2]_\beta$), слабо изменяются во всем интервале температур существования $(\alpha+\beta)$ -области. Чтобы понять причины такого изменения составляющих удельной энергии межфазной границы, рассмотрим, как влияет температура (и, следовательно, изменение концентрации водорода в фазах) на величины несоответствий f_i (рис. 9, а), ширину ступенек и расстояния между дислокациями несоответствия (рис. 9, б).

Несоответствия f_i в трех рассмотренных направлениях при всех температурах двухфазной области остаются меньше 0,1, следовательно, межфазная граница имеет полукогерентное строение. Повышение температуры от 300 до 882 °С приводит к монотонному уменьшению f_z и увеличению f_x . При этом ширина структурных ступенек l_x и расстояния между дислокациями несоответствия наклона $p_x(\text{TMD})$ слабо уменьшаются: l_x от 2,9 ($\approx 10c_x$) до 1,3 нм ($\approx 5c_x$) и $p_x(\text{TMD})$ от 50 до 31 нм. Несоответствие f_y уменьшается от 0,01 до 0 в интервале температур 300–600 °С и затем возрастает до 0,01 при температурах 600–882 °С. Т. е. при температуре около 600 °С межатомные расстояния в направлении y ($[0001]_\alpha \parallel [110]_\beta$) в ОЦК и ГПУ решетках одинаковы, поэтому на межфазной границе в этом направлении не возникают упругие напряжения, и не образуются дислокации несоответствия. Следовательно, $p_y \rightarrow \infty$, \bar{E}_y^P и $\Gamma \rightarrow 0$, а $E_\Sigma \rightarrow E_x^T + E_x^Z$.



а



б

Рис. 9. Влияние температуры на величину несоответствия межатомных/межплоскостных расстояний в направлениях x , y и z (а), и на расстояния между дислокациями и ступеньками, компенсирующими несоответствия на межфазной β/α границе (б)

Необходимо отметить, что температурная зависимость удельной энергии межфазной β/α границы в сплавах титана с водородом качественно отличается от таковой для сплава ВТ6 [17]. В сплаве ВТ6 α - и β -фазы содержат элементы замещения, которые уменьшают параметры решеток фаз. С повышением температуры содержание β -стабилизатора ванадия в β -фазе быстро уменьшается, что приводит к монотонному уменьшению несоответствий в направлениях x и y и вклада всех составляющих в энергию межфазной границы. Суммарная величина энергии межфазной β/α границы в сплаве ВТ6 уменьшается от 0,24 до 0,15 Дж/м² в интервале температур 600–975 °С и при 600 °С в 10 раз больше, а при 882 °С в 2 раза больше, чем в титане с водородом.

Рассмотренный подход к оценке удельной энергии β/α границы в сплавах титана имеет ряд ограничений. В частности, этот подход а) не учитывает анизотропию упругих свойств ОЦК и ГПУ решеток; б) не учитывает вклад атомов «второго слоя» в решетках сопрягающихся фаз в компенсацию несоответствия на дислокационных межфазных границах.

Выводы

Удельная энергия межфазной β/α границы, содержащей структурные ступеньки и дислокации несоответствия, в сплавах титана с водородом изменяется немонотонно в интервале температур β/α превращения: энергия уменьшается от 0,14 Дж/м² при 300 °С до 0,02 Дж/м² при 600 °С, и затем возрастает до 0,09 Дж/м² при 882 °С.

Минимальная величина удельной энергии границы достигается при равенстве межатомных расстояний в ОЦК и ГПУ решетках в направлении $[0001]_{\alpha} \parallel [110]_{\beta}$. При этом на межфазной границе (в указанном направлении) отсутствуют упругие напряжения и дислокации несоответствия.

Энергия межфазной β/α границы в титане, легированном водородом, существенно меньше, чем в сплавах титана с β -стабилизаторами замещения.

Список литературы

1. Laughlin D. E., Hono K. eds. Physical Metallurgy: 3-Volume Set, 5th edition. Elsevier Science. 2014, 2960 p.
2. Cahn R. W., Haasen P. eds. Physical metallurgy: 3-Volume Set, 4th revised and enhanced edition. Vol. 2. Elsevier Science BV, North-Holland. 1996, 994 p.
3. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. Пер. с англ. С. Н. Горина, О. М. Кугаенко, В. С. Савченко, под ред. М. П. Шаскольской. Москва, Мир. 1974, 504 с.
4. Van der Merwe J. H. On the Stresses and Energies associated with Inter-Crystalline Boundaries. Proc. Phys. Soc. A 63, p. 616 (1950).
5. Shiflet G. J. Low energy dislocation structures caused by phase transformations. Mater. Sci. Eng. 81, p. 61 (1986).

