

05

Влияние состояния границ зерен на термическую стабильность структуры субмикроструктурного титанового сплава

© В.Н. Чувильдеев¹, В.И. Копылов², А.В. Нохрин¹, Ю.Г. Лопатин¹,
Н.А. Козлова¹, Н.Ю. Табачкова³, А.В. Семенычева¹,
Е.С. Смирнова¹, М.Ю. Грязнов⁴, О.Э. Пирожникова¹

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

² Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³ НИТУ „МИСИС“, Москва, Россия

⁴ Институт проблем машиностроения РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: Nokhrin@nifti.unn.ru

Поступило в Редакцию 23 декабря 2014 г.

Проведены исследования термической стабильности структуры и механических свойств субмикроструктурного (СМК) титанового сплава Ti–4Al–2V (промышленное обозначение ПТЗВ), полученного методом равноканального углового прессования (РКУП). Показано, что повышенная термическая стабильность структуры СМК-сплава связана с изменением концентрации алюминия на границах зерен в процессе РКУП.

В настоящее время титановые сплавы широко используются в ядерной энергетике, атомном машиностроении, авиа- и судостроении. К ним предъявляются повышенные требования по прочности, пластичности, коррозионной и радиационной стойкости [1]. Одним из перспективных способов комплексного повышения физико-механических свойств и

эксплуатационных характеристик титановых сплавов является метод равноканального углового прессования (РКУП), позволяющий формировать в массивных заготовках однородную субмикроструктуру (СМК) структуру [2,3].

Вместе с тем следует отметить, что материалы, полученные методом РКУП, имеют низкую термическую стабильность — температура начала рекристаллизации (ТНР) СМК-металлов на $0.15–0.2T_m$ меньше, чем ТНР обычных металлов [2,4] (T_m — температура плавления материала). Это накладывает ограничения как на возможность обработки СМК-материалов при повышенных температурах, так и на перспективы их использования для изготовления конструкций, эксплуатирующихся длительное время при повышенных температурах (например, теплообменного оборудования современных ядерно-энергетических установок).

В работе [5] методом РКУП был получен СМК-сплав Ti–4Al–2V (промышленное обозначение ПТЗВ), обладающий одновременно повышенной в 1.5–2 раза прочностью и в 4–6 раз более высокой стойкостью к межкристаллитной коррозии. Было отмечено, что ТНР СМК-сплава ПТЗВ с размером зерна $d = 0.5 \mu\text{m}$ составляет 723–773 К (время отжига $t = 30 \text{ min}$) и соответствует ТНР крупнокристаллического сплава ($d = 20 \mu\text{m}$) [5]. Это весьма неожиданный результат, поскольку ТНР СМК-титана и титановых сплавов заметно меньше, чем ТНР аналогичных крупнокристаллических материалов. ТНР СМК-сплава ПТЗВ, полученного методом всестороннейковки, на $0.13–0.16T_m$ ниже, чем в крупнокристаллическом сплаве [4], а ТНР СМК-титана технической чистоты на $\sim 0.1T_m$ меньше, чем ТНР аналогичного крупнокристаллического титана [2].

Целью данной работы является исследование причин повышенной термической стабильности структуры СМК-сплава ПТЗВ, полученного методом РКУП.

В качестве объекта исследования выступал сплав ПТЗВ состава Ti–4.73 wt.% Al–1.88 wt.% V. Концентрация кислорода, азота, водорода и углерода в сплаве составляла 0.039–0.042, 0.01, 0.0024 и 0.04 wt.% соответственно.

РКУП проводилось в инструменте с углом пересечения рабочего и выходного каналов $\pi/2$. После каждого цикла заготовка $14 \times 14 \times 80 \text{ mm}$ поворачивалась на угол $\pi/2$ вокруг своей продольной оси. Скорость и температура деформирования при РКУП составляли

0.4 mm/s и 723–748 К соответственно. Число циклов прессования $N = 4$.

