

ВОДОРОД В ТЕХНИЧЕСКОМ ТИТАНЕ

Первалова О.Б., Панин А.В., Кретова О.М.

HYDROGEN IN THE COMMERCIALY TITANIUM

Perevalova O.B., Panin A.V., Kretova O.M.

Методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии с использованием метода дифракции обратнорассеянных электронов обнаружено, что при наводороживании в поверхностных слоях образуются области с сильно искаженной кристаллической решеткой α -Ti, малоугловые границы и границы специального типа.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, дифракция обратно-рассеянных электронов, параметры кристаллической решетки, микроискажения, зеренная структура, малоугловые границы зерен, границы специального типа

Постановка задачи. В настоящее время технический титан является конструкционным материалом, который занимает особое место как материал медицинского назначения. Воздействие водорода на механические титаны является актуальной проблемой. Преимущественно водород проникает в металл по внутренним границам раздела (большеугловым границам зерен, границам мартенситных кристаллов). Водород может находиться в междоузлиях кристаллической решетки и тогда говорят, что водород находится в свободном состоянии в твердом растворе, на дислокациях и на границах зерен, а также может быть в связанном состоянии в гидридных фазах. Состояние водорода, свободное или связанное, в металле зависит от его концентрации. Пока водород находится в твердом растворе α -Ti, происходит упрочнение, сохраняется или увеличивается пластичность титана. В практике обработки титана и его сплавов эта особенность используется, технология называется обратимым наводороживанием [1]: при легком наводороживании титан пластифицируется, хорошо поддается обработке давлением, а затем при нагреве до определенной температуры водород выходит из металла. Значительное упрочнение и потеря пластичности происходит

при образовании гидридных фаз. Физические причины пластифицирования титана при его незначительном наводороживании пока не ясны. Известно [2], что при наводороживании монокристаллов титана увеличивается плотность дислокаций, образуются малоугловые границы. В связи с этим в настоящей работе представлены результаты исследования влияния водорода на параметры твердого раствора (параметры решетки ГПУ структуры титана, их отношение c/a и микроискажения $\epsilon = \Delta d/d$) и зеренную структуру технического титана.

Материал и методика исследования.

Материалом исследования является технический титан BT1-0. Насыщение водородом проводили в установке Сивертса Gas Reaction Controller при давлении 0,6 атмосфер, температуре 600°C в течение 5, 10, 15 и 30 мин. Измерение концентрации водорода выполняли с помощью газоанализатора водорода RHEN 602. Исследования параметров твердого раствора и фазового состава осуществлялись методами рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-7 в $Co K_{\alpha}$ -излучении. Методом сканирующей электронной микроскопии с применением дифракции обратнорассеянных электронов (ДОРЭ) исследовалась зеренная структура, текстура и распределения специальных границ в зависимости от обратной плотности совпадающих узлов Σ . Зеренная структура также исследовалась методами оптической металлографии (микроскоп OLYMPUS GX-51) предварительно отполированных и подвергнутых химическому травлению следующими составами: а) 1,5 мл HF, 3 мл HNO₃, 50 мл H₂O, б) 10%-раствор плавиковой кислоты (HF) в воде с добавлением этилового спирта. Оценка энергии относительно максимальной энергии границ общего типа проводилась в тройных стыках

границ зерен с использованием соотношения

$$\text{Херринга [3]} \quad \frac{\gamma_x}{\gamma_{\max}} = \sin \alpha_x.$$

Результаты и их обсуждение. В исходном отожженном состоянии поликристаллический титан состоит из зерен, ограниченных криволинейными границами. Это хорошо видно на изображениях зеренной структуры, полученных в сканирующем микроскопе (рис.1, а). Распределение границ зерен в зависимости от относительной энергии, полученное при статистическом анализе тройных стыков, является

одномодальным (рис.2, а). Максимум распределения приходится на относительную энергию, равную 0.8-0.9. Известно [4], что границы с такой относительной энергией являются границами общего типа (ОТ). Доля низкоэнергетических границ крайне мала. Это означает, что в зернограничном ансамбле отожженного технического титана практически отсутствуют специальные границы (СТ). Метод СЭМ с применением ДОРЭ подтверждает тот факт, что в отожженном состоянии отсутствуют границы СТ.

