ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКИ НА РАЗВИТИЕ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СВОЙСТВА α-ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ5-1

Суфиярова Л. К., Мурзинова М. А.¹

Уфимский Государственный Авиационный Технический Университет им. С. Орджоникидзе, г. Уфа ¹Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа sufka@mail.ru, mma@imsp.ru

Приведены результаты исследований механических свойств и структурных изменений, протекающих при деформации $(T_{\rm A} \approx 0.5T_{\rm IIII})$ сплава BT5-1 с содержанием водорода от 0,1 до 5,3 атм. %. Показано, что независимо от содержания водорода в сплаве при деформации со степенями e > 0,1 развиваются разупрочняющие процессы, интенсивность которых возрастает с увеличением содержания водорода. Вид истинных зависимостей напряжение-деформация характерен для случая развития рекристаллизации, приводящей к измельчению зерен. В процессе деформации исходная пластинчатая микроструктура сплава преобразуется в равноосную. Доля равноосных кристаллитов возрастает с увеличением степени деформации и концентрации водорода в сплаве. Вакуумный отжиг при 600 °С позволяет снизить содержание водорода в образцах до исходного уровня и не приводит к огрублению структуры.

Введение

В настоящее время для повышения технологических и эксплуатационных характеристик промышленных сплавов титана разрабатывают специальные методы обработки. Один из них основан на временном легировании титановых сплавов водородом [1]. Такой вид обработки позволяет существенно снизить температуру и/или усилия горячей деформации α - и (α + β)-сплавов, повысить технологическую пластичность, а также измельчить их микроструктуру вплоть до нанокристаллического состояния [2]. Поэтому знание закономерностей структурных изменений на разных стадиях водородной обработки титановых сплавов представляет существенный научный и практический интерес.

Большинство работ посвящено изучению влияния водорода на структуру и свойства титановых сплавов при обработке в двухфазной (α+β)-области и сконцентрировано на исследованиях фазовых превращений [1]. Данные о влиянии растворенного водорода на формирование и миграцию межзеренных границ, в частности, при деформации в однофазных областях, крайне ограничены. Целью данной работы является оценка влияния водорода на механические свойства и изменение структуры сплава ВТ5-1 при деформации в однофазной α-области и вакуумном отжиге.

Материал и методы исследования

Образцы сплава BT5-1 (Ti-5,4Al-2,8Sn) \emptyset 10×15 мм с исходной крупнозернистой пластинчатой микроструктурой отжигали в вакууме и насыщали водородом из газовой фазы в экспериментальной установке типа Сивертса при температуре 700 °С. Концентрацию водорода ($C_{\rm H}$) варьировали от 0,1 (базовый сплав) до 7,5 атм. % и контролировали весовым методом с абсолютной погрешностью не более 0,1 атм. %.

Образцы с различным содержанием водорода деформировали по схеме одноосного сжатия с постоянной скоростью движения траверсы 0,45 мм/мин, что соответствует начальной скорости деформации $5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, при двух температурах $(T_{\rm g})$ 650 и 750 °C на степень $e = \ln(h_k/h_0) \approx -1,3$, где h_0 и h_k – высота образца до и после деформации, соответственно. Исходные кривые «усилие деформирования – перемещение траверсы» перестраивали в истинные «напряжение (σ) – деформация (e)» без учета неоднородности деформации (бочкообразования).

Пластины, толщиной 1,4 мм, вырезанные параллельно оси сжатия деформированных образцов, отжигали в вакууме при 600 °C в течение 1 и 5 ч, и определяли количество оставшегося водорода.

Структуру исследовали после каждого этапа обработки методами оптической, растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии. Количественный анализ параметров структуры проводили с относительной погрешностью измерений не более 10 % при доверительной вероятности 0,8.

