

О ВОЗМОЖНОСТИ ОДНОВРЕМЕННОГО ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ В НАНО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

Чувильдеев В.Н., Мелехин Н.В., Нохрин А.В., Лопатин Ю.Г., Козлова Н.А., Пискунов А.В., Степанов С.П., Чегуров М.К., Болдин М.С.

Научно-исследовательский физико-технический институт Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия (603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23), nokhrin@nifti.unn.ru

В работе описаны результаты исследований структуры, физико-механических свойств и коррозионной стойкости нано- и микрокристаллического (НМК) титанового сплава ПТЗВ системы Ti-Al-V. Установлено, что управление структурой титанового сплава путем равноканального углового прессования позволяет одновременно в 2 раза повысить и прочность сплава, и до 4 раз его стойкость к межкристаллитной горячесолевой коррозии (в сравнении с аналогичными показателями того же сплава, обработанного по стандартной технологии). Показано, что повышение прочности обеспечивается за счет измельчения зеренной структуры, а повышение коррозионной стойкости связано с диффузионным перераспределением коррозионно-активных примесей на границах зерен. Таким образом, равноканальное угловое прессование представляет собой перспективный инструмент обработки титановых сплавов, эксплуатирующихся в составе конструкций в агрессивных средах.

Ключевые слова: титановые сплавы, нано- и микрокристаллические (НМК) металлы, равноканально-угловое прессование (РКУП), коррозионная стойкость.

ON THE POSSIBILITY OF A SIMULTANEOUS INCREASE STRENGTH AND CORROSION RESISTANCE OF THE NANO- AND MICROCRYSTALLINE TITANIUM ALLOYS

Chuvildeev V.N., Melyokhin N.V., Nokhrin A.V., Lopatin J.G., Kozlova N.A., Piskunov A.V., , Stepanov S.P., Chegurov M.K., Boldin M.S.

Physico-Technical Research Institute of Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Russia (23, pr. Gagarina, 603950, Nizhni Novgorod) nokhrin@nifti.unn.ru

The article presents the results of research on the structure, physical and mechanical properties and corrosion resistance of sub-microcrystalline titanium alloy PT3V (TiAlV). Titanium alloy structure control by equal channel angular extrusion makes possible to increase up the alloy strength twice and its hot salt intercrystalline corrosion resistance to four times (in comparison with the indicators of the same alloy after standart processing). Strength increase becomes possible due to grain refinement. Corrosion resistance rise is connected with diffusion redistribution of corrosion active impurities on grain boundaries. Therefore, equal channel angular pressing is a promising method for processing titanium alloys for use in aggressive environments.

Keywords: titanium alloys, sub-microcrystalline (SMC) metals, equal channel angular pressing (ECAP), corrosion resistance.

Введение

В настоящее время титановые сплавы системы Ti-Al-V используются в качестве конструкционных материалов для создания теплообменного оборудования современных судовых ядерных энергетических установок (ЯЭУ) ледоколов и плавучих АЭС [1]. К таким материалам предъявляются высокие требования по прочности и коррозионной стойкости.

Для повышения уровня прочностных характеристик титановых сплавов в настоящее время наиболее широко используются технологии, основанные на оптимизации их состава и режимов термической обработки [6]. Одним из перспективных путей повышения физико-

механических свойств и эксплуатационных характеристик титановых сплавов является формирование в них нано- и микрокристаллической (НМК) структуры за счет использования различных методов интенсивного пластического деформирования, и в том числе технологии равноканального углового прессования (РКУП) [5; 12].

Как известно, в НМК-РКУП материалах наблюдается ряд эффектов, открывающих новые возможности по оптимизации геометрии и изготовлению изделий сложной формы, среди которых следует отметить эффект низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичности [11], а также эффект одновременного повышения прочности и пластичности при комнатной температуре [7].