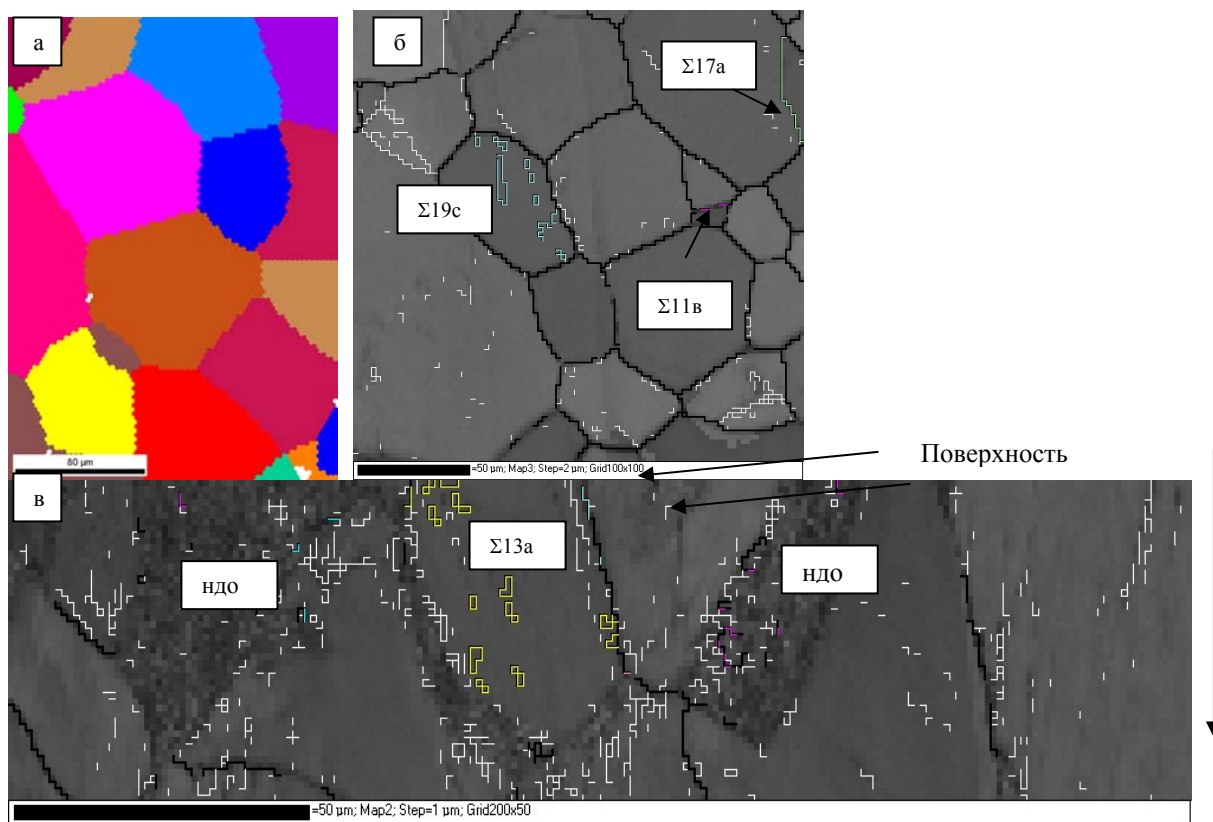


Рис.1. ДОРЭ-карты зеренной структуры в исходном отожженном - а и наводороженном - б,в состояниях ($C_H=870\text{ppm}$) в поперечном сечении плоских образцов на глубине 200 мкм - а,б и 50 мкм от поверхности образца - в (ндо – недетектируемые области)

