

05

## Эффект одновременного повышения прочности, пластичности и коррозионной стойкости ультрамелкозернистого псевдо-альфа-титанового сплава Ti–4Al–2V

© В.Н. Чувильдеев<sup>1</sup>, В.И. Копылов<sup>1,2</sup>, А.В. Нохрин<sup>1,¶</sup>,  
А.М. Бахметьев<sup>3</sup>, Н.Г. Сандлер<sup>3</sup>, Н.А. Козлова<sup>1</sup>, П.В. Тряев<sup>3</sup>,  
Н.Ю. Табачкова<sup>4</sup>, А.С. Михайлов<sup>3</sup>, А.В. Ершова<sup>3</sup>,  
М.Ю. Грязнов<sup>1</sup>, М.К. Чегуров<sup>1</sup>, А.Н. Сысоев<sup>1</sup>, Е.С. Смирнова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>3</sup> ОКБМ Африкантов, Нижний Новгород, Россия

<sup>4</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

¶ E-mail: Nokhrin@nifti.unn.ru

Поступило в Редакцию 24 ноября 2016 г.

Проведены исследования влияния интенсивного пластического деформирования (ИПД) на структурно-фазовое состояние границ зерен псевдо- $\alpha$ -титанового сплава Ti–4Al–2V (промышленное обозначение ПТЗВ). Установлено, что повышение прочности, пластичности и коррозионной стойкости титанового сплава связано с формированием ультрамелкозернистой структуры. Показано, что повышение коррозионной стойкости в условиях горячей солевой коррозии обусловлено диффузионно-контролируемым перераспределением атомов алюминия и ванадия на границах зерен титана, сформированных в процессе тепловой ИПД.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.10.44617.16580

В настоящее время псевдо- $\alpha$ -титановые сплавы Ti–4Al–2V (промышленное обозначение ПТЗВ) используются для изготовления теплообменного оборудования второго контура ядерных энергетических

установок. К таким материалам предъявляются высокие требования по прочности, пластичности и коррозионной стойкости.

Одним из наиболее опасных видов разрушения титановых сплавов является горячая солевая коррозия (ГСК), имеющая преимущественно межкристаллитный характер [1–3]. ГСК титановых сплавов протекает при контакте с титаном солей галогенидов (хлоридов, бромидов, йодидов) и наличии воды (как связанной в кристаллогидратах солей, окклюзированной в кристаллах солей, так и из воздушной атмосферы) при температурах выше 200–250°С.

Отметим, что в работе [4] было показано, что существенное влияние на стойкость титанового сплава ПТЗВ к ГСК оказывает структурно-фазовое состояние границ зерен и, в частности, локальная концентрация ванадия на границах зерен титана.

Одним из перспективных путей повышения физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик титановых сплавов является формирование в них ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры за счет использования технологии равноканального углового прессования (РКУП) [5,6]. Особый интерес представляют возможности технологии РКУП по управлению структурно-фазовым состоянием границ зерен титановых сплавов и связанной с этим возможности по одновременному повышению прочности и коррозионной стойкости титановых сплавов.

По нашему мнению, снижение концентрации примесей на границах зерен ниже пороговых значений может позволить существенно повысить стойкость титановых сплавов к ГСК. Такое снижение может быть обеспечено путем уменьшения среднего размера зерна от  $d_1$  до  $d_2$  и соответствующего увеличения площади границ зерен, а также путем обеспечения условий, при которых коррозионно-активные примеси равномерно распределяются по новым границам зерен. Это позволит снизить локальную концентрацию примесей на границах зерен пропорционально увеличению площади границ, т.е. в  $\sim (d_1/d_2)^2$  раза.

Указанный подход может быть реализован путем использования технологии РКУП, обеспечивающей существенное измельчение зеренной структуры материала, и путем подбора температуры РКУП, при которой будет осуществляться диффузионное перераспределение коррозионно-активных примесей по границам зерен [6,7].

