

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА НА РАСПАД ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ МАЛОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ ТИТАНА

М.А.Скотникова
Санкт-Петербургский
институт машиностроения

Малолегированные α -сплавы титана являются перспективными материалами для отдельных элементов конструкций атомных энергетических установок. Это обусловлено их весьма высокой стойкостью к радиационному распуханию, которая обычно не превышает 0,5%. Согласно представлениям, разработанным А.М.Паршиным [1], механизм подавления вакансионного порообразования и радиационного распухания в них связывается с усилением рекомбинации разноименных дефектов в упругоскаженных областях, возникающих в инкубационном периоде формирования вторичных фаз.

В связи с этим возникает большой интерес к проблеме влияния естественных примесей кислорода и водорода на распад метастабильных титановых фаз в низкотемпературной α -области.

Материалом для исследования служили плоские деформированные заготовки из малолегированного сплава титана Ti-6Al-IV-1Mo с нижней и верхней критическими температурами 830⁰ и 1050⁰С соответственно. Как известно [2, 3], такие сплавы имеют большую склонность к водородному охрупчиванию, чем типичные α -, $\alpha + \beta$ и β -сплавы. Заготовки были получены в результате горячей деформации в $\beta \div (\alpha + \beta)$ -областях (исходное состояние) и далее подвергнуты повторному нагреву длительностью 500 ч при температуре 450⁰ С как в вакуумной и муфельной печах, так и в автоклаве в пароводородной смеси до концентрации содержания водорода 0,039 % (вес.). Структуру полученных заготовок в четырёх состояниях исследовали с помощью методов оптической металлографии и просвечивающей электронной микроскопии в режимах светлопольного и темнопольного изображений с привлечением микродифракционного фазового анализа.

Как показали результаты, в исходном состоянии структура деформированных заготовок по толщине представляла собой сплюснутые и вытянутые в направлении проката макрополосы, внутренне разбитые на колонии пластин α -фазы и разделяющих их межфазных прослоек сложного строения, но в основе своей имеющих кристаллическое строение β -фазы. Проведенный полный фазовый рентгено-структурный анализ исследованных сплавов позволил обнаружить в них α (α'), β и α'' - фазовые составляющие. По степени увеличения легированности фаз β -ста-

* В работе принимала участие В.А.Виравчева

близкими элементами их можно расположить в ряд $\alpha_m, (\alpha'), \alpha''$. β_m . Ширина α -пластин в среднем составляла 2,3 мкм, а толщина межфазных прослоек 0,47 (от 0,29 до 0,74 мкм). Многие из β -прослоек были оконтурованы бахромой переходного контраста, которая может возникать в связи с обогащением границ раздела каким-либо из легирующих элементов.

По результатам микро-рентгено-спектрального анализа, в исходном состоянии имела место сильная концентрационная неоднородность распределения легирующих элементов, как в пределах α - колонии, так и в пределах ее отдельной α -пластины и β -прослойки. Как оказалось, межфазные прослойки ($\beta_{ост}$) содержали повышенное количество не только β -стабилизирующих элементов (например, ванадия 3,9%, молибдена 2,1 %), но и α -стабилизаторов (например, алюминия 5,4 %). Коэффициенты вариации распределения легирующих элементов Al, V, Mo были равны соответственно 0,11; 0,45; 0,8. Таким образом, в исходном состоянии исследованный материал имел повышенную концентрационную неоднородность распределения α - и особенно β -стабилизирующих элементов. Высокое содержание в β -прослойках V, Mo и Al свидетельствовало об их пересыщенности легирующими элементами и о склонности к распаду.