Наводороживание приводит к тому, что появляются границы СТ. Это хорошо видно на ДОРЭ-картах зеренной структуры (рис.1, б,в). Границы СТ расположены внутри зерен, ограниченных границами общего типа. Расположение границ СТ не зависит от расстояния от поверхности. Как на глубине 200 мкм, так и на глубине 50 мкм от поверхности качественная и количественная картина расположения границ СТ в зернограничном ансамбле одинакова. Доля границ СТ составляет 0.10-0.15. Распределение границ зерен в зависимости от относительной энергии при наводороживании изменяется (рис.2, б,в).

Увеличивается доля границ зерен с относительной энергией менее 0.4, характерной для границ СТ. При наводороживании, кроме границ СТ, в приграничных областях зерен образуются малоугловые границы (МУГ). При наводороживании изменяется распределение границ зерен в зависимости от угла разориентации (рис.3) таким образом, что увеличивается доля границ зерен с углом разориентации, равным 2 град. и в интервале 80-90 град.

Исследование зеренной структуры на масштабном уровне оптической металлографии показывает, что в исходном состоянии имеются

зерна, размеры которых достигают 240 мкм (рис.4, а), тогда как в наводороженных образцах - зерна размером менее 180 мкм (рис.4, б,в). Это означает, что при наводороживании образуются новые границы зерен.

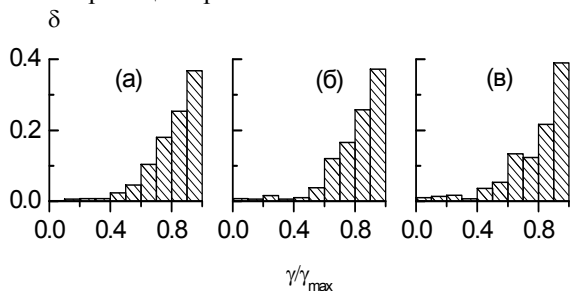


Рис.2. Распределения границ зерен в зависимости от относительной энергии в исходном - а и наводороженном состояниях: $C_H=520$ ppm - б, $C_H=870$ ppm - в

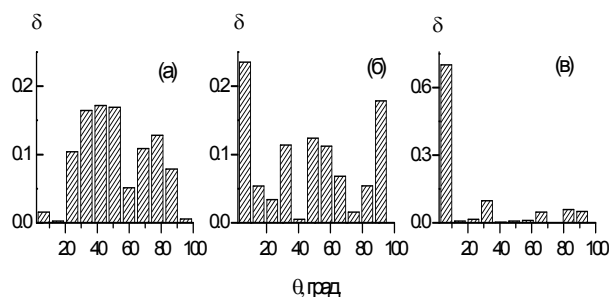


Рис.3. Распределения границ зерен в зависимости от угла разориентировки в исходном отожженном - а и наводороженном - б,в состояниях ($C_H=870$ ppm) в поперечном сечении плоских образцов на глубине 200 мкм - а,б и 50 мкм от поверхности образца - в

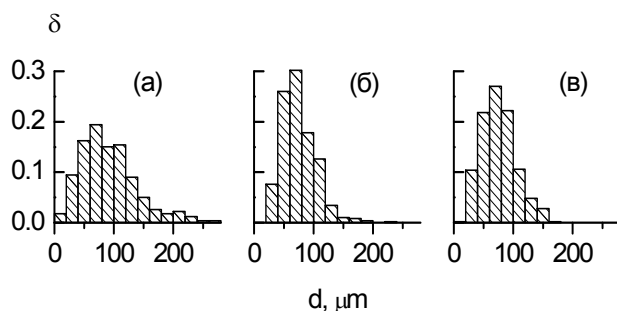


Рис.4. Распределения зерен по размерам в исходном - а и наводороженных состояниях сплава: $C_H=520$ ppm - б, $C_H=870$ ppm - в

В приграничных областях при наводороживании возникают искажения кристаллической решетки. При исследовании зеренной структуры методом ДОРЭ в этих областях не возникает картина Кикучи-линий, которая обычно присутствует на дифракционной картине металлов или сплавов в недеформированном состоянии после отжига. В методе ДОРЭ области кристалла, дифракционная

картина которых не дает Кикучи-линий, называют недетектируемыми (ндо).