6. Косевич В. М., Иевлев В. М., Палатник Л. С., Федоренко А. И. Структура межкристаллитных и межфазных границ. Москва, Metallurgia. 1980, 256 с.

7. Howe J. M., 1993b. In: Wayman C. M., Perkins J. (Eds.), Proc. of the International Conference on Martensitic Transformations (ICOMAT-92). Monterey Institute of Advanced Studies, Carmel, CA, p. 185 (1992).

8. Rao G., Howe J. M., Wynblatt P. Scr. Metall. Mater. 30, 731. Rao G., 1994. Ph.D. Thesis. Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA.

9. Neogy S., Srivastava D., Chakravarty J. K., Dey G. K., Banerjee S. Microstructural evolution in Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe alloys. Metallurgical and Materials Transactions A., v. 38A, N 3, p. 485 (2007).

10. Furuhashi T., Howe J. M., Aaronson H. I. Interphase boundary structures of intragranular proeutectoid α plates in a hypoeutectoid Ti-Cr alloy. Acta Metallurgica et Materialia, V. 39, Issue 11, p. 2873 (1991).

11. Furuhashi T., Ogawa T., Maki T. Atomic structure of interphase boundary of an α precipitate plate in a β Ti-Cr alloy. Phil. Mag. Lett. 72, p.175 (1995).

12. Nag S., Banerjee R., Srinivasan R., Hwang J. Y., Harper M., Fraser H. L. ω -Assisted nucleation and growth of α precipitates in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe β titanium alloy. Acta Materialia 57, p. 2136 (2009).

13. Van der Merwe J. H., Shiflet G. J., Stoop P. M. Structural Ledges in Interphase Boundaries. Metall. Trans. A 22, p. 1165 (1991).

14. Van der Merwe J. H., Shiflet G. J. The role of structural ledges at phase boundaries – I. Interfaces with rectangular atomic nets. Acta metal. mater., Vol. 42, N 4, p. 1173 (1994).

15. Shi R., Ma N., Wang Y. Predicting equilibrium shape of precipitates as function of coherency state. Acta Materialia 60, p. 4172 (2012).

16. Teixeira J., Appolaire B., Aeby-Gautier E., Denis S., Bruneseaux F. Modeling of the effect of the phase deformation on the α phase precipitation in near- β titanium alloys. Acta Materialia 54, p. 4261 (2006).

17. Мурзинова М. А., Жеребцов С. В., Салищев Г. А. Зависимость удельной энергии межфазной β/α -границы в титановом сплаве ВТ6 от температуры нагрева в интервале 600–975 °С. ЖЭТФ, т. 149, вып. 4, с. 815 (2016).

18. San-Martin A., Manchester F. D. The H-Ti (Hydrogen-Titanium) System. Bulletin of Alloy Phase Diagrams. Vol. 8, N 1, p. 30 (1987).

19. Senkov O. N., Jonas J. J. Effect of Phase Composition and Hydrogen Level on the Deformation Behavior of Titanium-Hydrogen Alloys. Metallurgical and Materials Transactions A. V. 27A, p. 1869 (1996).

20. Kirchheim R., Pundt A. Hydrogen in Metals. In book D. E. Laughlin, K. Hono eds. Physical Metallurgy: 3-Volume Set, fifth edition, Newnes. p. 2597–2705 (2014).

21. Beaudry B. J., Spedding F. H. The Solubility of RH_{2-x} in Gd, Er, Tm, Lu and Y from Ambient to 850 °C. Metallurgical Transactions B. V. 6B, p.419 (1975).

22. Senkov O. N., Chakoumakos B. C., Jonas J. J., Froes F. H. Effect of temperature and hydrogen concentration on the lattice parameter of beta titanium Materials Research Bulletin 36, p. 1431 (2001).

23. Цвиккер У. Титан и его сплавы, Берлин – Нью-Йорк, (1974). Пер. с нем. Москва, Металлургия, 1979, 512 с.

24. Senkov O. N., Dubois M., Jonas J. J. Elastic moduli of titanium-hydrogen alloys in the temperature range 20°C to 1100°C. *Metall. Mater. Trans. A*, V. 27A, p. 3963 (1996).

25. Ogi H., Kai S., Ledbetter H., Tarumi R., Hirao M., Takashima K. Titanium's high-temperature elastic constants through the hcp-bcc phase transformation. *Acta Mater* 52, p. 2075 (2004).

26. Ledbetter H., Ogi H., Kai S., Kim S., Hirao M. Elastic constants of body-centered-cubic titanium monocrystals. *J. Appl. Phys.* 95, p. 4642 (2004).

27. Petry W., Heimig A., Trampenau J., Alba M., Herzig C., Schrober H, Voglet G. Phonon dispersion of the bcc phase of group-IV metals. I. bcc titanium. *Phys Rev B*; 43, p. 10933 (1991).