Результаты эксперимента и их обсуждение

1. Влияние наводораживающего отжига на структуру α-сплава BT5-1. На рис. 1 представлена микроструктура образцов после вакуумного отжига (рис. 1,а, в) и насыщения водородом (рис. 1,б, г) при 700 °С. Во всех случаях наблюдаются колонии пластин α-фазы, для которых характерна общая ориентировка α-пластин. Средний размер α-колоний и толщина α-пластин практически не меняются при увеличении содержания водорода в сплаве и составляют 522 ± 49 и 10 ± 1 мкм, соответственно (рис. 1). При больших увеличениях светового микроскопа видна разница в травимости границ между пластинами (рис. 1, в, г). Согласно [3], в сплаве BT5-1 с $C_{\rm H} > 2$ атм. % выделяются гидриды, которые преимущественно расположены вдоль малоугловых границ, разделяющих α-пластины в колонии [4].



Рис. 1. Микроструктура сплава BT5-1 после вакуумного (а, в) и наводораживающего (б, г) отжига при 700 °C: а, в) $C_{\rm H} = 0,1$ атм. %; б, г) $C_{\rm H} = 7,5$ атм. %

Методами просвечивающей электронной микроскопии исследовали дислокационную структуру α-фазы и особенности строения границ между α-пластинами. Независимо от содержания водорода в сплаве внутри α-пластин наблюдаются отдельные дислокации (рис. 2,а, б). В базовом сплаве границы между α-пластинами имеют дислокационное строение (рис. 2,а). Контраст изображения по разные стороны границы однородный, что свидетельствует о низком уровне микронапряжений. В наводороженных образцах часть границ между α-пластинами имеет схожее строение. В тоже время, вдоль многих границ контраст крайне неоднородный. В этом случае выявить дислокационное строение границы не удается (рис. 2,б). Микроискажения в α-фазе вблизи границы вызваны выделением пластин гидрида (рис. 2, в), т. к. объемный эффект этого превращения составляет от 13 до 17 % [1]. Можно ожидать, что после растворения гидридов при нагреве наводороженного сплава до температуры деформации в таких областях α-фазы будет повышена плотность дислокаций и их скоплений, что окажет влияние как на механические свойства, так и на формирование структуры при деформации.

a to the second second

Рис. 2. Дислокационная структура α-фазы и вид границ между α-пластинами в сплаве ВТ5-1 с разным содержанием водорода: а) $C_{\rm H} = 0,1$ атм. %; б) $C_{\rm H} = 7,5$ атм. % и картина микродифракции (площадь селекторной диафрагмы $S_{\rm cen} = 0,5$ мкм²; в) темнопольное изображение в рефлексе (320) ГЦК гидрида

2. Влияние водорода на механические свойства α -сплава ВТ5-1. На рис. 3 приведены кривые истинное напряжение – истинная деформация ($\sigma - e$), полученные после осадки образцов сплава ВТ5-1 с разным содержанием водорода при 650 (рис. 3,а) и 750 °С (рис. 3,б). Во всех случаях при малых степенях деформации напряжения течения быстро растут, затем достигают максимума, после чего начинается разупрочнение, и стадия установившегося течения. Такой вид кривых обычно наблюдается, если в материале развивается динамическая рекристаллизация/полигонизация, приводящая к измельчению зерен/субзерен [5, 6]. Повышение температуры испытаний с 650 до 750 °С приводит к снижению напряжений течения материала, смещению максимума на кривых $\sigma - e$ к меньшим значениям е и уменьшению стадии разупрочнения.



Рис. 3. Влияние содержания водорода и температуры деформации на напряжения течения сплава BT5-1: а) $T_{\rm g} = 650$ °C; б) $T_{\rm g} = 750$ °C

Для оценки влияния водорода на скорость развитие разупрочняющих процессов были рассчитаны значения коэффициентов $\theta = \frac{\Delta \sigma}{\Delta e}$ для каждой зависимости $\sigma - e$. Коэффициент θ определяли на отрезке Δe , соответствую-

висимости 6 – e. Коэффициент 6 определяли на отрезке Δe , соответствующем изменению напряжений течения от максимального до начала стадии установившегося течения. На рис. 4 приведены зависимости, показывающие влияние водорода на величину коэффициента деформационного разупрочнения. При температуре испытаний 650 °C содержание водорода в α -фазе сплава BT5-1 оказывает меньшее влияния на коэффициент θ . Разупрочнение начинается при $e \approx 0,1 - -0,15$, напряжения течения медленно снижаются почти на всем протяжении деформации. При $T_{\rm A} = 750$ °C разупрочнение начинается при $e \approx 0,05-0,07$, а напряжения течения достигают установившейся стадии за меньший интервал степеней деформации. Следовательно, интенсивность разупрочняющих процессов при деформации возрастает с увеличением содержания водорода и температуры испытаний.