Исследования структуры проводились с использованием растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490 и просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM-2100. Средний размер зерна определяли методом секущих. Химический анализ проводился с помощью анализаторов „FOUNDRY-Master“ и „ELTRA ON-900“. Для определения предела макроупругости σ_0 и предела текучести σ_y применялась методика релаксационных испытаний микрообразцов на сжатие [6]. Точность измерения σ_0 и σ_y составляла ± 20 МПа.

Отжиг образцов производился в трубчатой печи „Nabertherm RHTC 80-230/15“. Точность поддержания температуры в печи составляла $\pm 2^\circ\text{C}$.

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что в исходном состоянии (до РКУП) структура сплава ПТЗВ характеризуется однородным распределением зерен по размерам. Средний размер зерна $d = 20 \mu\text{m}$. Электронно-микроскопическими и рентгеноструктурными исследованиями наличия β -фазы не выявлено. Средняя величина предела макроупругости σ_0 и предела текучести σ_y крупнозернистого сплава ПТЗВ составляет 420 и 620 МПа соответственно.

Средний размер зерна в СМК-сплаве составляет $d_0 = 0.3–0.5 \mu\text{m}$. Выделений β -фазы не обнаружено. Значения σ_0 и σ_y составляют 750 и 1020–1050 МПа соответственно.

На рис. 1 представлены зависимости предела макроупругости и предела текучести от температуры 30-минутного отжига (T) крупнокристаллического и СМК-сплава. Из рис. 1 видно, что зависимости $\sigma_0(T)$ и $\sigma_y(T)$ для СМК-сплава имеют двухстадийный характер — незначительное повышение σ_y до 1200–1250 МПа на первой стадии отжига ($T \leq 723–773$ К) и разупрочнение СМК-сплава на второй стадии.

Отметим, что температура начала разупрочнения (723–773 К) одинакова и для крупнозернистого, и для СМК-сплава (рис. 1).

Исследования структуры показывают, что при температуре отжига 723–773 К в крупнозернистом и в СМК-сплаве начинается собирательная рекристаллизация, кинетика которой описывается законом $d^2 - d_0^2 = \xi(D_b)t$, где $\xi(D_b)$ — параметр, величина которого зависит от коэффициента зернограницной диффузии D_b [7]. Зависимости среднего размера зерна от времени отжига при различных температурах для

1* Письма в ЖТФ, 2015, том 41, вып. 11

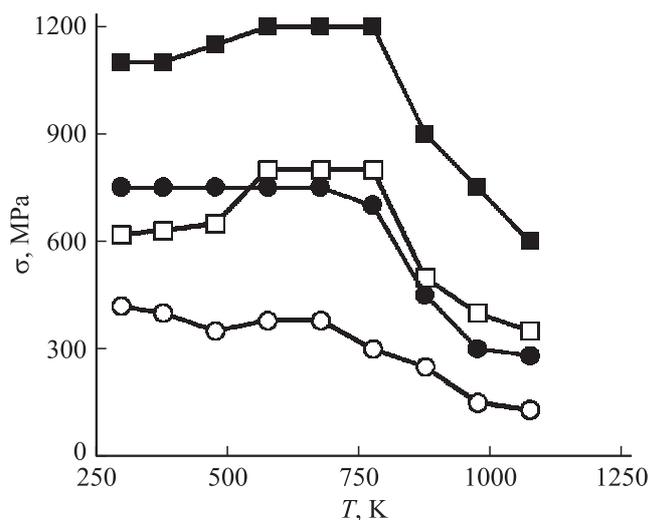


Рис. 1. Зависимость предела макроупругости и предела текучести крупнокристаллического и СМК-сплава ПТЗВ от температуры 30-минутного отжига. Круглые маркеры — предел макроупругости; квадратные маркеры — предел текучести; черные маркеры — СМК-сплав; белые маркеры — крупнокристаллический сплав.