Традиционно предполагается, что повышение прочности металлов и сплавов за счет увеличения дефектности структуры приводит к снижению коррозионной стойкости материала. Это связано с тем, что, в соответствии с [3], граница зерна, обладающая особой структурой и являющаяся областью сегрегации примесей, в коррозионно-активной среде образует с кристаллической решеткой сплава микрогальваническую пару.

При заданной интегральной концентрации зернограницных примесей и их равномерном распределении по границам локальная концентрация примеси на границе зерна в крупнозернистом материале (с размером зерна d_1) может быть в 2 раза выше (d_1/d_2), чем в мелкозернистом материале (с размером зерна d_2). В этом случае, при соответствующем измельчении зерен, можно добиться снижения концентрации примесей на границах зерен. Для достижения этого обязательным условием является диффузионное перераспределение примесей в процессе деформации.

Целью работы является получение и исследование НМК титановых сплавов Ti-Al-V с одновременно повышенными характеристиками прочности и коррозионной стойкости путем использования метода равноканального углового прессования.

В качестве объекта исследования выступал промышленный титановый деформируемый сплав ПТЗВ состава Ti-4.73вес.%Al-1.88вес.%V. Формирование НМК-структуры в сплаве проводилось методом РКУП [5; 12] в инструменте с углом пересечения рабочего и выходного каналов $\pi/2$, режимом РКУП «Вс» [12], скорости деформирования 0,4 мм/с и температуры деформации 450 °С. Число циклов прессования $N=1-4$.

Исследования структуры сплавов проводились с использованием оптического микроскопа Leica IMDRM и растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490 с рентгеновским микроанализатором INCA 350. Для исследования механических свойств использовалась методика релаксационных испытаний, позволяющая определять величину предела макроупругости σ_0 и физического предела текучести σ_T [8]. Для проведения измерений использовались прямоугольные образцы сечением 3×3 мм и высотой 6 мм.

Точность измерения σ_0 и σ_T составляла ± 20 МПа. Микротвердость сплава измерялась с помощью твердомера Duramin Struers-5. Точность измерения микротвердости ± 50 МПа.

Коррозионные испытания проводились в смеси кристаллических солей NaCl и KBr, взятых в соотношении 300:1, в среде атмосферного воздуха (сообщение с воздушной атмосферой через практически неуплотненную крышку испытательного сосуда) при температуре 250 °С. Продолжительность испытаний составляла 500 часов. Степень коррозионного повреждения оценивалась в соответствии с требованиями ГОСТ 9.908-85.

В исходном состоянии (до РКУП) структура сплава ПТЗВ характеризуется однородным распределением зерен по размерам. Средний размер зерна $d=25-30$ μm . Средняя величина предела макроупругости σ_0 и предела текучести σ_T составляет 450 МПа и 600 МПа, соответственно. Микротвердость сплава составляет $Hv=1.9-2.0$ GPa.

Средний размер зерна в сплаве ПТЗВ после $N=3$ циклов РКУП составляет 0.5 μm и при дальнейшем увеличении числа циклов РКУП не изменяется [12].

Зависимость предела макроупругости и предела текучести от числа циклов РКУП имеет монотонный характер – при увеличении числа циклов РКУП до $N=4$ наблюдается повышение предела макроупругости и предела текучести до $\sigma_0=750$ МПа и $\sigma_T=1100$ МПа, соответственно (рис. 1). Твердость НМК-сплава ПТЗВ после $N=4$ циклов РКУП составляет $Hv=3.5-3.6$ GPa.

