

PACSnumbers: 61.72.Ff, 61.72.Mm, 61.80.Fe, 61.82.Rx, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.40.Vw

## Особенности наноструктурирования титанового сплава Ti–6Al–4V с использованием обратимого легирования водородом

Е. Н. Степанова, Г. П. Грабовецкая\*, И. П. Чернов

*Национальный исследовательский  
Томский политехнический университет,  
просп. Ленина, 30,  
634050 Томск, Россия*

*\*Институт физики прочности и материаловедения  
Сибирского отделения РАН,  
просп. Академический, 2/4,  
634021 Томск, Россия*

Методами електронно-мікроскопічного і рентгеноструктурного аналізу досліджено еволюцію структурно-фазового стану сплаву Ti–6Al–4V в процесі наноструктурування з використанням методу, що поєднує зворотнє легування воднем і гарячу пластичну деформацію. Встановлено, що пластична деформація в двохфазній  $\alpha + \beta$ -області при температурі 1023 К ініціює в сплаві Ti–6Al–4V з вмістом водню 0,2–0,33 мас.% повне перетворення  $\beta \rightarrow \alpha$  і формування наноструктурованого стану з розмірами елементів зеренно-субзеренної структури менше 0,1 мкм. В процесі дегазації водню з сплаву, як шляхом облучення електронами, так і отжига в вакуумі, в сплаві відбувається фазове перетворення  $\alpha \rightarrow \beta$  і ріст зерен до субмікронних розмірів. Обсуджуються можливі причини різниці швидкостей рісту елементів зеренно-субзеренної структури сплаву в умовах дегазації отжигом в вакуумі і шляхом облучення електронним пучком.

Методами електронно-мікроскопічної та рентгеноструктурної аналізу досліджено еволюцію структурно-фазового стану сплаву Ti–6Al–4V в процесі наноструктурування з використанням методу, який поєднує зворотнє легування воднем і гарячу пластичну деформацію. Встановлено, що пластична деформація в двохфазній  $\alpha + \beta$ -області за температури 1023 К ініціює в сплаві Ti–6Al–4V з вмістом водню 0,2–0,33 мас.% повне перетворення  $\beta \rightarrow \alpha$  та формування наноструктурованого стану з розмірами елементів зеренно-субзеренної структури менше 0,1 мкм. В процесі дегазації водню

зі стопу, як шляхом опромінення електронами, так і відпалу в вакуумі, в стопі відбувається фазове перетворення  $\alpha \rightarrow \beta$  та ріст елементів до субмікронних розмірів. Обговорюються можливі причини відмінності швидкостей росту елементів зеренно-субзеренної структури стопу в умовах дегазації відпалом у вакуумі та шляхом опромінення електронним жмутом.

The evolution of the structural and phase states of Ti-6Al-4V alloy in nanostructuring process with the use of the method combining reversible hydrogen alloying and hot plastic deformation are studied by the electron microscopy and x-ray diffraction analysis. Plastic deformation in the  $\alpha + \beta$  two-phase region at 1023 K is found to initiate a complete  $\beta \rightarrow \alpha$  transformation of Ti-6Al-4V alloy (hydrogen concentration is 0.2–0.33 wt.%) and to form a nanostructured state with the grain-subgrain elements size of less than 0.1  $\mu\text{m}$ . Electron-beam exposure as well as vacuum annealing are found to lead to  $\alpha \rightarrow \beta$  phase transformation and grain growth up to submicron sizes (grain size is less than 1  $\mu\text{m}$ ). Possible reasons underlying differences in the rate of grain-subgrain structure elements growth in case of vacuum annealing and electron-beam exposure are discussed.

**Ключевые слова:** титановый сплав, водород, наноструктурированное состояние, дегазация водорода.

*(Получено 18 ноября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что присутствие водорода в титане и его сплавах может снижать или повышать температуру фазовых превращений и даже инициировать новые фазовые и структурные превращения, что оказывает влияние на характер структуры, формирующейся в титановых сплавах при термо-водородной обработке. В связи с этим весьма важным является исследование закономерностей эволюции структуры титановых сплавов в процессе формирования наноструктурированного и субмикроструктурного состояний в титановых сплавах с использованием обратимого легирования водородом и горячего прессования. Поэтому целью данной работы было исследование влияния концентрации водорода, условий горячего прессования и дегазации на эволюцию структурно-фазового состояния в титановом сплаве Ti-6Al-4V в процессе формирования наноструктурированного и субмикроструктурного состояний.