крупнокристаллического и СМК-сплава представлены на рис. 2, *a* и *b* соответственно.

Для оценки энергии активации процесса роста зерен зависимости среднего размера зерна от времени отжига $d(t)$ были перестроены в координатах $(d^2 - d_0^2) - t$, по углу наклона которых определяли величину $\xi(D_b)$ для каждой из температур отжига. Построив зависимость $\ln \xi(D_b) - T_m/T$ (рис. 3), определили энергию активации миграции границ зерен Q_b . Для крупнокристаллического сплава величина Q_b составила $2.9 kT_m$ (~ 47 kJ/mol), а для СМК-сплава $-6.7 kT_m$ (~ 108 kJ/mol). Полученные оценки хорошо соответствуют данным [8–11].

Низкие значения Q_b в крупнокристаллическом сплаве являются весьма неожиданным результатом, поскольку традиционно считается, что энергия активации процесса диффузии по неравновесным границам зерен СМК-металлов оказывается на $3-4 kT_m$ меньше, чем энергия

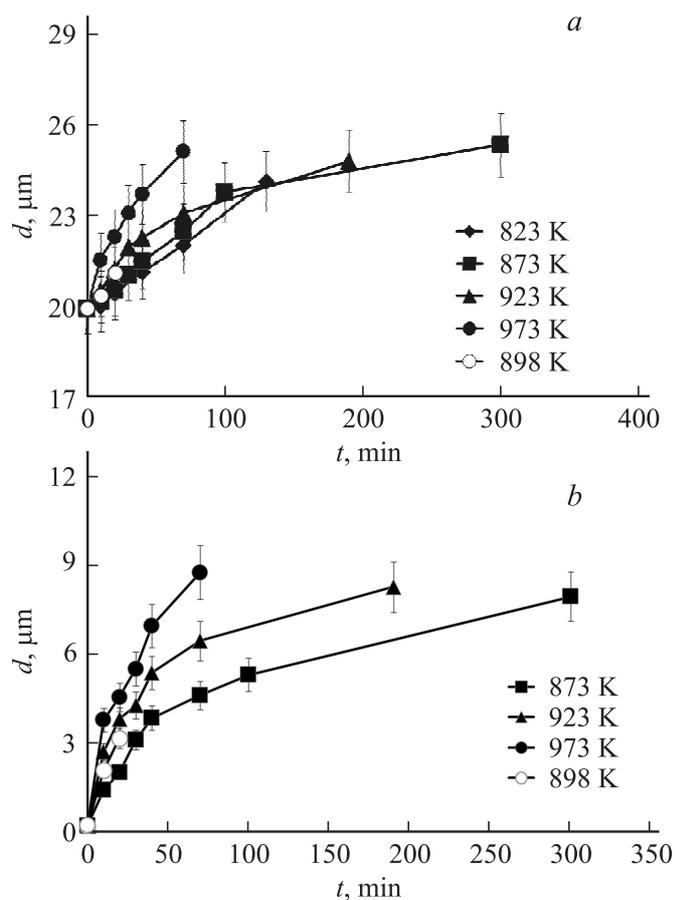


Рис. 2. Зависимость среднего размера зерна от времени отжига крупнокристаллического (а) и СМК-сплава ПТЗВ (б) при различных температурах.

активации диффузии по равновесным границам зерен в обычных материалах.

По нашему мнению, низкие значения энергии активации Q_b в крупнокристаллическом сплаве связаны с образованием сегрегаций алюминия на границах зерен титана.