О наличии искажений в кристаллической решетке также свидетельствуют данные РСА. На рис.5, а представлен участок рентгенограммы технического титана в исходном отожженном состоянии. Рентгеновские линии 002 и 101 являются симметричными.

Начиная с концентрации водорода 90 ppm, слева от сильных линий 002, 101, 102 и 103 α -Ti появляются линии, интенсивность которых значительно меньше интенсивности линий α -Ti (рис.5, б). При концентрации водорода, равной 360 ppm, линии α -Ti становятся симметричными, их полуширина значительно уменьшается по сравнению с линиями в отожженном состоянии. При этом возникают линии карбида титана TiC. Дальнейшее повышение концентрации водорода до 2600 ppm вновь приводит к появлению линий при меньших углах дифракции, чем основных и увеличению их интенсивности по сравнению с концентрацией 90 ppm (рис.5, в,г).

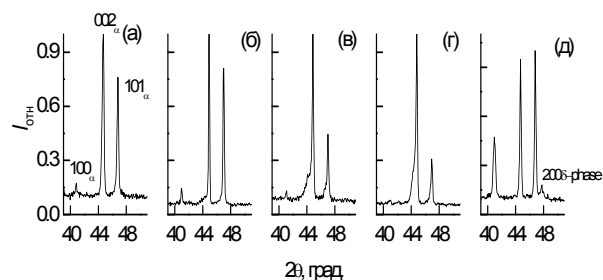


Рис.5. Участок рентгенограммы с линиями 100, 002 и 101 α -Ti в разных состояниях сплава: а – после отжига, б-д – после наводороживания с концентрацией водорода 90 -б, 520 -в, 2600 -г, 9270 ppm -д

Появление линий слева от основных линий α -Ti при меньших углах дифракции свидетельствует о том, что в преобладающей части объема (области I) параметры решетки близки к параметрам чистого α -Ti, а в части объема (области II) параметры решетки a и c и их отношением c/a больше, чем для чистого α -Ti (табл.1). Объемная доля областей II составляет 0.2-0.3. Если в областях I отношение параметров решетки c/a не зависит от интегральной концентрации водорода в образце (табл.1), то в областях II c/a тем больше, чем больше концентрация водорода (рис.6).

При концентрации водорода 7000-9000 ppm рентгеновские линии становятся симметричными, их полуширина уменьшается (рис.5, д) и при этом появляются линии гидридной δ -фазы. Отношение c/a уменьшается до значений в чистом титане (рис.6). Это свидетельствует о том, что помимо водорода из твердого раствора выходят также другие атомы внедрения (O, N, C).

Микроискажения $\epsilon=\Delta d/d$ в областях II в 3-4 раза больше, чем в областях I, в которых параметры ГПУ структуры близки к параметрам

чистого Ti. Наличие областей с искаженной (II) и неискаженной (I) кристаллическими решетками свидетельствует о неоднородном распределении примесей внедрения в наводороженном образце. Поскольку наибольшие искажения решетки титана возникают при внедрении атомов O, N, C в междоузлия [5], то можно утверждать, что при наводороживании возникают концентрационные неоднородности этих элементов. Согласно авторам [6], водород в твердом растворе находится в виде протона и не искажает кристаллическую решетку, но может создавать комплексы с другими элементами внедрения, а именно, с O, N, C. Тогда его концентрационная неоднородность может приводить к концентрационной неоднородности других элементов внедрения. С другой стороны, известен эффект Горского-Снука (диффузия водорода в градиентных полях напряжений и возникновение напряжений при диффузии водорода), который теоретически объясняется расширением кристаллической решетки при насыщении ее водородом [7].