## 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Наноструктурированное состояние в сплаве Ti-6Al-4V получали методом, сочетающим предварительное легирование водородом до концентраций 0,2–0,45 масс.% и горячую пластическую деформа-

цию прессованием на 80% [1]. Наводороживание проводили в высоковакуумной установке типа Сиверста при температуре 873 К. Дегазацию водорода из сплава осуществляли двумя способами: отжигом в вакууме  $10^{-3}$  Па при температуре 873 К в течение 1 часа и облучением электронным пучком в вакууме  $10^{-4}$  Па при температурах 523, 573 и 623 К в течение 1 часа. Энергия электронного пучка составляла 35–40 кэВ, плотность тока — 10–30 мкА/см<sup>2</sup>.

Электронно-микроскопические исследования тонких фольг проводили в просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125К. Для металлографических исследований использовали оптический микроскоп OLYMPUS GX71 и растровый электронный микроскоп Philips SEM515. Размеры структурных элементов измеряли на фотографиях микроструктуры методом секущей. Фазовый состав исследуемых сплавов определяли методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в излучении  $\text{CuK}\alpha$ .

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В исходном состоянии сплав Ti-6Al-4V марки Eli имеет неоднородную структуру, состоящую из однофазных областей  $\alpha$ -фазы размерами 10–40 мкм, окруженных двухфазными областями ( $\alpha + \beta$ ) фаз (рис. 1, а). Объемная доля  $\beta$ -фазы в исследуемом сплаве по данным рентгеноструктурного анализа составляет  $\cong 11\%$ . В однофазных  $\alpha$ -областях наблюдается зеренная структура с размером зерен 3–5 мкм в поперечном сечении и 7–10 мкм в продольном. В двухфазных ( $\alpha + \beta$ )-областях размеры зерен  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз в поперечном сечении изменяются от 1 до 2 мкм, в продольном — от 1 до 5 мкм. На дифрактограмме такой структуры выявляется текстура в направлении [001] с коэффициентом Марча–Долласа 0,79 (рис. 2, кривая 1). Легирование сплава водородом до концентраций 0,2–0,45 масс.%

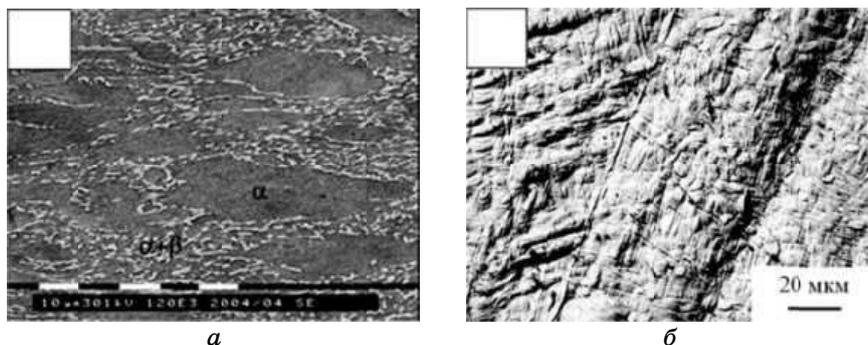
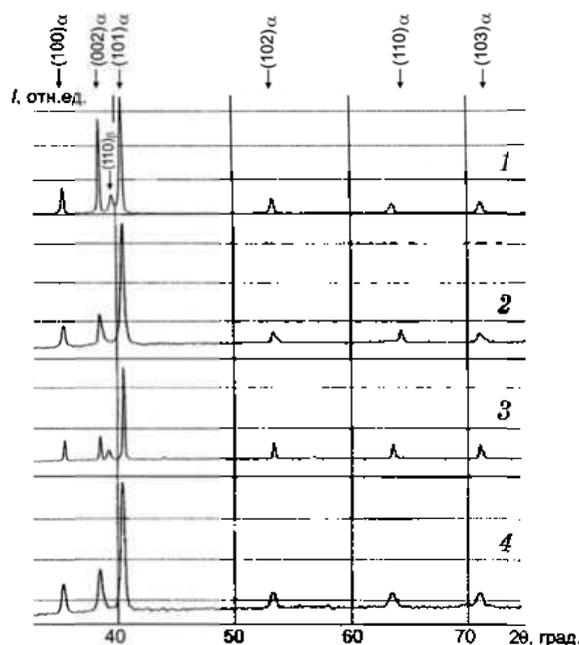


Рис. 1. Микроструктура сплава Ti-6Al-4V: а — исходное состояние, б — состояние после наводороживания и закалки от 1223 К.