Целью настоящей работы является использование описанного выше подхода для одновременного повышения прочности и коррозионной стойкости титанового сплава ПТЗВ.

В качестве объекта исследования выступал псевдо- $\alpha$ -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. Химический состав сплава соответствует требованиям ОСТ 192062-90.

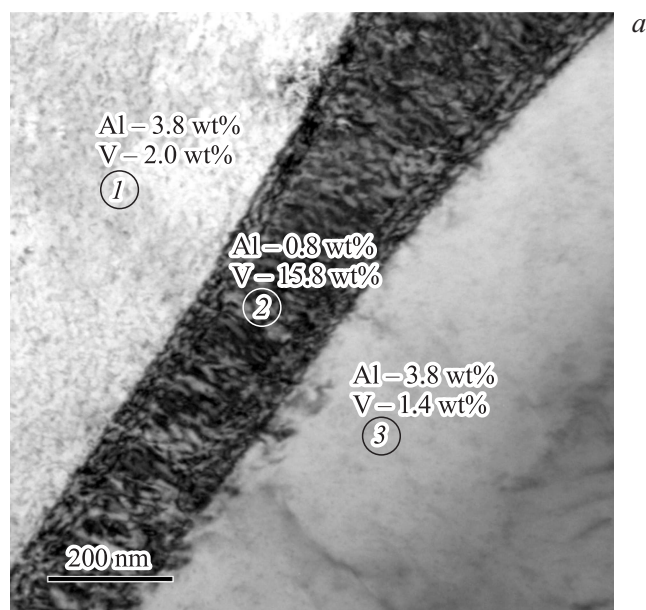
Формирование УМЗ-структуры в образцах  $14 \times 14 \times 140 \text{ mm}^3$  проводилось методом РКУП в инструменте с углом пересечения рабочего и выходного каналов  $\pi/2$ . РКУП проводилось при скорости деформирования 0.4 mm/c, при температуре 450°C. Число циклов РКУП ( $N$ ) составляло  $N = 4$ .

Исследования структуры проводились с использованием просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM-2100 с энергодисперсионным микроанализатором JED-2300. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием автоматизированного дифрактометра Oxford Diffraction GEMINI S.

Для исследования механических свойств использовалась методика релаксационных испытаний на сжатие, позволяющая определять величину предела макроупругости  $\sigma_0$  и физического предела текучести  $\sigma_y$  [8], а также механические испытания на растяжение образцов в форме „двойной лопатки“ с размерами рабочей части  $2 \times 2 \times 3 \text{ mm}$ . Микротвердость  $H_v$  измерялась с помощью твердомера Duramin Struers-5 при нагрузке 2 kg. Величина коэффициента Холла–Петча ( $K_{HP}$ ) рассчитывалась по формуле:  $K_{HP} = (\sigma_y - \sigma_0)d^{1/2}$ .

Коррозионные автоклавные испытания проводились в смеси солей NaCl и KBr, взятых в соотношении 300:1, в среде атмосферного воздуха при температуре 250°C. Подробности методики испытаний на ГСК описаны в работе [4].

Результаты исследований структуры крупнокристаллического титанового сплава ПТЗВ в состоянии поставки были подробно описаны в работе [4]. Отметим лишь, что в структуре крупнокристаллического сплава наблюдается два типа областей, существенно отличающихся размером зерна, а также концентрацией легирующих элементов на границах зерен. В областях с малым размером зерен (5–10  $\mu\text{m}$ ) наблюдаются границы зерен, которые мы назвали „чистыми“. Концентрация алюминия в таких границах зерен составляет  $C_{Al} = 3.8 \pm 0.9$  (здесь и далее указана величина стандартного квадратичного отклонения) wt% и концентрация ванадия —  $C_V = 1.9 \pm 0.2 \text{ wt}\%$ , что мало отличается от концентрации этих элементов в объеме материала. В областях



**Рис. 1.** Результаты энергодисперсионного анализа границ зерен в крупнокристаллическом (а) [4] и УМЗ (b) сплаве ПТЗВ. Цифрами 1–3 (а, b) обозначены области, в которых проводился энергодисперсионный микроанализ. Диаметр областей 3 (а, b) соответствует области анализа.

материала с крупным зерном (до  $100\ \mu\text{m}$ ) наблюдаются границы зерен, локальная концентрация ванадия в которых может достигать  $10\ \text{wt}\%$ . Встречаются также единичные границы, локальная концентрация ванадия в которых достигает  $16\text{--}18\ \text{wt}\%$ , а концентрация алюминия — менее  $1\ \text{wt}\%$  (рис. 1, а). Концентрация алюминия в кристаллической решетке вблизи таких границ составляет  $\sim 4\ \text{wt}\%$ , а концентрация ванадия —  $\sim 1.6\ \text{wt}\%$ .

Средний размер зерна в сплаве ПТЗВ после  $N = 4$  циклов РКУП составляет  $0.2\text{--}0.5\ \mu\text{m}$ . Зерна в основном имеют равноосную форму. Выделений  $\beta$ -фазы методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии не обнаружено. Границы зерен в УМЗ-сплаве чистые, присутствия избыточной концентрации ванадия, аналогичной наблю-

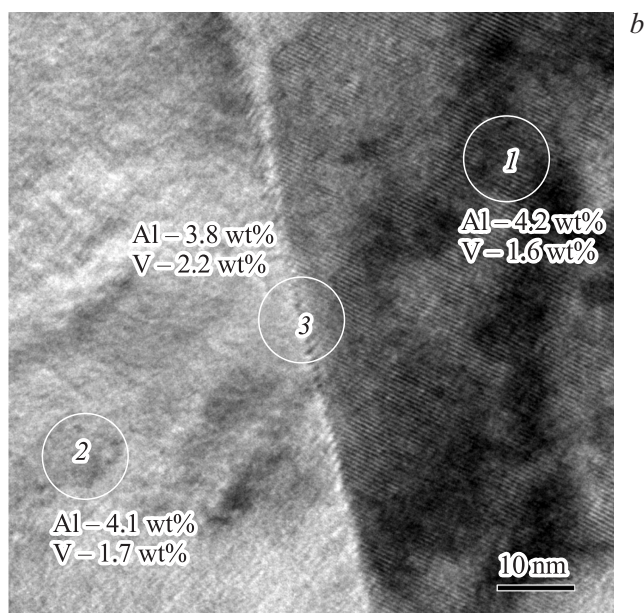


Рис. 1 (продолжение).

давшейся в крупнокристаллическом сплаве, не обнаружено (рис. 1, *b*). Средняя концентрация ванадия на границах зерен УМЗ-сплава составляет  $1.9 \pm 0.3$  wt%, в решетке —  $1.5 \pm 0.3$  wt%.

Таким образом, как и предполагалось ранее, РКУП обеспечивает условия для уменьшения концентрации легирующих элементов (ванадия) на границах зерен сплава.

Средняя величина предела макроупругости  $\sigma_0$  и предела текучести  $\sigma_y$  крупнокристаллического сплава при испытании на сжатие составляет 420 и 620 МПа соответственно. Величины предела прочности ( $\sigma_b$ ) и относительного удлинения до разрушения ( $\delta_{\max}$ ) при испытаниях на растяжение составляют 730 МПа и 28% соответственно.

Значения предела макроупругости и предела текучести в УМЗ-сплаве составляют 750 МПа и 1020–1050 МПа соответственно. Микротвердость сплава после РКУП увеличивается от 1.8–2.0 до 3.5–3.6 GPa. Важно отметить, что одновременно с высокой прочно-

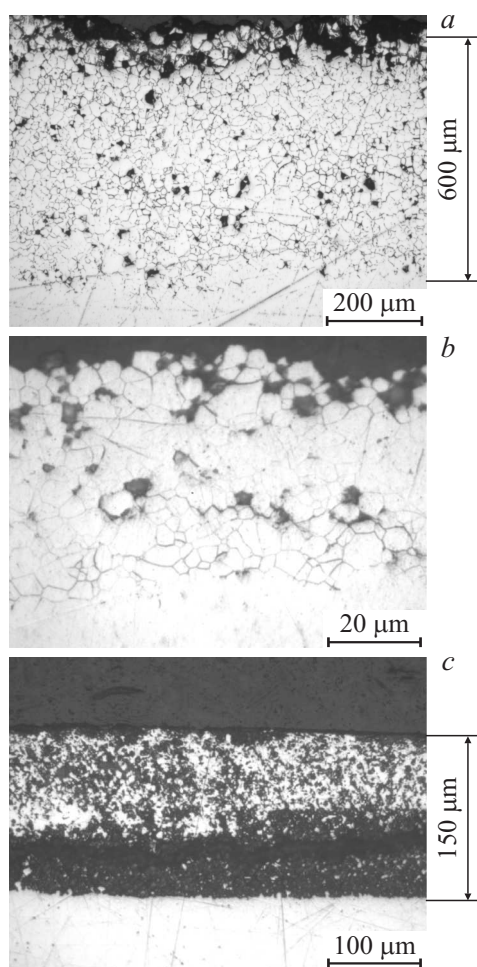
стью ( $\sigma_b = 1000\text{--}1050$  МПа) УМЗ-сплав имеет и высокую пластичность  $\delta_{\max} = 47.5\text{--}50\%$ , величина которой более чем в 1.5 раза превосходит удлинение до разрушения для крупнокристаллического сплава ( $\delta_{\max} = 28\%$ ).

После испытаний на ГСК в структуре крупнокристаллического сплава ПТЗВ наблюдается два типа коррозионных дефектов [4]. Более протяженные ( $500\text{--}700$   $\mu\text{m}$ , рис. 2, *a*) дефекты первого типа наблюдаются преимущественно в областях структуры, средний размер зерна в которых намного превышает средний размер зерна основной мелкозернистой матрицы, а границы зерен обогащены ванадием. Более короткие ( $\sim 100\text{--}150$   $\mu\text{m}$ ) дефекты второго типа наблюдаются в мелкозернистых областях структуры с „чистыми“ границами зерен.

В УМЗ-сплаве ПТЗВ коррозия также преимущественно развивается по границам зерен (рис. 2, *b*). Однако глубина прокорродированного слоя в УМЗ-сплаве не превышает  $\sim 100\text{--}150$   $\mu\text{m}$  (рис. 2, *c*). Таким образом, формирование УМЗ-структуры приводит к повышению стойкости сплава ПТЗВ к горячей солевой коррозии.

Обобщая результаты испытаний, отметим, что в УМЗ-сплаве ПТЗВ наблюдаются одновременно повышенная прочность и пластичность. Данный эффект был неоднократно описан для различных УМЗ-материалов, а его физическая модель была предложена в [9,10]. Отметим лишь, что полученные значения предела текучести ( $\sigma_y = 1020\text{--}1050$  МПа) при одновременно высокой пластичности ( $\delta_{\max} = 47.5\text{--}50\%$ ) являются уникально высокими для сплава ПТЗВ, поскольку при использовании других методов формирования УМЗ-структуры в сплаве ПТЗВ наблюдается высокая прочность ( $\sigma_y = 1040\text{--}1205$  МПа) при малой пластичности ( $\delta_{\max} = 7\text{--}13\%$ ) [11,12].

Как отмечалось в [4], склонность титановых сплавов к межкристаллитной коррозии определяется мощностью микрогальванических пар „граница зерна–кристаллическая решетка“. Важно отметить, что мощность возникающих микрогальванических пар „граница зерна–кристаллическая решетка“ зависит не от абсолютной концентрации легирующих элементов в границе зерна, а от разницы концентраций  $\Delta C$  легирующих элементов в границе зерна ( $C_b$ ) и в кристаллической решетке ( $C_v$ ) сплава. В крупнокристаллическом сплаве для границ зерен, обогащенных ванадием, разница концентраций  $\Delta C_{Al}$  и  $\Delta C_V$  составляет  $\sim 5.6$  и  $\sim 12.9$  at.% соответственно.



**Рис. 2.** Фотографии боковой поверхности образцов крупнокристаллического (*a*) и УМЗ (*b, c*) сплава ПТЗВ после испытаний на межкристаллитную горячую солевую коррозию.

Во время РКУП, проходящего при повышенных температурах, наряду с формированием новых границ зерен, осуществляется диффу-

зионное перераспределение атомов легирующих элементов от старых границ к новым границам зерен деформационного происхождения. Алюминий и ванадий, концентрация которых на исходных границах велика, выравнивая концентрацию, диффундируют по границам на сформированные в процессе РКУП чистые границы зерен — в УМЗ-сплаве разница концентрации алюминия и ванадия между кристаллической решеткой и границей зерна составляет  $\Delta C_V \sim 0.35\text{--}0.40 \text{ at.}\%$ , что незначительно превышает величину среднеквадратичного отклонения ( $\sim 0.2 \text{ at.}\%$ ).

Перераспределение легирующих элементов на границах зерен может быть также одной из причин повышения пластичности в УМЗ-сплаве ПТЗВ — уменьшение концентрации легирующих элементов на границах зерен УМЗ-сплава способствует более легкому „прохождению“ решеточными дислокациями границ зерен, уменьшая интенсивность накопления на них дефектов [7,8,13].

Это предположение хорошо согласуется с результатами определения коэффициента Холла–Петча ( $K_{HP}$ ), величина которого существенно зависит от концентрации легирующих элементов на границе зерна. Проведенные исследования показали, что формирование УМЗ-структуры сопровождается заметным уменьшением коэффициента  $K_{HP}$  от  $0.9\text{--}2.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  до  $\sim 0.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , близкой к величине коэффициента Холла–Петча чистого УМЗ-титана [8].

Таким образом, управление структурно-фазовым состоянием границ зерен с использованием метода РКУП позволяет реализовывать в титановых сплавах уникальное сочетание одновременно высокой прочности, пластичности и коррозионной стойкости.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-13-00066).

## Список литературы

- [1] Горынин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении. М.: Машиностроение, 1990. 400 с.
- [2] Sinigaglia D., Taccani G., Vicentini B. // Corrosion Sci. 1998. V. 18. P. 781–796.
- [3] Chevrot Th. Pressure effects on the holt-salt stress-corrosion cracking of titanium alloys. PhD Thesis. Cranfield University. School of Industrial and Manufacturing Science. 1994. 215 p. URL: <https://dspace.lib.cranfield.ac.uk/handle/1826/7745> (дата обращения 29.09.2016).



- [4] Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Нохрин А.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 24. С. 24–32.
- [5] Сегал В.М., Резников В.И., Копылов В.И. и др. Процессы пластического структурообразования металлов. Минск: Наука и техника, 1994. 232 с.
- [6] Segal V.M., Beyerlein I.J., Tome C.N. et al. Fundamentals and Engineering of Severe Plastic Deformation. New York: Nova Science Publishers, 2010. 542 p.
- [7] Чувильдеев В.Н., Копылов В.И., Нохрин А.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 11. С. 1–9.
- [8] Нохрин А.В. // Деформация и разрушение материалов. 2012. № 11. С. 23–31.
- [9] Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Копылов В.И. и др. // Материаловедение. 2010. № 12. С. 2–10.
- [10] Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Копылов В.И. и др. // Материаловедение. 2011. № 1. С. 2–6.
- [11] Раточка И.В., Лыкова О.Н., Найденкин Е.В. // Физика металлов и материаловедение. 2015. Т. 116. № 3. С. 318–324.
- [12] Раточка И.В., Лыкова О.Н., Забудченко О.В., Найденкин Е.В. // Известия вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 6. С. 19–23.
- [13] Нохрин А.В. // Деформация и разрушение материалов. 2012. № 12. С. 19–30.