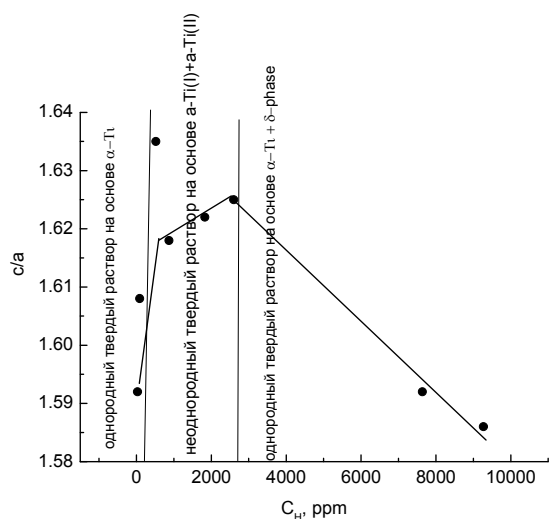


Рис.6. Зависимость отношения c/a от концентрации водорода

Таблица 1

Параметры решетки α -Ti в исходном отожженном и наводороженном состояниях с разной концентрацией водорода

Состояние сплава	C_H , ppm	Твердый раствор на основе α -Ti	Параметры решетки			
			a, нм	c, нм	c/a	
После отжига	30	однородный	2.9488	4.6945	1.592	
Наводороживание после отжига	90	неоднородный	Области I	2.9535	4.6832	1.586
			Области II	2.9416	4.7314	1.608
	520		I	2.9544	4.6891	1.587
			II	2.8932	4.7295	1.635
	870		I	2.9523	4.6853	1.587
			II	2.9147	4.7160	1.618
	1830		I	2.9489	4.6879	1.5897
			II	2.9076	4.7162	1.622
	2600		I	2.9564	4.6876	1.585
			II	2.91	4.7285	1.625
7640	однородный		2.9463	4.6919	1.5925	
9270			2.9539	4.6863	1.586	

Выводы. 1. При наводороживании технического титана до концентрации 3000 ppm в поверхностных слоях образца толщиной до 50 мкм происходит образование областей с неискаженной и искаженной кристаллическими решетками твердого раствора на основе α -Ti. Последние имеют тенденцию располагаться в приграничных областях границ общего типа. При концентрациях водорода 7000-9000 ppm твердый раствор становится однородным, образуется гидридная δ -фаза с объемной долей до 9%. Искажения кристаллической решетки (внутренние напряжения II рода) возникают из-за

2. Релаксация внутренних напряжений II рода, возникающих из-за концентрационного расслоения твердого раствора внедрения на основе α -Ti, обуславливает образование малоугловых границ и границ специального типа в зернах поликристалла.

Литература

1. Колачев Б.А.. Обратимое легирование титановых сплавов водородом // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1993. – №10. – С. 28-31.
2. Ещенко Р.Н., Елкина О.А., Курмаева Л.Д., Сазонова В.А., Пацелов А.М., Талуц Г.Г.. Особенности образования гидридной фазы при легировании водородом монокристаллов титана // ФММ, 2001. – Т.91. – №4. – С.78-84.

концентрационных неоднородностей элементов внедрения (H, O, N, C).

3. Орлов А.Н., Перевезенцев В.Н., Рыбин В.В. Границы зерен в металлах. М.: Metallurgiya, 1980. – 154с.

4. Ольга Перевалова, Нина Конева, Эдуард Козлов. Зернограничные ансамбли ГЦК твердых растворов на основе Ni, Cu и Pd. Saarbruchen, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.KG, 2011. – 233с.