**Рис. 2.** Участки дифрактограмм образцов сплава Ti-6Al-4V в различных состояниях: 1 — мелкозернистое состояние с концентрацией водорода 0,008 масс.%; 2 — состояние после легирования водородом до 0,33 масс.% и закалки в воду от 1223 К; 3 — состояние после легирования водородом до 0,33 масс.%, закалки в воду от 1223 К и последующей выдержки при температуре 1023 К; 4 — состояние после легирования водородом до 0,33 масс.%, закалки в воду от 1223 К, выдержки при температуре 1023 К, прессования при  $T = 1023$  К на 80% и закалки в воду от 1023 К.

практически не изменяет структуру сплава. Зависимость структуры сплава от концентрации водорода проявляется после закалки образцов в воду от температуры 1223 К. Так, при концентрациях водорода в сплаве 0,2–0,33 масс.% и последующей закалки в воду от 1223 К в сплавах Ti-6Al-4V-(0,2–0,33)H наблюдаются зерна размерами 50–150 мкм, имеющие в объеме типичную для мартенсита структуру: пакеты пластин толщиной от 0,1 до 1 мкм (рис. 1, б). На дифрактограммах такой структуры (рис. 2, кривая 2) обнаруживаются рефлексы только  $\alpha$ -фазы с гексагональной решеткой и параметрами  $a$  и  $c$ , существенно большими соответствующих параметров решетки исходного состояния (табл.).

После нагрева сплава Ti-6Al-4V-(0,2–0,33)H и изотермической выдержки при температуре деформации ( $T_d = 1023$  К, 7 мин) на его дифрактограмме появляется рефлекс, соответствующий  $\beta$ -фазе (рис. 2, кривая 3), что свидетельствует об  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении в процессе указанной термической обработки.

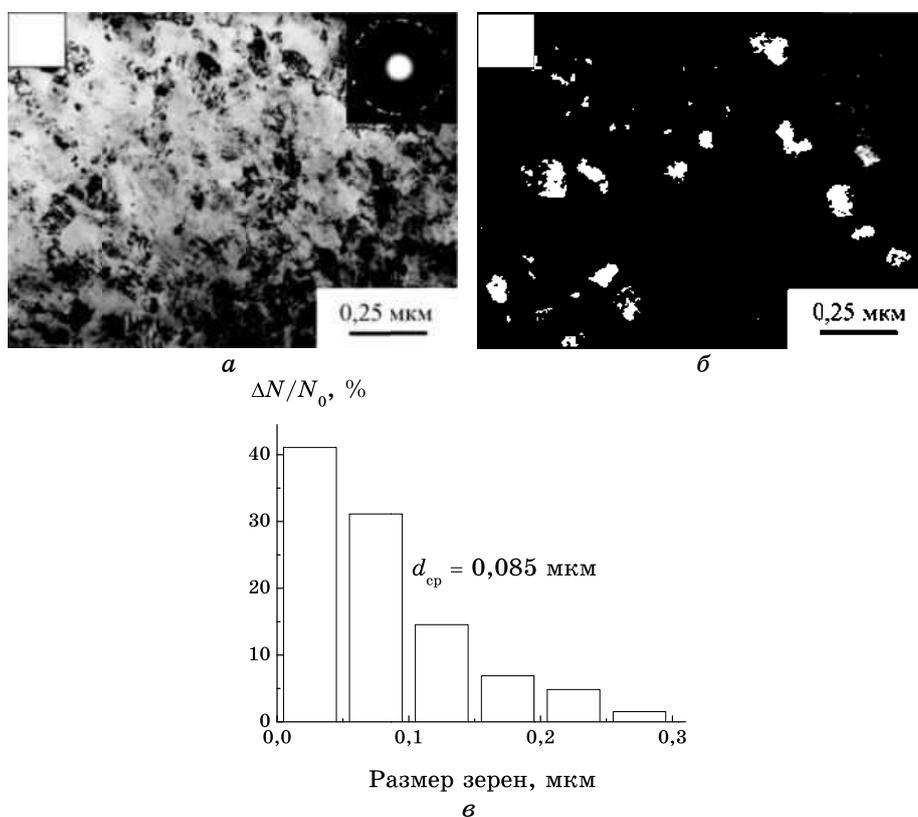
ТАБЛИЦА. Фазовый состав и параметры решеток фаз в титановом сплаве Ti-6Al-4V.