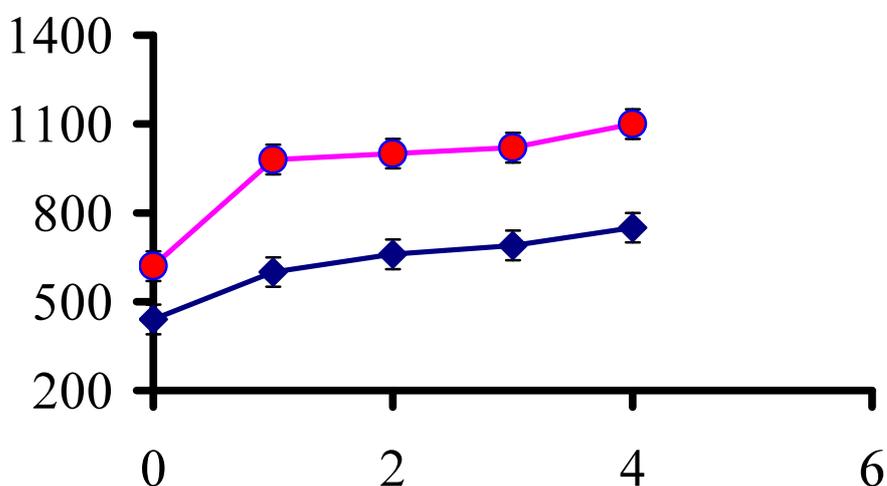


Рис. 1. Зависимость предела макроупругости и предела текучести титанового сплава ПТЗВ от числа циклов РКУ-прессования.

На рис. 2 представлены зависимости предела макроупругости и предела текучести НМК-сплава ПТЗВ ($N=4$) от температуры 30-минутного отжига ($T_{отж}$). Из рисунка видно, что зависимости $\sigma_0(T_{отж})$ и $\sigma_T(T_{отж})$ имеют двухстадийный характер – незначительное повышение

прочности на первой стадии отжига ($T_{отж} \leq 450-500^\circ\text{C}$) и разупрочнение НМК-сплава на второй стадии.

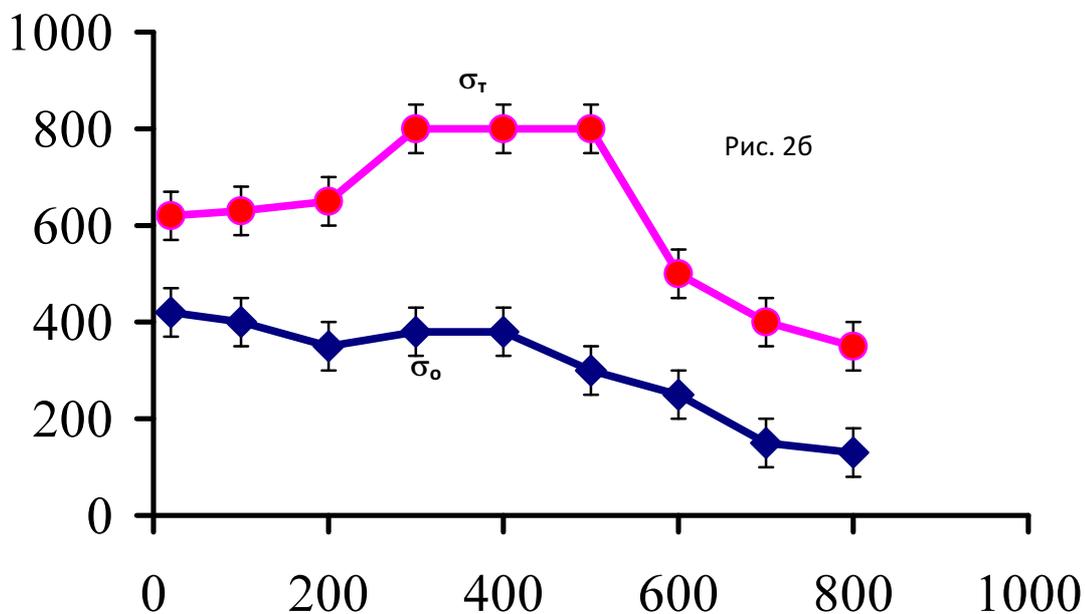
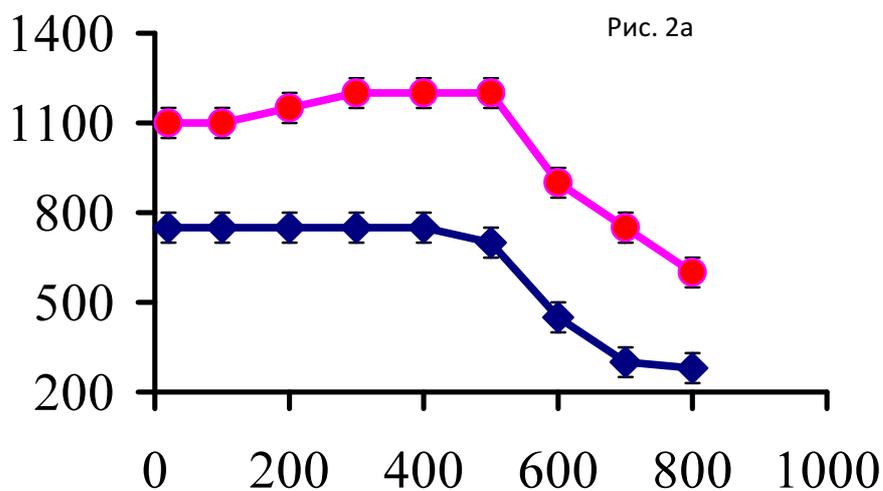