На развитой стадии течения (при e > 0,3) наблюдается тенденция к снижению напряжений течения с увеличением содержания водорода в сплаве (рис. 5). Сам факт «твердорастворного разупрочнения» необычен. Для раствора водорода в α -титане он может объясняться следующим. Атом водорода очень мал по сравнению с другими атомами внедрения. По данным, обобщенным в [6], искажения решетки, вызванные водородом, на порядок меньше, чем другими атомами внедрения, и, соответственно, на порядок меньше величина концентрационного упрочнения. Слабый эффект упрочнения может «перекрываться» влиянием разупрочняющих факторов, таких как: снижение упругих модулей α -фазы при растворении водорода, обнаруженное в техническом титане [7], а значит уменьшаются напряжения необходимые для движения дислокаций и преодоления ими различных препятствий [6]. И уменьшением эффекта динамического деформационного старения, поскольку атмосферы водорода препятствуют сегрегации атомов более тяжелых примесей на подвижных дислокациях [8].



Рис. 4. Влияние температуры испытаний и водорода, растворенного в α-фазе сплава ВТ5-1 на скорость разупрочнения при деформации



Рис. 5. Зависимость между содержанием водорода в сплаве и напряжениями течения на установившейся стадии деформации

3. Влияние водорода на микроструктуру деформированного α-сплава BT5-1. В ходе деформации при температурах существования α-фазы исходная пластинчатая структура образцов сплава BT5-1 с содержанием водорода от 0,1 до 5,3 атм. % преобразуется в равноосную.

При малых степенях деформации (рис. 6,а, б), наблюдается разворот исходных пластин по направлению течения металла и формирование тонких полос в пределах исходных пластин. Формирование полос приводит к незначительному развороту частей исходного кристалла относительно друг друга: картины микродифракции точечные, (как для монокристалла), наблюдается лишь слабое тангенциальное размытие рефлексов (рис. 7).



Рис. 6. Микроструктура образцов после деформации при 750 °C с содержанием водорода 0,1 и 5,3 атм. % (а, б) на периферии осаженной заготовки, (в, г) в центре осаженной заготовки

В зоне интенсивного течения преобладают равноосные фрагменты (рис. 6, в, г, 8). Методом количественного анализа микроструктуры установлено, что увеличение содержания водорода в сплаве от 0,1 до 5,3 атм. % приводит уменьшению размера равноосных кристаллитов от $3,5 \pm 0,2$ до $2,5 \pm 0,2$ мкм (рис. 9). Средний размер равноосных зерен, границы которых выявляются при травлении шлифов, близок к размерам равноосных фрагментов, различимых в ПЭМ, что косвенно свидетельствует о формировании структуры по механизму непрерывной рекристаллизации (рис. 6, в, г, 8, 9)



Рис. 7. Тонкая структура деформационных полос в образцах сплава BT5-1, деформированных при 750 °С и картины микродифракции с областей, обведенных в кольца (площадь селекторной диафрагмы $S_{cen} = 0.5 \text{ мкm}^2$): а) $C_{H} = 0.1$; б) $C_{H} = 5.3 \text{ атм. }\%$



Рис. 8. Тонкая структура в центральной части образцов сплава BT5-1 с разным содержанием водорода после деформации при 750 °C: а) $C_{\rm H} = 0,1$ атм. %; б) $C_{\rm H} = 2,2$ атм. %; в) $C_{\rm H} = 5,3$ атм. %



Рис. 9. Влияние растворенного водорода на средний размер зерен и равноосных кристаллитов, формирующихся после деформации при 750 °C

Из сравнения снимков и картин микродифракции (рис. 10) следует, что присутствие водорода способствует увеличению углов разориентировки на мало- и средне-угловых границах равноосных фрагментов: с ростом $C_{\rm H}$ картины микродифракции, полученные с подобных участков микроструктуры, меняют вид с точечного на кольцевой.