Состояние	Объемная доля $\alpha$ -фазы $\pm 1, \%$	Объемная доля $\beta$ -фазы $\pm 1, \%$	Параметры решеток фаз		
			$a_\alpha$ $\pm 0,0001,$ нм	$c_\alpha$ $\pm 0,0001,$ нм	$a_\beta$ $\pm 0,0001,$ нм
Исходное мелкозернистое состояние с концентрацией водорода 0,008 масс.%	89	11	0,2921	0,4665	0,3208
После легирования водородом до концентрации 0,33 масс.% и закалки в воду от 1223 К	100	0	0,2937	0,4675	
После легирования водородом до концентрации 0,33 масс.%, закалки в воду от 1223 К и последующей выдержки при 1023 К	90	10	0,2924	0,4670	0,3243
После легирования водородом до концентрации 0,33 масс.%, закалки в воду от 1223 К, выдержки при 1023 К, прессования при $T = 1023$ К на 80% и закалки в воду от 1023 К	100	0	0,2925	0,4672	
После отжига в вакууме до концентрации 0,005 масс.% H при 873 К, 1 ч.	93	7	0,2920	0,4664	0,3210
После облучения электронами при температурах 523, 573 и 623 К	97	3	0,2928	0,4668	0,3215

Параметр решетки выделившейся  $\beta$ -фазы вследствие легирования водородом существенно больше, чем в исходном состоянии (табл.). Выделение  $\beta$ -фазы сопровождается уменьшением параметров решетки  $\alpha$ -фазы, однако они остаются больше соответствующих значений для исходного состояния. Такое изменение параметров

решетки  $\alpha$ -фазы может быть связано с перераспределением атомов примесей, в том числе и водорода, между фазами [2]. Объемная доля  $\beta$ -фазы составляет  $\cong 10\%$ .

Типичное электронно-микроскопическое изображение структуры сплавов Ti-6Al-4V-(0,2-0,33)H после деформации прессованием на 80% при температуре 1023 К и последующей закалки в воду представлено на рис. 3. На светлопольном снимке (рис. 3, а) сложный деформационный контраст не позволяет выявить особенности микроструктуры. На темнопольном снимке (рис. 3, б) видны отдельные зерна и субзерна. Распределение элементов зеренно-субзеренной структуры по размерам в полученной структуре подчиняется нормально-логарифмическому закону (рис. 3, в). При этом основная масса элементов зеренно-субзеренной структуры имеет размер менее 0,1 мкм, а средний размер составляет 0,085 мкм. На



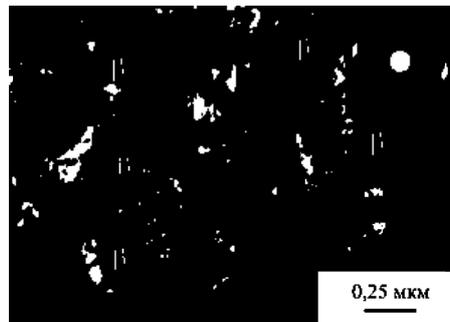
**Рис. 3.** Электронно-микроскопическое изображение структуры (а, б) и гистограмма распределения зерен по размерам (в) сплава Ti-6Al-4V-(0,2-0,33)H после деформации прессованием при  $T = 1023$  К на 80%: а — светлопольное изображение; б — темнопольное изображение.

электронограммах (рис. 3, а), снятых с площади  $1,2 \text{ мкм}^2$ , наблюдаются почти сплошные дифракционные кольца, образованные рефлексами от отдельных кристаллитов. При этом все рефлексы имеют азимутальное размытие. Такой вид электронограмм характерен для неравновесных нанокристаллических материалов, имеющих большие разориентировки между элементами структуры и внутренние поля упругих напряжений [3].

Рентгеноструктурные исследования показали, что в процессе горячего прессования (рис. 2, кривая 4) происходит  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение, в результате которого объемная доля  $\beta$ -фазы уменьшается с 10 до 1%. В процессе фазового превращения  $\beta \rightarrow \alpha$  происходит перестройка решетки ОЦК в ГПУ. Согласно данным, приведенным в работе [4], подобная перестройка решетки в титане и его сплавах вызывает фазовый наклеп и сопровождается сдвиговой деформацией, величина которой достигает 0,2–0,3. Следовательно, фазовое превращение  $\beta \rightarrow \alpha$ , происходящее при горячей деформации, вносит дополнительный вклад в измельчение структуры.

Иная, по сравнению со сплавами Ti-6Al-4V-(0,2–0,33)H, структура формируется в сплавах Ti-6Al-4V-H с содержанием водорода 0,4 масс.% и более. После наводороживающего отжига и закалки от 1223 К в этих сплавах наблюдается неоднородная структура. В структуре наряду с зернами, имеющими типичную мартенситную структуру, имеются зерна  $\beta$ -фазы, размер и количество которых зависят от концентрации водорода в сплаве. Неоднородность структуры сохраняется и после горячего прессования (рис. 4).

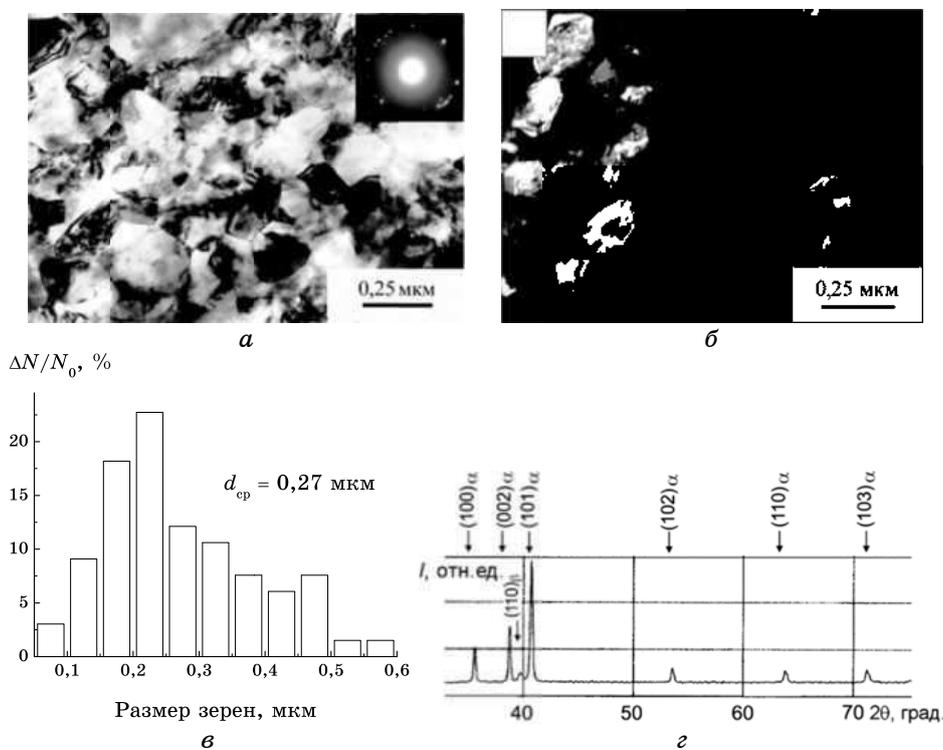
При исследовании условий дегазации на структурно-фазовое состояние наноструктурированного сплава было установлено, что дегазация путем нагрева в вакууме приводит к увеличению размера зерен до субмикронного размера. Большинство элементов зеренной структуры имеет размеры 0,15–0,25 мкм, а их средний размер со-



**Рис. 4.** Электронно-микроскопическое изображение структуры сплава Ti-6Al-4V-0,45H после горячего прессования на 80% при  $T = 1023 \text{ К}$  ( $\beta$ -зерна  $\beta$ -фазы).

ставляет 0,27 мкм (рис. 5, в).