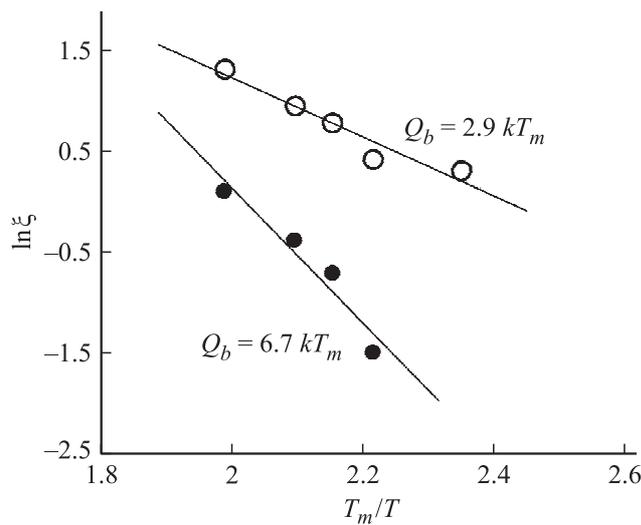


Рис. 3. Зависимости $\ln \xi(D_b) - T_m/T$ для крупнокристаллического и СМК-сплава ПТЗВ. Черные маркеры — крупнокристаллический сплав. Светлые маркеры — СМК-сплав.

В соответствии с [12] алюминий, имеющий меньший, чем титан, атомный радиус ($r_{\text{Al}} = 1.43 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ti}} = 1.45 \text{ \AA}$ [13]), увеличивает свободный объем границ зерен титана и приводит к уменьшению величины Q_b . Данный вывод косвенно подтверждается результатами расчета величины коэффициента диффузии алюминия по границам зерен титана с различным размером зерна — от 0.1 до $38 \mu\text{m}$, проведенных в работе [14].

Во время РКУП, проходящего при повышенных температурах, наряду с формированием новых границ зерен осуществляется диффузионное перераспределение атомов алюминия от „старых“ границ к „новым“. Алюминий, концентрация которого на исходных границах велика, „выравнивая концентрацию“, диффундирует по границам на сформированные в процессе РКУП „чистые“ границы зерен. При этом концентрация атомов алюминия на границах в силу заметного (на 1.5 – 2 порядка) увеличения общей площади границ становится ниже. В этом случае следует ожидать, что величина Q_b в СМК-сплаве

должна быть близка к энергии активации зернограничной диффузии чистого титана ($\sim 6kT_m$ [15]), что и наблюдается в эксперименте (см. выше). Существенное влияние примесей на энергию активации процесса рекристаллизации отмечалось в работе [10].

Проанализируем влияние этого процесса на ТНР СМК-сплава.

Модель расчета ТНР в СМК-металлах была предложена в работе [16]. В соответствии с этим подходом величина ТНР определяется, в первую очередь, величиной энергии активации зернограничной диффузии Q_b и размером зерна d

$$\frac{T_1}{T_m} = \frac{Q_b^*/kT_m}{\ln\left(\frac{\delta D_{b0}}{d^3} \left(\frac{G\Omega}{kT}\right) \frac{t}{A_1} \ln \frac{\omega_0}{\omega^*}\right)}, \quad (1)$$

где D_{b0} — предэкспоненциальный множитель в выражении для коэффициента зернограничной диффузии, δ — ширина границы зерна, G — модуль сдвига, Ω — атомарный объем, t — время отжига, $A_1 = 10$ — численный коэффициент, ω_0 и ω^* — начальная (до отжига) и конечная мощность стыковых дисклинаций [16].

Подставляя в (1) характерные значения параметров для крупнокристаллического ($d_1 = 20 \mu\text{m}$, $Q_{b1} = 2.9kT_m$) и СМК-металла ($d_2 = 0.5 \mu\text{m}$, $Q_{b2} = 6.7kT_m$) и принимая, что $\delta D_{b0} = 3.6 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$ [15], получим, что отношение величин ТНР в кристаллическом (T_1^{CG}) и СМК-сплаве (T_1^{UFG}) составляет $T_1^{CG}/T_1^{UFG} \sim 1.05$, т.е. ТНР крупнокристаллического сплава с повышенным содержанием алюминия на границах зерен близка к ТНР СМК-сплава, концентрация алюминия на границах зерен которого мала. Расхождение в результатах расчетов связано, очевидно, с изменением величины предэкспоненциального множителя D_{b0} , который в крупнокристаллических и в СМК-металлах может отличаться весьма существенно [17]. В частности, в работе [9] при отжиге СМК-титана было обнаружено повышение величины предэкспоненциального множителя δD_{b0} от $4.4 \cdot 10^{-17}$ до $4.1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/\text{s}$.