Рис. 10. Тонкая структура и картины дифракции сплава BT5-1 после деформации при 750 °С (площадь селекторной диафрагмы $S_{cen} = 12 \text{ мкm}^2$): а) $C_{\rm H} = 0,1$ атм. %; б) $C_{\rm H} = 2,2$ атм. %; в) $C_{\rm H} = 5,3$ атм. %

Аналогичные изменения наблюдаются и после деформации при 650 °С (рис. 11, 12). Формируется мелкокристаллическая микроструктура, детали которой не удалось выявить методом РЭМ. Из сопоставления данных, полученных методом ПЭМ и методом EBSD-анализа видно (рис. 11), что качественно они совпадают. Однако доля дислокационных скоплений различимых в ПЭМ выше, что, вероятно, связано с недостаточно корректным выбором условий съемки. Снижение температуры деформации приводит почти к трехкратному уменьшению размера равноосных кристаллитов, который слабо зависит от содержания водорода (рис. 9).

Известно, что деформация развивается неоднородно. При одноосном сжатии степень деформации увеличивается от значения близкого к нулю под бойком, до максимального – в центре образца [9]. Объемная доля материала, занятого равноосными кристаллитами, растет как с увеличением степени деформации, так и с ростом концентрации водорода в сплаве (рис. 12), т. е. с увеличением содержания водорода рекристаллизационные процессы начинаются при меньших степенях деформации.



Рис. 11. Тонкая структура в центре образцов (а, б) и карты EBSD-анализа (в, г) сплава BT5-1 с содержанием водорода: а, в) $C_{\rm H} = 0,1$ атм. %; б, г) $C_{\rm H} = 4,6$ атм. % после деформации при 650 °C



Рис. 12. Доля равноосных кристаллов на разном расстояния от края образца г

Увеличение доли материала, занятого равноосными кристаллитами с ростом содержания водорода в α-фазе сплава ВТ5-1, может быть вызвано следующими причинами. Водород, растворенный в α-фазе, может затруднять скольжение дислокаций и способствовать более быстрому образованию дислокационных скоплений [10]. Повышенная плотность дислокаций может существовать до начала деформации в тех участках, где растворились пластины гидридов, например, вблизи границ α-пластин. (Доля таких участков также увеличивается с ростом $C_{\rm H}$ [1, 3]). Эти участки могут служить готовыми центрами зарождения равноосных зерен/субзерен. В результате в наводороженных сплавах плотность дислокаций, достаточная для образования новых границ, «набирается» при меньших степенях деформации. При температурах, близких к 0,5 Т_{пл} границы (ячеек, субзерен, зерен), сформировавшиеся при деформации, могут являться границами зародышей рекристаллизации, а также эффективными стоками для дислокаций. Последнее обеспечивает быстрое развитие разупрочняющих процессов. В работе [11] на примере сплава ВТ1-0 было показано, что растворенный водород сдерживает миграцию границ α-зерен. Увеличение количества центров зарождения равноосных кристаллитов и уменьшение скорости миграции их границ обеспечивает измельчение структуры α-фазы. Причем в наводороженных сплавах формирование более дисперсной структуры наблюдается при меньших напряжениях течения.

4. Структурные изменения при дегазации деформированного сплава BT5-1. Заключительным этапом водородной обработки является вакуумный отжиг, который проводится с целью удаления водорода из сплава и предотвращения явлений водородной хрупкости.

Показано (рис. 13), что вакуумный отжиг образцов толщиной 1,5 мм при 600 °С приводит к снижению содержания водорода в сплаве до исходного уровня за 5 ч. Интенсивное удаление водорода происходит в течение первого часа вакуумного отжига, и далее резко замедляется, что связано с уменьшением градиента концентрации водорода.



Рис. 13. Изменение концентрации водорода в образцах сплава BT5-1 в ходе вакуумного отжига при 600 °С. (Исходная концентрация водорода указана на поле графика)





Мелкозернистая равноосная структура, сформировавшаяся в процессе деформации наводороженных образцов, сохраняется. Наблюдается тенденция к дополнительному измельчению зерен (рис. 14). Из сравнения микроструктуры образцов сплава BT5-1, прошедших одинаковую обработку, но содержащих при деформации 0,1 (базовый сплав) и 5,3 атм. % водорода следует, что сочетание деформации и обратимого водородного легирования позволяет получить в сплаве BT5-1 микроструктуру с меньшим размером зерен (рис. 15).