5. Хидиров И. Г., Мирзаев Б. Б., Мухтарова Н. Н. и др. Определение области гомогенности твердого раствора $Ti_2C_{1-x}H_{2-y}$ методом дифракции нейтронов // Альтернативная энергетика и экология, 2007. – №5(49). – С. 49-55.

6. Шаповалова О. М., Бабенко Е. П. Исследование влияния углерода на содержание водорода в титановых порошках // Теория и практика металлургии, 2010. – №5-6. – С. 51-54.

7. Гапонцев А.В., Кондратьев В.В.. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах // Успехи физических наук, 2003. – Т.173. – №10. – С. 1107-1129.

References

1. Kolachev A.. The reversible hydrogen alloying of titanium alloys // Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov, 1993. – No 10. – P.P. 28-31.

2. Eshchenko R.N, Elkin O.A, Kurmaeva L.D, Sazonov V.A, Patselov A.M, Taluts G.G. The peculiarities of the hydride phase in single crystals of titanium doped by hydrogen // FMM, 2001. – V.91. – No4. – P.78-84.

3. Orlov A.N, Perevezentsev V.N, Rybin V.V. Grain boundaries in metals. Moscow: Metallurgy, 1980. – 154p.

4. Olga Perevalova, Nina Konev, Edward Kozlov. Grain boundary ensembles fcc solid solutions based on Ni, Cu and Pd. Saarbruchen, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.KG, 2011. – 233p.

5. Hidirov I.G, Mirzaev B.B, Mukhtarova N/N, etc. The definition of homogeneous solid solution $Ti_2C_{1-x}H_{2-y}$ by neutron diffraction // International scientific journal "Alternative Energy and Ecology", 2007, No 5, Vol.49, P.P. 49-55.

6. Shapovalova O.M, Babenko E.P. The influence of carbon on the hydrogen content of the titanium powders // Teoriya i praktika metallurgii, 2010. – No 5-6, P.P. 51-54.

7. Gapontsev A.V., Kondratev V.V.. Hydrogen diffusion in disordered metals and alloys // Uspekhi

fizicheskikh nauk, 2003. – Vol.173. – No 10. –P. 1107-1129.

Perevalova O.B., Panin A.V., Kretova O.M.. Hydrogen in the commercially titanium

By methods of X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy diffraction using backscattered electrons was found that region with a distorted hcp lattice α -Ti, low angle boundaries (LAB) and a special type of border were produced in the surface layer of alloy VT1-0 during hydrogenation

Keywords: X-ray diffraction, scanning electron microscopy, diffraction of backscattered electrons, the lattice parameters, microdistortions, grain structure, the low-angle grain boundaries, the boundaries of a special type

Перевалова О.Б., Панін А.В., Кретова О.М. Водень у технічному титані

Методами рентгеноструктурного аналізу та скануючої електронної мікроскопії з використанням методу дифракції обернено розсіяних електронів виявлено, що при наводорожуванні в поверхневих шарах утворюються області з сильно спотвореною кристалічною решіткою α -Ti, малокутові межі і межі спеціального типу.

Ключові слова: рентгеноструктурний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, дифракція обернено розсіяних електронів, параметри кристалічної решітки, мікровикривлень, зеренна структура, малокутові кордони зерен, межі спеціального типу.

Перевалова О.Б. – д.ф.-м.н, снс, ИФПМ СО РАН, г.Томск, Россия, e-mail: perevalova52@mail.ru

Панін А.В. – д.ф.-м.н, зав.лаб. ЛФПЯ, ИФПМ СО РАН, г.Томск, Россия, e-mail: pav@ispms.tsc.ru

Кретова О.М. – аспирант Национального исследовательского Томского политехнического университета, г.Томск, Россия, e-mail: oksikom@bk.ru

Рецензент: Федорищева М.В. – к.ф.-м.н, снс ИФПМ СО РАН, г.Томск, Россия