Таким образом, высказанное предположение о диффузионном перераспределении алюминия на границах зерен титанового сплава при измельчении зеренной структуры в процессе РКУП позволяет объяснить равенство ТНР крупнозернистого и СМК-сплава.

Отметим также, что высказанное предположение об изменении концентрации алюминия на границах зерен титана хорошо согласуется с результатами исследований стойкости СМК-титанового сплава ПТЗВ [5].

Как показано в [1], присутствие сегрегаций алюминия на границах зерен снижает коррозионную стойкость титана. Следовательно, уменьшение концентрации алюминия на границах зерен будет приводить к повышению стойкости СМК-сплава ПТЗВ к межкристаллитной коррозии, что и наблюдается в [5].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 12-08-33080_мол_а, 14-38-50123-мол_нр) и Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] Коллинз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов. М.: Металлургия, 1958. 224 с.
- [2] Segal V.M., Beyerlein I.J., Tome C.N., Chuvil'deev V.N., Kopylov V.I. Fundamentals and Engineering of Severe Plastic Deformation. New York: Nova Science Publishers, 2010. 542 p.
- [3] Бетехтин В.И., Dvorak J., Кадомцев А.Г., Кардашев Б.К., Нарыкова М.В., Рааб Г.К., Sklepicka V., Фаизова С.Н. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 2. С. 58–63.
- [4] Раточка И.В., Лыкова О.Н., Забудченко О.В., Найденкин Е.В. // Известия вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 6. С. 19–23.
- [5] Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Бахметьев А.М., Сандлер Н.Г., Нохрин А.В., Тряев П.В., Лопатин Ю.Г., Козлова Н.А., Пискунов А.В., Мелехин Н.В. // Доклады Академии наук. 2012. Т. 442. № 3. С. 329–331.
- [6] Нохрин А.В. // Деформация и разрушение материалов. 2012. № 11. С. 23–31.
- [7] Горелик С.С., Добаткин С.В., Капуткина Л.М. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: МИСиС, 2005. 432 с.
- [8] Колобов Ю.Р., Литницкий А.Г., Иванов М.Б., Неласов И.В., Манохин С.С. // Известия вузов. Физика. 2011. Т. 54. № 8. С. 77–95.
- [9] Колобов Ю.Р., Литницкий А.Г., Неласов И.В., Грабовецкая Г.П. // Известия вузов. Физика. 2008. Т. 51. № 4. С. 47–60.
- [10] Литницкий А.Г., Неласов И.В., Колобов Ю.Р. // Физическая мезомеханика. 2013. Т. 16. № 1. С. 67–73.
- [11] Contieri R.J., Zanotello M., Caram R. // Materials Science and Engineering. A. 2010. V. 527. N 16–17. P. 3994–4000.
- [12] Смирнова Е.С., Чувильдеев В.Н. // Физика металлов и металловедение. 1999. Т. 88. № 1. С. 74–79.

-
- [13] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [14] Вахний Т.В., Вершинин Г.А., Шаркеев Ю.П., Курзина И.А., Ерошенко А.Ю., Грекова Т.С., Гриценко Б.П. // Поверхность. 2010. № 4. С. 94–99.
- [15] Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф. Карты механизмов деформации. Челябинск: Металлургия, 1989. 328 с.
- [16] Нохрин А.В., Смирнова Е.С., Чувильдеев В.Н., Копылов В.И. // Металлы. 2003. № 3. С. 27–37.
- [17] Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.