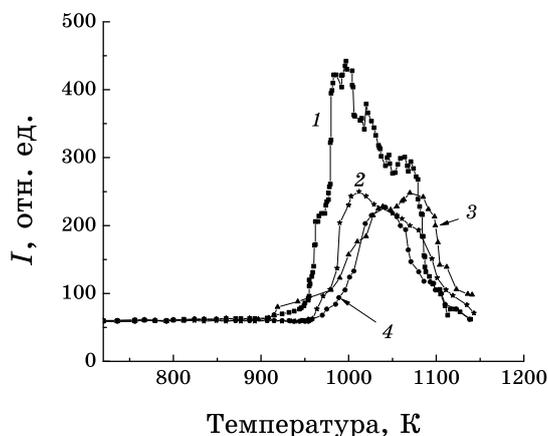
На электронограммах структуры сплава Ti-6Al-4V-0,005H присутствует значительное количество рефлексов, равномерно расположенных по окружности (рис. 5, а). В то же время у рефлексов практически отсутствует азимутальное размытие, что свидетельствует о снижении внутренних упругих напряжений. На границах элементов зеренно-субзеренной структуры присутствует полосчатый контраст, характерный для равновесного состояния границ зерен. Рентгеноструктурные исследования показали, что в процессе дегазации изменяется не только размер зерен сплава, но и фазовый состав. В процессе дегазации водорода из сплава Ti-6Al-4V-0,33H при температуре 873 К происходит превращение  $\alpha \rightarrow \beta$ , о чем свидетельствует появление пиков  $\beta$ -фазы на дифрактограмме сплава Ti-6Al-4V-0,005H (рис. 5, з). Вид дифрактограммы этого сплава является типичным для двухфазного сплава Ti-6Al-4V, а параметры



**Рис. 5.** Электронно-микроскопическое изображение субмикроструктурной структуры (а, б), гистограмма распределения зерен по размерам (в) и участок дифрактограммы (з) сплава Ti-6Al-4V-0,33H после отжига в вакууме при температуре 873 К, 1 час (сплав Ti-6Al-4V-0,005H): а — светлопольное изображение, б — темнопольное изображение.

решеток  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз близки соответствующим параметрам решеток фаз исходного сплава (табл.). Объемная доля  $\beta$ -фазы в полученной субмикроструктурной структуре составляет 10%. Использование для дегазации водорода из сплавов Ti-6Al-4V-(0,2-0,33)H отжига образцов в вакууме при температуре 873 К в течение 1 часа приводит к снижению концентрации водорода в сплаве до  $\approx 0,005$  масс.%, что соответствует техническим стандартам для исследуемого сплава.

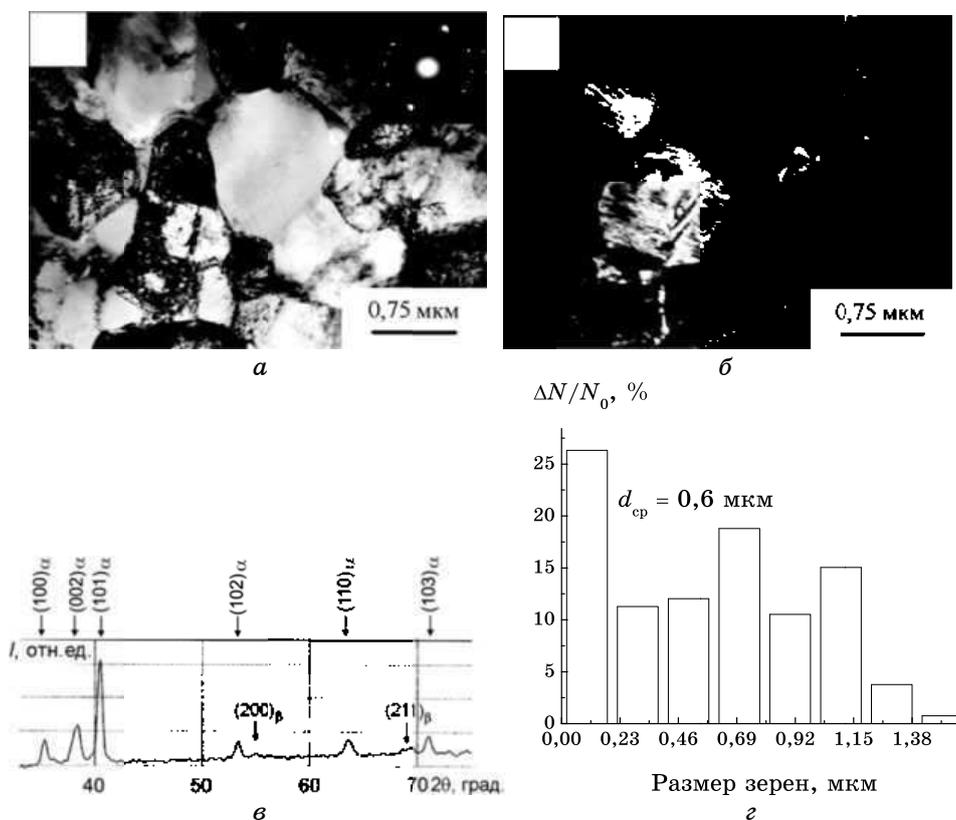
Снижение концентрации водорода в сплаве наблюдали и при дегазации водорода путем облучения пучком электронов в диапазоне температур 523–653 К. Остаточную концентрацию водорода в облученных образцах определяли по площади под кривой зависимости интенсивности выхода водорода от температуры последующего после облучения отжига. На рисунке 6 представлены температурные спектры выделения остаточного водорода из образцов сплава Ti-6Al-4V-0,24H после облучения его пучком электронов по указанным выше режимам. Видно, что все температурные спектры выделения водорода из образцов сплава Ti-6Al-4V-0,24H имеют вид кривых с максимумом, различающихся площадью под кривой. Кривая 1 на рис. 6 соответствует исходному (не облученному) образцу. Остаточная концентрация водорода в образце, облученном при температуре 523 К, рассчитанная по площади под кривой 2 (рис. 6), составляет 0,17 масс.%. Повышение температуры облучения до 573 К приводит к уменьшению остаточного содержания водорода до  $\approx 0,13$  масс.% (рис. 6, кривая 3). Наибольшей дегазации материала удастся добиться при облучении электронным пучком



**Рис. 6.** Температурные спектры выделения водорода из образцов сплавов Ti-6Al-4V-0,24H до и после облучения электронами с энергией 40 кэВ и разными плотностями тока в течение 1 часа: 1) исходный образец; 2)  $J = 10$  мкА/см<sup>2</sup>, 3)  $J = 15$  мкА/см<sup>2</sup>, 4)  $J = 20$  мкА/см<sup>2</sup>.

при плотности тока пучка  $20 \text{ мкА/см}^2$  (рис. 6, кривая 4), но и в этом случае концентрация водорода в сплаве остается достаточно высокой  $\cong 0,1 \text{ масс.}\%$ .

Электронно-микроскопические исследования показали, что в результате облучения пучком электронов при температуре  $523 \text{ К}$  в сплаве  $\text{Ti-6Al-4V-0,24H}$  формируется субмикроструктурная зеренно-субзеренная структура со средним размером зерен  $0,17 \text{ мкм}$ . Повышение плотности тока и температуры разогрева образца при облучении с  $523$  до  $653 \text{ К}$  приводит к увеличению среднего размера зерен до  $0,6 \text{ мкм}$  (рис. 7). Рентгеноструктурные исследования показали, что в процессе облучения, так же как и при отжиге, происходит превращение  $\alpha \rightarrow \beta$  (рис. 7, з). Объемная доля выделившейся  $\beta$ -фазы составляет  $3\%$ , а параметры решеток  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз умень-



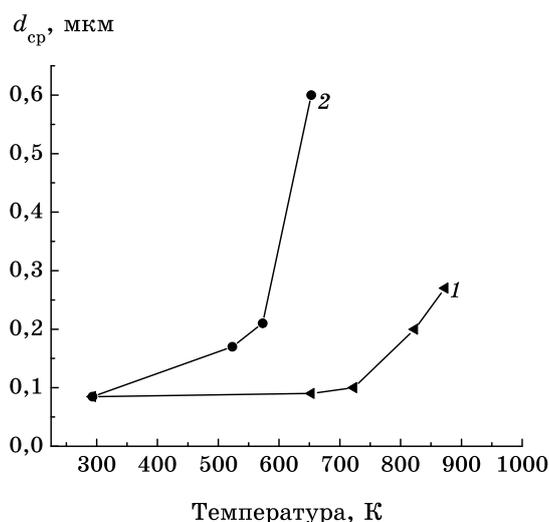
**Рис. 7.** Электронно-микроскопическое изображение структуры (а, б), гистограмма распределения зерен по размерам (в) и участок дифрактограммы сплава  $\text{Ti-6Al-4V-0,24H}$  после облучения при температуре  $653 \text{ К}$ , 1 час (сплав  $\text{Ti-6Al-4V-0,1H}$ ): а — светлопольное изображение, б — темнопольное изображение.

шаются, но все же остаются больше соответствующих параметров сплава в исходном состоянии (табл.).

Анализ температурных зависимостей изменения среднего размера зерен в условиях дегазации отжигом в вакууме и в условиях дегазации облучением электронным пучком показал, что при облучении электронным пучком начало интенсивного роста зерен и его скорость существенно выше, чем при отжиге в вакууме (рис. 8). Так, облучение электронами при температуре 653 К приводит к росту среднего размера зерен при облучении до 0,6 мкм. В то время как вакуумный отжиг при этой температуре существенно не изменяет размера зерна.

Известно, что собирательная рекристаллизация контролируется зернограничной диффузией элементов, входящих в состав материала [5]. Поэтому, можно предполагать, что облучение электронами активизирует диффузию не только водорода, но также и других элементов, входящих в состав исследуемого сплава. Это предположение подтверждают результаты сравнительной оценки энергии активации рекристаллизации наноструктурированного и субмикрорекристаллического состояний исследуемого сплава в условиях отжига и в условиях облучения электронным пучком.

Зависимость скорости роста зерен от температуры, выраженная через изменение среднего размера зерен, в случае собирательной рекристаллизации описывается уравнением



**Рис. 8.** Температурные зависимости изменения среднего размера зерен: 1 — наноструктурированный сплав Ti-6Al-4V-0,33H в условиях дегазации отжигом в вакууме; 2 — наноструктурированный сплав Ti-6Al-4V-0,24H в условиях дегазации облучением электронным пучком.

$$d^2 - d_0^2 = B\tau \exp\left(-\frac{Q_G}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $d_0$  и  $d$  — размер зерна в начальный момент отжига ( $\tau = 0$ ) и спустя время  $\tau$ ;  $B$  — константа, зависящая от характеристик материала;  $Q_G$  — энергия активации собирательной рекристаллизации;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура отжига.

Отсюда, по изменению среднего размера зерен за определенный период времени при изменении температуры отжига можно рассчитать  $Q_G$ . Рассчитанное по изменению среднего размера зерен  $d$  субмикроструктурной структуры сплава Ti-6Al-4V после часовых отжигов при температурах 873, 923 и 973 К значение энергии активации собирательной рекристаллизации  $Q_G$  равно  $85 \pm 10$  кДж/моль, что близко к значению энергии активации зернограничной диффузии  $Q_b$  в крупнозернистом титане (97 кДж/моль [7]). Рассчитанное значение энергии активации собирательной рекристаллизации нанокристаллического сплава Ti-6Al-4V-0,24H в условиях дегазации водорода отжигом в вакууме при температурах 873 К и 923 К ( $Q_G = 96 \pm 10$  кДж/моль) также близко к значениям  $Q_b$  в крупнозернистом титане. В то же время, найденное по формуле (1) значение энергии активации собирательной рекристаллизации  $Q_G$  исследуемого сплава Ti-6Al-4V-0,24H в условиях дегазации водорода облучением электронами составило  $52 \pm 10$  кДж/моль, что существенно ниже значений  $Q_G$  для титана и сплава Ti-6Al-4V при отжиге и значения  $Q_b$  в крупнозернистом титане.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование метода, сочетающего легирование водородом, горячую деформацию прессованием и последующую дегазацию отжигом в вакууме при температуре 873 К позволяет сформировать в титановом сплаве Ti-6Al-4V лишь субмикроструктурную структуру с концентрацией водорода, соответствующей техническим стандартам для данного сплава. Дегазация сплава в наноструктурированном состоянии посредством облучения электронами позволяет снизить температуру активного выхода водорода на 200–350 К по сравнению с температурой дегазации водорода отжигом в вакууме. Однако за время, сравнимое со временем полной дегазации сплава отжигом в вакууме, полностью удалить водород из сплава посредством облучения электронным пучком не удается. Кроме того, в условиях облучения электронами активизируется диффузия не только водорода, но и других элементов, входящих в состав сплава, что приводит к снижению температуры рекристаллизации наноструктурированного состояния и более быстрому росту зерен по сравнению с отжигом в вакууме.

**ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА**

1. Г. П. Грабовецкая, Е. Н. Мельникова, Ю. Р. Колобов, И. П. Чернов, Е. В. Найденкин, Н. Н. Никитенков, И. П. Мишин, *Известия высших учебных заведений. Физика*, **49**, № 4: 86 (2006).
2. А. А. Ильин, Ю. В. Михайлов, В. К. Носов и др., *ФХММ*, № 1: 112 (1987).
3. Р. З. Валиев, И. В. Александров, *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией* (Москва: Логос: 2000).
4. Б. А. Билби, И. В. Христиан, *Успехи физических наук*, **LXX**, вып. 3: 30 (1960).
5. С. С. Горелик, *Рекристаллизация металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1967).
6. Г. Дж. Фрост, М. Ф. Эшби, *Карты механизмов деформации* (Челябинск: Металлургия: 1989).