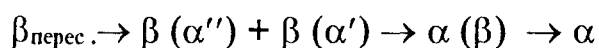
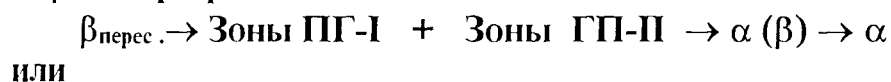
Нагрев такой структуры в вакууме длительностью 500 ч в нижней части α -области при 450°C приводил к распаду остаточной β -фазы, к значительному уменьшению ширины и толщины β -прослоек. Внутри разнолегированных межфазных прослоек толщиной в среднем 0,24 мкм, как отмечалось и в работе [5], в результате полиморфного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, в инкубационном его периоде, наблюдали образование предвыделений α -фазы, то есть микрообъемов, в которых происходили структурные превращения, предшествующие обособлению α -фазовой составляющей в β -матрице. На электронограммах такие предвыделения, когерентно связанные с матрицей, не давали собственных рефлексов, а матрица с такого участка идентифицировалась как фаза с о.ц.к.-решёткой. Как показал рентгено-структурный анализ, после вакуумного отжига ее параметр уменьшался, что свидетельствовало об увеличении степени легирования оставшейся β -фазовой составляющей.

Старение исследованных сплавов в воздушной атмосфере печи длительностью 500 ч при 450°C, напротив, приводило к формированию утолщенных β -прослоек шириной в среднем 0,56 (от 0,44 до 0,75 мкм) сложного "сендвичевого" строения, не имеющих четкого очертания на α/β -границах раздела. Такая структура свидетельствовала об уменьшении степени легирования остаточного β -твердого раствора во время длительного старения при 450°C под влиянием кислорода воздуха.

Одновременное насыщение исследованного сплава кислородом и водородом (до 0,039 %, вес.) происходило во время его старения в автоклаве в пароводородной смеси при температуре 450°C, длительностью

500 ч. Автоклавирование приводило к формированию β -прослоек толщиной в среднем 0,18 мкм двух типов: узких (от 0,11 до 0,15 мкм), монолитных, сильно раздробленных и утолщенных (от 0,25 до 0,31 мкм), оконтурованных нглообразными гидридами с г.ц.к.- решеткой и параметром $a = 4,35\text{\AA}$, залегающими между α - и β -фазами перпендикулярно границе их раздела. Прослойки β -фазы первого типа - непрерывные, но чаще с большим количеством разрывов, порождали одну или несколько малоугловых дислокационных границ, тянувшихся от одной оборванной прослойки до другой, образуя замкнутые участки. Однако, чаще встречались обрывы β -прослоек, не подстроенные дислокационными границами. В таких местах (структурных дефектах) нередко наблюдали экстинкционные изгибные контуры, и разориентировка между частицами α -фазы скачкообразно менялась практически до нуля, в результате чего линия обрыва являлась источником мощных внутренних напряжений дисклинационного типа [4].

На основании проведенных исследований можно предположить следующие механизмы охрупчивания малолегированных титановых сплавов под воздействием кислорода и водорода. Как известно [6-8], процессы распада пересыщенных твердых растворов (старения) начинаются с возникновения в последних флуктуаций состава в результате обогащения микрообластей теми атомами легирующих элементов, которые превалируют во вновь образующейся фазе. Такие процессы обусловлены чисто термодинамическими обстоятельствами. Согласно диаграмме структурно-фазовых превращений в низкотемпературной α -области, разработанной автором совместно с А.М.Паршиным [5], начальную (зонную) стадию распада пересыщенного β -твердого раствора малолегированных сплавов титаном можно охарактеризовать как первую стадию в целом ряде последовательных структурно-химических изменений перед выделением равновесной фазы в результате полиморфного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения по схеме:



Здесь $\beta_{\text{перес.}}$ - исходный пересыщенный β - твердый раствор; $\alpha (\beta)$ - предвыделение α -фазы, то есть промежуточная обычно когерентная с β -матрицей фаза; α - равновесная фаза. Зоны Гинье-Престона ГП-I, $\beta(\alpha'')$ -представляют собой области ближнего порядка типа "расслоения", по составу близкие к α'' -фазе, где атомы β -стабилизирующих легирующих элементов хаотично расположены в решетке матрицы. Зоны ГП-II, $\beta(\alpha')$ отличаются от зон ГП-I тем, что они обогащены α -стабилизирующими элементами, упорядоченно расположенными в матричной решетке, и по составу близки к α' - фазе.