Рис. 15. Микроструктура сплава BT5-1, $T_{\rm A}$ = 750 °C, $T_{\rm BO}$ = 600 °C: а) $C_{\rm H_{\rm UCX}}$ = 0,1 атм. %; $C_{\rm H_{\rm KOHe \Psi HAS}}$ = 0,1 атм. %; б) $C_{\rm H_{\rm UCX}}$ = 5,3 атм. %; $C_{\rm H_{\rm KOHe \Psi HAS}}$ = 0,1 атм. %

Выводы

Из представленных результатов следует:

1. На момент начала деформации структурное состояние исследуемых образцов отличалось содержанием водорода в твердом α-растворе и, возможно, плотностью дислокаций вблизи границ α-пластин, где при нагреве произошло растворение гидридов.

2. Независимо от содержания водорода, растворенного в α -фазе сплава BT5-1, при деформации со степенями e > 0,1 развиваются разупрочняющие процессы, интенсивность которых возрастает с увеличением содержания водорода и температуры испытаний.

3. При деформации исходная пластинчатая структура преобразуется в равноосную. Доля равноосных кристаллитов возрастает с увеличением степени деформации и концентрации водорода в сплаве.

4. Увеличение содержания водорода в сплаве от 0,1 до 5,3 атм. % приводит к уменьшению размера равноосных зерен и кристаллитов, формирующихся в ходе деформации при 750 °C с 3,5 до 2,5 мкм. Снижение температуры деформации до 650 °C приводит к уменьшению размера равноосных кристаллитов до 0,9 мкм и слабо зависит от содержания водорода. 5. Вакуумный отжиг при 600 °С позволяет снизить содержание водорода в образцах до исходного уровня и не приводит к огрублению структуры.

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

Авторы выражают благодарность Д. Д. Афоничеву за помощь в подготовке образцов.

Список литературы

1. Ильин А. А. Колачев Б. А., Носов В. К., Мамонов А. М. Водородная технология титановых сплавов / Под ред. Ильина А. А. М.: МИСИС, 2002. С. 392.

2. Murzinova M. A., Salishchev G. A., Afonichev D. D. Formation of submicrocristalline structure in titanium alloys by combination of termohydrogen processing with hot working // Intern. J. Hydrogen Energy. 2002. Vol. 27, N 7–8. P. 775–782.

3. Ильин А. А., Носов И. А., Лебедев В. В., Засыпкин В. В. Рентгеновские исследования водородосодержащего α-титанового сплава ВТ5 в процессе нагрева и охлаждения // ФХММ. 1987. № 4. С. 35–38.

4. Бокштейн С. З., Гинзбург С. С., Назарова Е. Н., Нефедов В. Г. Исследование распределения водорода в металлических материалах с помощью авторадиографических методик // Журнал физической химии. 1981. № 5. С. 1269–1273.

5. Sakai T., Jonas J. J. Dynamic recrystastallization: mechanical and microstructural considerations // Acta metall. Vol. 32, N 2. P. 189–209.

6. Штремель М. А. Прочность сплавов. Часть II. Деформация. Учебник для вузов. М.: МИСИС, 1997.

7. Senkov O. N., Dubois M., Jonas J. J. Elastic moduli of titanium-hydrogen alloys in the temperature range 20 to $1100 \,^{\circ}C$ // Metallurgical and materials transactions A. December 1996. Vol. 27A. P. 3965–3969.

8. Senkov O. N., Jonas J. J. Dynamic strain aging and hydrogen-induced softening in alpha titanium // Metall. and Mater. Transaction. July 1996. Vol. 27A. P. 1877–1887.

9. Охрименко Я. М. Технология кузнечно-штампового производства. М.: Машиностроение. 1966. С. 599.

10. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Металлургия, 1979. С. 512.

11. Мурзинова М. А., Салищев Г. А. Влияние концентрации водорода на преобразование микроструктуры сплава ВТ1-0 при горячей деформации // Металлы. 2000. № 6. С. 73–79.