Рис. 2. Зависимость предела макроупругости и предела текучести НМК-сплава ПТЗВ от температуры 30-минутного изотермического отжига (рис. 2а), а также зависимость предела макроупругости и предела текучести крупнокристаллического титанового сплава от температуры 30-минутного изотермического отжига (рис. 2б).

Следует отметить, что температура начала разупрочнения НМК титанового сплава ПТЗВ соответствует температуре разупрочнения крупнокристаллического сплава, полученного с использованием традиционного метода термомеханической обработки.

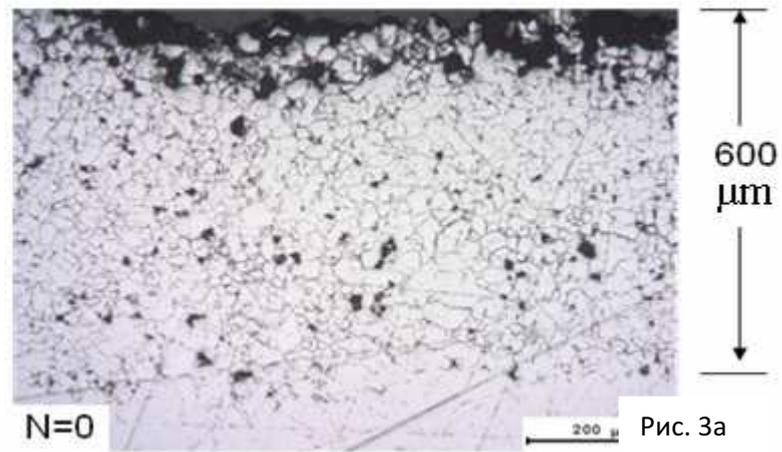


Рис. 3а

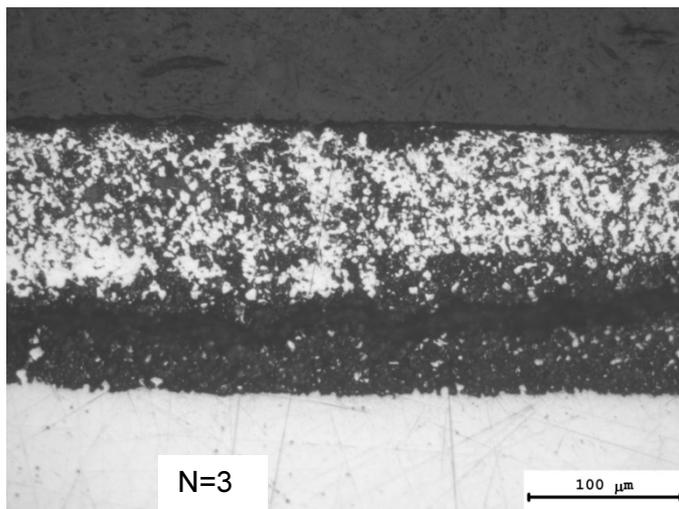


Рис. 3б

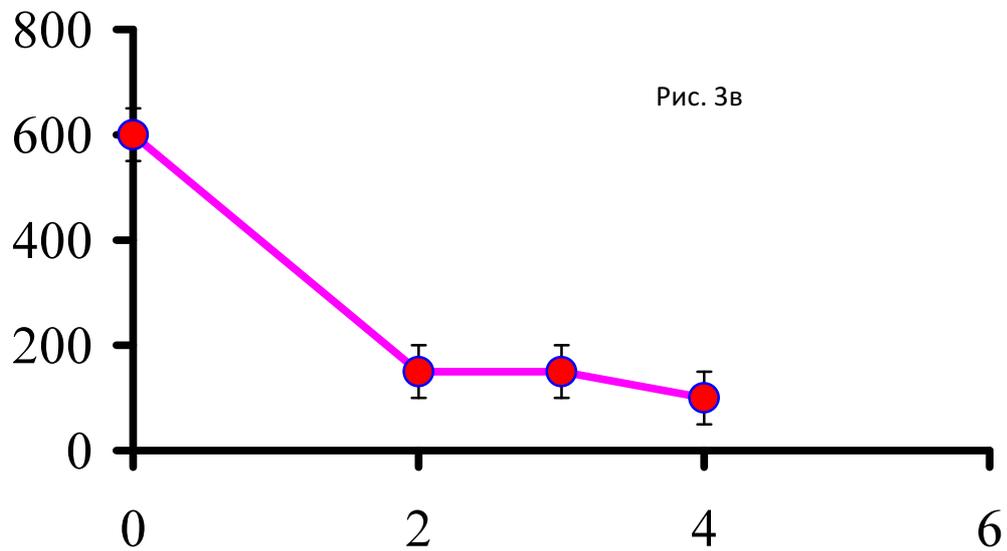


Рис. 3в

Рис. 3. Микрофотографии поверхности титанового сплава ПТЗВ в исходном состоянии N=0 (рис. 3а), после трех циклов РКУП N=3 (рис. 3б), а также зависимость глубины межкристаллитной коррозии от числа циклов РКУП (рис. 3в).

Исследования структуры показали, что при температуре отжига 450-500 °С в НМК-сплаве начинает протекать процесс собирательной рекристаллизации, приводящий к увеличению размера зерна. Средний размер зерна НМК-сплава ПТЗВ после отжига при температуре 700 °С составляет 10-15 μm.

Измерение предела макроупругости и предела текучести в материале, имеющем разный размер зерен, позволяет определить значение коэффициента Холла-Петча $K (\sigma_T = \sigma_0 + Kd^{1/2})$ в крупнокристаллическом и НМК-сплаве. В исходном материале $K=1.5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, в НМК-сплаве после N=4 циклов РКУ-прессования – $0.35 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, а в рекристаллизованном сплаве после отжига 800 °С – $K=0.70 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Испытание на горячую солевую коррозию сплава ПТЗВ в исходном состоянии показывает, что глубина пораженного коррозией слоя после 500 ч испытаний при $T=250 \text{ °С}$ составляет $L_{\text{кор}}=600 \text{ μm}$ (рис. 3а). Коррозия имеет межкристаллитный характер.

Аналогичные испытания НМК-сплава ПТЗВ показывают, что характер процесса коррозии не изменяется. Однако глубина прокорродировавшего слоя в НМК сплаве не превышает $L_{\text{кор}} \sim 100 \pm 50 \text{ μm}$ (рис. 3б, в). Однозначно можно утверждать, что измельчение зерна привело к заметному снижению интенсивности коррозионного процесса.