Процесс формирования зон ГП-I, β (α'') может преобладать над процессом образования зон ГП-II, β (α') в высоколегированных β -стабилизирующими элементами сплавах и с понижением температуры, когда распад твердого раствора развивается в условиях высоких внутренних напряжений. Напротив, в малолегированных сплавах титана и при высоких температурах, в условиях значительной подвижности атомов во время распада, напряжения частично снимаются и перераспределяются, а не накапливаются в отдельных участках структуры сплава, как это происходит при низких температурах [6]. В этом случае процесс образования зон ГП-II, β (α') преобладает над процессом формирования зон ГП-I, β (α''). Как было показано на диаграмме структурно-фазовых превращений в малолегированных α -сплавах титана [5], при температуре свыше 800°C зоны ГП-I растворяются.

Влияние естественной примеси кислорода во время старения исследованного сплава в воздушной атмосфере печи при температуре 450°C длительностью 500 ч меняет кинетику распада высоколегированного неомогенного β -твердого раствора. Как было ранее автором показано в работе [3], наибольшие диаметры окта- и тетраэдрических пор в г.п.у.- и о.ц.к.- кристаллических решетках равны соответственно $1,240$ и $0,826\text{\AA}$. Такие пустоты могут принять атомы водорода диаметром $0,820\text{\AA}$, но не смогут вместить атомы примесей кислорода диаметром $1,360\text{\AA}$. Поэтому атомы кислорода вынуждены перераспределиться на межфазные α/β границы и в прилегающие к ним участки α -фазы, повышая их дефектность и усиливая их внутреннюю напряженность. В результате, для снятия напряжений, в приграничные α -участки из β -прослоек перераспределяются небольшие по размеру атомы β -стабилизирующих элементов, что фиксировалось нами на микрофотографиях в виде широких диффузионных зон переходного контраста, оконтуровывающих β -прослойки. Таков, вероятно, механизм "кислородной релаксации" в двухфазных малолегированных сплавах титана. Вообще, образование в интервале температур $400 \div 550^\circ\text{C}$ комплексов "междоузельный атом кислорода - атом замещения" было замечено уже давно [9], на что указывали релаксационные пики внутреннего трения. Причем, чем меньше был диаметр атома замещения, тем более значимым был релаксационный пик от его взаимодействия с атомом кислорода [10].

Таким образом, в результате длительного низкотемпературного старения в воздушной атмосфере, узкие приграничные участки α -фазы оказываются обогащенными β -стабилизирующими элементами и приобретают состав, близкий к α'' -фазе. В соответствии с вышеизложенными рассуждениями оказывается, что естественная примесь кислорода замедляет распад пересыщенного β -твердого раствора в низкотемпературной α -области, а на диаграмме структурно-фазовых превращений [5] сдвигает вправо температурно-временной интервал образования

зон ГП-I, по составу близких к α -фазе. При этом процессы старения сопровождаются высокими внутренними напряжениями и низкими значениями вязкопластических свойств.

Одновременное с кислородом влияние атомов водорода при автоклавировании, напротив, ускоряет распад пересыщенного β -твердого раствора. Это обусловлено тем, что, при содержании водорода свыше предела его растворимости в α -фазе 0,022 % (мас.), усиливается его β -стабилизирующее действие, и он сосредоточивается в о.ц.к.- кристаллической решетке [3]. В таком случае при низкотемпературном старении атомы β -стабилизирующих элементов тоже удерживаются в β -прослойках, а “кислородная релаксация” в приграничных областях α -фазы осуществляется за счет “оттока” из них α -стабилизирующих элементов (например, алюминия), что, в свою очередь, увеличивает параметры г.п.у.- кристаллической решетки и размер ее октаэдрических пор. Алюминий, перераспределяясь в обедненные β -стабилизирующими элементами приграничные участки с о.ц.к.-решеткой, формирует состав, близкий к α -фазе, β (α') с упорядоченным распределением α -стабилизирующих элементов в матричной решетке, что обеспечивает меньшие структурные напряжения. Концентрация легирующих элементов в приграничных областях β -фазы приблизительно равна средней по сплаву величине. Уменьшение в результате распада количества β -фазы повышает в ней концентрацию водорода и способствует гидридообразованию.

Таким образом, в результате длительного низкотемпературного старения в пароводородной смеси узкие приграничные участки β - фазы оказываются обедненными β - и обогащенными α -стабилизирующими элементами и приобретают состав, близкий к α' -фазе, β (α'). 500-часовой распад β -фазы в таких условиях приводит к полному завершению не только зонной стадии формирования β (α''), но и β (α') с образованием когерентных с матрицей предвыделений α'' и α' . Длительный нагрев таких структур в температурном интервале 700 ÷ 800 °С обычно приводит к снятию когерентности, обособлению и слиянию продуктов β -распада, далее - к формированию однофазного гомогенного α -твердого раствора без следов β -фазы [5]. Низкотемпературный же нагрев при 450 °С, даже большой длительности - 500 ч, не приводит к релаксации напряжений. Характерное для этой температурно-временной области охрупчивание следует связывать с возникновением значительных структурных напряжений в результате многостадийного распада β -твердого раствора (от зарождения сегрегатов и появления областей типа зон Гинье-Престона до появления когерентных α' - и α'' -фаз и их обособления) в инкубационном его периоде, вследствие возникновения концентрационного и размерного несоответствия на границе раздела “формирующаяся α -фаза - β -матрица”.

Явление усиления охрупчивания сплавов титана на более ранних стадиях низкотемпературного старения при одновременном влиянии кислорода и водорода замечено уже давно [11]. И как показали результаты данной работы, такое снижение вязко-пластических свойств обусловлено процессами ускоренного распада пересыщенного β -твердого раствора за счет "кислородной релаксации" и, как следствие, - усиления гидридообразования.

В заключение автор выражает благодарность В.И.Сыщикову за предоставленную тему для исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паршин А.М. Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионно-стойких сталей и сплавов. - Челябинск: Металлургия, 1988. - 656 с.
2. Колачёв Б.А., Габидулин Р.М., Пигузов Ю.В. Технология термической обработки цветных металлов и сплавов. - М: Металлургия, 1980. - 280 с.
3. Скотникова М.А., Виравчава В.А., Шкидченко И.В., Снетков В.В. Влияние водорода на структуру и свойства псевдо-альфа-сплава титана // МИТОМ.- 1993.-№2.- С. 11-13.
4. Нестерова Е.В., Рыбин В.В., Обуховский В.В. Особенности пластинчатого строения малолегированных псевдо-альфа-сплавов титана //ФММ. - 1979. - Т.48. Вып.3. - С. 563-574.
5. Паршин Л.М., Скотникова М.А. Формирование и распад твердых растворов α - сплавов титана // Радиационная повреждаемость и работоспособность конструкционных материалов. - Л: Труды СПбГТУ, 1996.
6. Буйнов Н.Н., Захарова Р.Р. Распад металлических пересыщенных твёрдых растворов. - М: Металлургия, 1964. - 52 с.
7. Гинье А. Неоднородные металлические твердые растворы. - М: Иностранная литература, 1962. - 158 с.
8. Келли А., Никольсон Р. Дисперсионное твердение. - М: Металлургия, 1966.
9. Wegielnik S., Chomka W. Wplyw tlenu na tarcie wewnetrzne w tytanie i stopie WT3-1. // zesz. nauk Pgdan, 1976. - №250. - С. 99-107.
10. Колачёв Б.А. Физическое металловедение титана. - М: Металлургия, 1976.
11. Никоноров М.А., Дыкова Г.П. Влияние кислорода и водорода на механические свойства сплавов ВТ1, ОТ4, ВТ15 // МИТОМ. - 1965. - №5. - С. 15-21.