Перейдем к качественному объяснению полученных результатов.

Повышенная прочность НМК-сплава может быть обусловлена заметным снижением размера зерна при РКУП [5; 12]. Однако величина наблюдаемого повышения прочности не может быть вычислена с помощью соотношения Холла-Петча при постоянном значении коэффициента зернограничного упрочнения K . Как было отмечено выше, значение K в исходном сплаве отличается от величины K в НМК-сплаве (что наблюдается достаточно часто [9; 12]).

Для дальнейшего анализа важно подчеркнуть, что величина K в НМК-сплаве ($0.35 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) близка к величине $K=0.16-0.23 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ наблюдаемой в чистом НМК-титане [10].

Как известно, величина K характеризует уровень сопротивления границ зерен «прохождению» через них решеточных дислокаций и существенно зависит от чистоты границ зерен. В чистых металлах величина K редко превышает $0.5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [9], но в случае образования упрочняющих границы сегрегаций величина K заметно повышается. В рамках таких представлений высокое значение K в изучаемом сплаве в исходном состоянии может быть следствием высокой концентрации атомов алюминия на границах зерен [2]. Это может привести к «упрочнению» границы, но одновременно присутствие сегрегаций алюминия на границах зерен существенно снижает коррозионную стойкость титана [6].

При этом концентрация атомов алюминия на границах, в силу заметного (на 1.5-2 порядка) увеличения общей площади границ, становится ниже (в пределе – на 3-4 порядка).

Такое перераспределение может быть причиной снижения «прочности границ», выражающегося в уменьшении коэффициента Холла-Петча. Однако, в силу более высокой чистоты таких границ, разность электродных потенциалов границ и тела зерна должна снизиться, и, следовательно, должно заметно вырасти их сопротивление коррозии. Это и является причиной повышения коррозионной стойкости НМК-сплава.

Исследование выполнено в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (Государственное соглашение № 14.А18.21.2108 по обобщенной теме «Современные методы исследования микроструктуры и механических свойств перспективных материалов») на оборудовании Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».

Список литературы

1. Аден В.Г. [и др.] : сб. тезисов докладов Седьмой Российской конференции по реакторному материаловедению. – Дмитровград : НИИАР, 2003. – С. 35.
2. Коллинз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов. – М. : Metallurgia, 1958. – 224 с.
3. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов. – М. : Metallurgia, 1969. – 448 с.
4. Сафиуллин Р.В. // Письма о материалах. – 2012. – № 1. – С. 32-39.
5. Сегал В.М. [и др.] Процессы пластического структурообразования металлов. – Минск : Наука и техника, 1994. – 32 с.
6. Чеулин Б.Б. [и др.] Титановые сплавы в машиностроении. – Л. : Машиностроение, 1977. – 248 с.
7. Чувильдеев В.Н. [и др.] // Материаловедение. – 2010. – № 12. – С. 2-10.
8. Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Копылов В.И. // Металлы. – 2003. – № 3. – С. 70-81.
9. Чувильдеев В.Н. [и др.] // Деформация и разрушение материалов. – 2009. – № 12. – С. 17-25.
10. Чувильдеев В.Н. [и др.] Физико-механические свойства нано- и микрокристаллических металлов, полученных методом интенсивного пластического деформирования. – Н. Новгород : ННГУ, 2007. – 87 с.
11. Perevezentsev V.N. [et al.] // Annales de Chime: Science des Materiaux. – 2002. – Vol. 27. – № 3. – P. 36-44.
12. Segal V.M. [et al.] Fundamentals and Engineering of Severe Plastic Deformation. – NewYork : NovaSciencePublishers, 2010. – 549 p.

Рецензенты

Орлова Альбина Ивановна, д.х.н., профессор кафедры химии твердого тела ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Министерства образования и науки РФ, в.н.с. НИФТИ ННГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород.
Каратаев Евгений Николаевич, д.х.н., в.н.с. НИФТИ ННГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород.