Министерство образования Российской Федерации

**Государственное образовательное учреждение**

**высшего профессионального образования**

**Московский государственный индустриальный университет**

**(ГОУ МГИУ)**

Кафедра *«Материаловедения и технологии конструкционных материалов»*

**КУРСОВАЯ РАБОТА**

на тему *«Водородное охрупчивание титана и его сплавов»*

Группа *9321*

Студент И.Н. Самарова

Преподаватель Т. Ю. Скакова

**МОСКВА 2010**

**Оглавление**

Система титан—водород

Водородное охрупчивание α-титана

Титан высокой чистоты

Технический титан

Стабилизированные α-сплавы

Выводы

Водородное охрупчивание α-β-титановых сплавов

Характерные признаки водородного охрупчивания α-β-титановых сплавов

Механизм водородного охрупчивания α—β-титановых сплавов

Влияние водорода на механические свойства β-титановых сплавов

**Система титан—водород**

Систему титан — водород изучали многие исследователи. Титан в отличие от железа относится к группе экзотермических металлических окклюдеров. Поэтому взаимодействие водорода с металлом в этой системе усложняется образованием гидридной фазы, а также наличием аллотропического превращения в металлическом титане. Мак-Квиллан установил, что при температурах выше 500 °С в системе титан — водород существуют три фазы: α - фаза (с плотноупакованной гексагональной решеткой), β - фаза (с о.ц.к. решеткой) и γ -фаза (с г.ц.к. решеткой). Первые две фазы являются низко- и высокотемпературными аллотропическими формами металлического титана, в то время как третья фаза соответствует гидриду, найденному Хэггом и Шипко при температурах ниже 500 °С. Метод Мак-Квиллана заключался в основном в измерении равновесного давления водорода в зависимости от концентрации и температуры (рис.1). Из правила фаз следует, что в однофазных сплавах равновесное давление водорода будет изменяться с изменением его содержания, тогда как в двухфазных областях давление будет оставаться постоянным. Горизонтальные участки кривых давление — концентрация (рис. 1) указывают на то, что при этом составе, давлении и температуре существуют двухфазные сплавы.

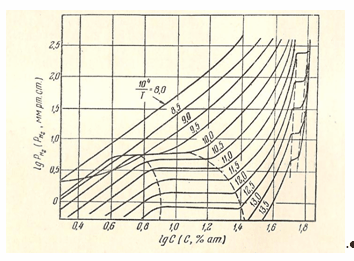


Рис.1. Кривые зависимости концентрации от давления при постоянной температуре для системы водород – титан.

Гидридная фаза (названная Мак-Квилланом γ-фазой) существует при любом из названных составов и имеет структуру при которой атом водорода занимает позиции внедрения в кристаллической решетке и в идеальных условиях окружен четырьмя соседними атомами титана. Эта фаза может быть отнесена к фазам внедрения и подобна промежуточным фазам в обычных сплавах. Результаты различных исследований могут быть представлены в виде диаграммы состояния для системы сплавов титан— водород. Именно таким образом Мак-Квиллан и представил свои данные. Эта система была также исследована Леннингом, Крайгхедом и Джаффе, которые использовали более чистый титан, чем предыдущие исследователи. Их результаты представлены в виде диаграммы состояния на рис. 2.

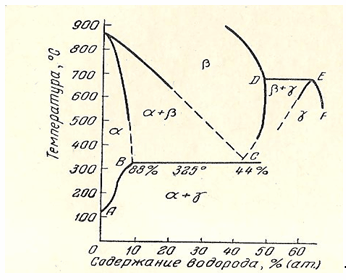


Рис. 2 Диаграмма равновесия титан-водород (при давлении водорода 760 мм.рт.ст.)

Следует указать, что эта диаграмма состояния справедлива только для двухкомпонентной системы, состоящей из чистого (йодидного) титана и водорода при давлении водорода в одну атмосферу. Диаграмма может значительно измениться при наличии третьего элемента или при изменении давления водорода. Однако не вызывает сомнения тот факт, что водород стабилизирует β-фазу до весьма низких температур, при которых происходит эвтектоидное превращение с образованием двухфазных сплавов, состоящих из α-титана и гидрида (γ-фаза). Это превращение происходит приблизительно при 325 °С и эвтектоидный состав равен приблизительно 44% (ат.) водорода. Растворимость водорода в металлическом α-титане в твердом состоянии возрастает от 0,1% (ат.) при комнатной температуре до 8% (ат.) при эвтектоидной температуре; при температуре выше эвтектоидной β-фаза в присутствии водорода находится в стабильном состоянии. Растворимость водорода в β-титане при этой температуре соответствует эвтектоидному составу. Из диаграммы состояния видно, что растворимость водорода в β-фазе значительно выше, чем в α-титане.

Эта диаграмма является хорошим примером несоответствия между пределом растворимости и общим количеством водорода, абсорбируемого образцом.

Растворимость водорода в любой аллотропической форме титана увеличивается с повышением температуры; в то время как для общего количества водорода, которое может содержаться в γ-фазе (вследствие того, что образование гидрида является экзотермическим процессом), наблюдается обратная зависимость.

Одно из своих исследований Мак-Квиллан проводил на титане недостаточной чистоты; заслуживает внимания тот факт, что кривые давление — концентрация на рис.1 непараллельны оси концентрации в области α-β. Это противоречит правилу фаз для двухкомпонентных систем и можно сделать вывод, что любой сплав технического титана с водородом должен рассматриваться как многокомпонентная система.

Растворимость водорода в техническом титане отличается от его растворимости в очищенном металле. Считают, что это различие обусловливается тем, что некоторые примеси (особенно железо) стабилизируют β-фазу, в результате чего небольшое количество β-фазы сохраняется по границам зерен менее чистого металла при температурах ниже эвтектоидной.

# Водородное охрупчивание α-титана

### 

### Титан высокой чистоты

Растворимость водорода в α-титане и, следовательно, его влияние на металл зависят от чистоты металла. Поэтому важно отличать титан высокой чистоты от технического титана и α-титана, легированного различными элементами. Как указывалось, растворимость водорода в чистом α-титане составляет ~ 8% (ат.) при 325 °С и 0,1% (ат.) при 125 °С.

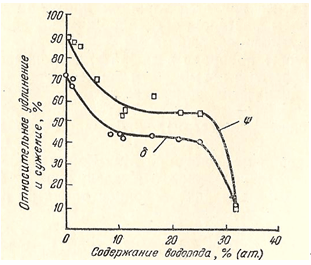


Рис.3. Изменение пластичности титана высокой чистоты при растяжении при комнатной температуре в зависимости от содержания водорода.

Влияние водорода на механические свойства α-титана высокой чистоты показано на рис. 3. Свойства титана высокой чистоты при испытании на растяжение значительно изменяются и присутствии водорода. Если содержание водорода менее 1 % (ат.), то пластичность получается высокой (удлинение равно ~70%). Увеличение концентрации водорода (до 10% ат.) приводит к резкому снижению пластичности, хотя удлинение образцов остается на уровне 40%. Дальнейшее увеличение содержания водорода (до 25% ат.) может привести к катастрофическому снижению пластичности при комнатной температуре.

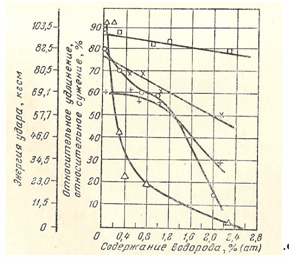


Рис.4. Изменение механических свойств чистого титана в зависимости от содержания водорода и скорости растяжения при комнатной температуре.

Рэйлски опубликовал подробный обзор по влиянию водорода на механические свойства титана и его сплавов, в котором он показал, что склонность α-титана высокой чистоты охрупчиваться под влиянием водорода увеличивается при раздельном или совместном действии следующих факторов: повышениискорости деформации, уменьшении температуры испытания и при наличии поверхностного надреза на образце. Наиболее резко вредное влияние водорода проявляется при определении прочности надрезанных образцов при испытании на удар. Столь малое содержание водорода, как 0,25% (ат.), вызывает значительное снижение сопротивления удару, а при содержании водорода ~2% (ат.) оно почти равно нулю (рис. 4). Следует указать, что почти нулевая энергия удара наблюдается при таком содержании водорода, которое практически не влияет на относительное удлинение при растяжении.

Металлографическое и рентгенографическое исследования показывают, что при содержании водорода более 0,1% (ат.) в α-титане присутствует нерастворимая гидридная фаза, как и следовало ожидать, исходя из диаграммы состояния водород — титан, предложенной Леннипгом. Считают, что основной причиной охрупчивания α-титана в присутствии водорода является наличие пластинчатых выделений гидридной фазы. Если этот гидрид выделяется в дисперсной форме, что может быть получено в результате быстрого охлаждения из области твердого раствора, механические свойства сплавов этого типа могут быть улучшены. Однако старение при комнатной температуре приводит к коагуляции гидрида в более массивные включения, что вызывает соответствующее ухудшение свойств при испытании на удар и на растяжение.

### Технический титан

Растворимость водорода в α-фазе технического титана ниже, чем в титане высокой чистоты. При 400 °С предел растворимости колеблется от 5,4 до 6,5% (ат.), в то время как для чистого титана эта величина составляет более 8% (ат.). Определить растворимость водорода в титане при температурах ниже эвтектоидной трудно из-за остаточной β-фазы по границам зерен. Медленное или быстрое охлаждение из области твердого раствора не приводит к выделению гидридной фазы в сплавах, содержащих 0,26% (ат.) водорода, в то время как в титане высокой чистоты при данной концентрации водорода гидридная фаза присутствовала бы обязательно. Разница в пределах растворимости и форме существования водорода в металлах различной чистоты обусловливается присутствием в менее чистом титане элементов, стабилизирующих β-фазу, так как растворимость водорода в β-фазе гораздо больше, чем в α-фазе.

Вредное действие водорода на механические свойства проявляется в техническом титане при более низких содержаниях водорода по сравнению с титаном высокой чистоты. На рис. 5 показано изменение свойств технического титана при испытании па растяжение в зависимости от концентрации водорода; при содержании водорода 12% (ат.) пластичность этого материала снижается с 70 до 10%. В титане высокой чистоты такое снижение пластичности наблюдается при содержании водорода свыше 30% (ат.). Кроме того, снижение сопротивления удару почти до нулевого значения происходит в техническом титане при содержании водорода ~ 1% (ат.), что составляет приблизительно половину той величины, которая необходима для достижения аналогичного эффекта в титане высокой чистоты.

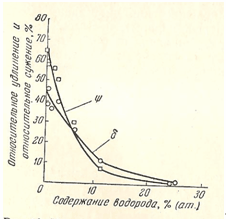


Рис.5. Изменение пластичности технически чистого титана в зависимости от содержания водорода.

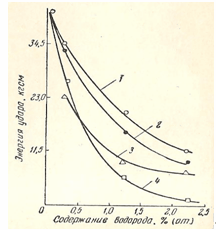


Рис.6. Изменение энергии удара технически чистого титана в зависимости от содержания водорода после закалки на твердый раствор с последующим старением при комнатной температуре.

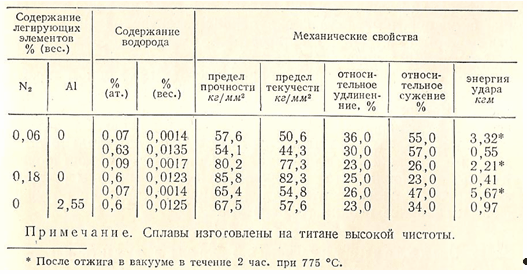
Закалка из области α-фазы улучшает сопротивление удару технического титана, содержащего водород, но, как и в случае чистого металла, этот эффект является временным (рис. 6); старение при комнатной температуре приводит к ухудшению свойств. Кроме того, было показано, что сплав с 0,24% (ат.) водорода обладает значительно более низким сопротивлением удару по сравнению с металлом, не содержащим водород, хотя никаких признаков гидридной фазы в его структуре обнаружено не было. Однако Рэйлски указывает, что благодаря различному растворению водорода в α- и β-фазах, почти весь водород должен находиться в растворе в остаточной β-фазе, чем и объясняется отсутствие видимой гидридной фазы при содержании водорода выше предела его растворимости в чистом α-титане. Поэтому вполне возможно, что наличие в техническом титане частиц β-фазы со значительно более высоким содержанием водорода является фактором, обусловливающим его охрупчивание.

### 

### Стабилизированные α-сплавы

Сплавы титана обычно классифицируются по легирующим элементам в зависимости от того, образуют ли они твердые растворы внедрения или замещения. Затем эти элементы разделяются на группы по их отношению к α- или β-фазам. Влияние водорода было изучено на сплавах, содержащих α-стабилизирующие элементы, которые образуют как твердые растворы внедрения, так и замещения. Азот является типичным представителем первых, а алюминий — вторых. Изучение свойств при испытании на удар и микроструктуры стабилизированных α-сплавов показывает, что склонность их к водородному охрупчиванию обусловливается выделением гидридной фазы. Низкое сопротивление удару может быть улучшено отжигом в вакууме (табл. 1).

Таблица 1.



### Выводы

Механические свойства а-титана в значительной мере зависят от содержания водорода в металле. Степень охрупчивания, вызываемая данным количеством водорода, зависит в основном от чистоты металла. Ниже приводятся краткие выводы по влиянию водорода на свойства а-титана.

1. Растворимость водорода в а-титане высокой чистоты составляет 8% (ат.) при 325 °С и 0,1% (ат.) при 125 °С. Примеси в металле могут привести к сохранению высокотемпературной р-фазы по границам зерен технического титана. Это сказывается на величине предела растворимости, так как растворимость водорода в р-титане больше, чем в α-титане. Растворимость водорода в а-фазе технического титана составляет 6% (ат.) при 350 °С.

2. Водород ухудшает свойства металла, чувствительные к надрезу или скорости деформации или к обоим факторам вместе. Водород значительно снижает сопротивление удару, но его влияние уменьшается с уменьшением скорости деформации. Поэтому обычные свойства при испытании на растяжение изменяются только при относительно высоких концентрациях водорода.

3. Охрупчивание α-титана высокой чистоты наблюдается в том случае, когда содержание водорода превышает предел его растворимости. В этом случае, при медленном охлаждении из области α-фазы из твердого раствора выделяются пластинки гидрида. Степень охрупчивания может быть уменьшена, если гидрид выделяется в мелко дисперсной форме, например, при быстром охлаждении. Однако после старения при комнатной температуре вследствие коагуляции гидридных частиц металл снова охрупчивается.

4. Характерные признаки проявления водородного охрупчивания в техническом и в чистом металле одни и те же: повышение склонности металла к охрупчиванию с увеличением скорости деформации. Однако количество водорода, необходимое для охрупчивания технического титана, меньше, чем количество водорода, вызывающее охрупчивание чистого металла: в некоторых случаях оно может быть даже меньше предела растворимости водорода в титане. Полагают, что в данном случае эффект охрупчивания усиливается благодаря присутствию по границам зерен α-фазы хрупкой β-фазы с относительно более высоким содержанием водорода. Присутствие такой остаточной β-фазы обусловливается наличием примесей (например, железа), которые способствуют стабилизации высокотемпературной фазы при более низких температурах.

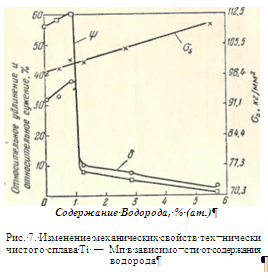
**Водородное охрупчивание α-β-титановых сплавов**

### 

### Характерные признаки водородного охрупчивания α-β-титановых сплавов

Водород является элементом, стабилизирующим β-фазу, он имеет большее сродство с β-фазой в α-β-сплавах. При эвтектоидной температуре распределение водорода между β- и α-фазами выражается отношением порядка 5: 1. При комнатной температуре это отношение, вероятно, выше вследствие значительного уменьшения растворимости водорода в α-фазе. Охрупчивание α — β-титановых сплавов под влиянием водорода было изучено многими исследователями. Рэйлски считает, что α — β-титановые сплавы, содержащие до 4,5% (ат.) водорода (что в 5 раз превышает концентрацию, вызывающую охрупчивание), не имеют гидридной фазы. Однако авторадиографическое исследование α — β-титановых сплавов, содержащих не более 2,7% (ат.) водорода, показало, что водород ликвирует по границам между α— β-фазами после термического старения. Так как при производстве технических α — β-сплавов используется большое количество элементов, стабилизирующих β-фазу, не удивительно, что явление водородной хрупкости изучалось на весьма разнообразных по составу титановых сплавах. Однако, во всех изученных сплавах явление водородной хрупкости характеризовалось одними и теми же признаками.

Вследствие более высокой растворимости водорода в β-фазе по сравнению с α-фазой не удивительно, что явление водородного охрупчивания протекает в α — β-сплавах иначе, чем в однофазном α-титане. В этих сплавах под влиянием водорода изменяются в первую очередь обычные свойства при испытании на растяжение, а не свойства, определяемые при ударном испытании.



Типичные промышленные α — β-сплавы содержат 8% (вес.) марганца. Водородное охрупчивание этого сплава изучалось Крайгхедом, Леннингом и Джаффе. На рис. 7 показано изменение свойств этого сплава при испытании на растяжение при комнатной температуре с малой скоростью деформации в зависимости от содержания водорода. Пластичность сплава слегка возрастает при малых концентрациях водорода, а затем резко снижается с повышением содержания водорода от 0,86 до 1,28% (ат.).

Сопротивление сплава с 8% Мn удару при испытании надрезанных образцов в интервале температур от -196 до 100°С (включая область перехода несодержащего водород сплава из пластичного состояния в хрупкое) не изменяется с повышением содержания водорода вплоть до 4,9% (ат.). Некоторое небольшое уменьшение сопротивления удару с повышением содержания водорода наблюдается для сплава титана с алюминием и марганцем при 100°С . Отсюда можно сделать вывод, что водород вызывает небольшое повышение критической температуры хрупкости, определенной по изменению сопротивления удару.

Чувствительность сплавов этого класса к водородному охрупчиванию увеличивается с уменьшением скорости деформации, тогда как в случае α-титана наблюдается противоположная тенденция. Зависимость пластичности α — β-сплавов, содержащих водород, от скорости деформации рассматривалась в большинстве из упомянутых выше работ.

Образцы сплава Ti — 140А (который содержит следы железа, хрома, молибдена и углерода) испытывались при комнатной температуре со скоростями деформации 0,5 и 2,5 мм/мин. Этот сплав охрупчивается при малой скорости деформации после достижения критической концентрации водорода, равной 0,1% (ат.), в то время как при большей скорости деформации пластичность сплава остается без изменения даже после того, как содержание водорода превысит это критическое значение.

Основной вывод, который может быть сделан из обобщения опубликованных по этому вопросу данных, состоит, в том, что при обычных условиях испытания на растяжение пластичность образцов снижается линейно с уменьшением скорости деформации. Скорость деформации может быть уменьшена ниже скорости деформации при испытании на растяжение путем приложения постоянной нагрузки в условиях испытания па длительную прочность. Такие испытания, проведенные при комнатной температуре на сплаве Ti— 140А, показали, что в этом случае особенно резко изменяется величина относительного сужения. Образец, содержащий водород, разрушался хрупко при напряжении, которое не вызывает разрушение металла, не содержащего водород.

Степень водородного охрупчивания исследованных сплавов также зависит от температуры. Барт и его сотрудники показали, что в случае сплава Ti — 140А эффект охрупчивания наблюдается при температурах свыше 90°С, тогда как некоторые другие исследователи указывают, что этот эффект ничтожно мал при температурах ниже -4°С. В этом отношении водородное охрупчивание титана весьма похоже на охрупчивание стали. Оптимальным условием для процесса охрупчивания является малая скорость деформации при комнатной температуре.

Количество водорода, необходимое для получения определенной степени охрупчивания, является (подобно интенсивности охрупчивающего эффекта) функцией от скорости деформации и температуры. Как можно было ожидать, зная зависимость степени охрупчивания от температуры, количество водорода, вызывающее эффект охрупчивания, является минимальным при комнатной температуре и увеличивается с повышением или понижением температуры. При всех температурах количество водорода, необходимое для охрупчивания металла, увеличивается с увеличением скорости деформации. Для подтверждения этого положения можно привести два примера. Во-первых, при испытании сплава с 8% Мn при комнатной температуре с достаточно малой скоростью деформации эффект охрупчивания наблюдался при содержании 1% (ат.) водорода, в то время как при испытании того же сплава на растяжение скоростью деформации и на удар он охрупчивался при содержании 2,7 и 5,3% (ат.) водорода соответственно.

Во-вторых, при испытании сплава Ti – 140А на растяжение при комнатной температуре с малой скоростью деформации охрупчивание происходит при 1,2% (ат.) водорода. Этот же сплав разрушается преждевременно при содержании 0,85% (ат.) водорода в условиях испытания на длительную прочность, т. е. при весьма малой скорости деформации. Пластичность резко снижается при достижении определенного критического содержания водорода, причем это содержание различное для разных сплавов.

Пластичность сплавов титана высокой чистоты с 3 и 6% Мп и технического титана с 8% Мп снижается примерно при содержании 1% (ат.) водорода; сплав с 4% Мп и 4% А1 не охрупчивастя даже при содержании водорода свыше 5% (ат.) Отсюда следует, что пределы колебания в содержании водорода в α — β сплавах могут быть расширены при сохранении высокой пластичности за счет введения такого α-стабилизирующего элемента, как алюминий. Из сравнения сплавов титана, содержащих марганец, со сплавами, в которых β-фаза стабилизируется молибденом, следует, что пределы колебания в содержании водорода также зависят от выбора β-стабилизатора. По-видимому, с этой точки зрения молибден является лучшим стабилизатором, чем марганец.

Ввиду столь значительного влияния водорода на пластичность этих сплавов в основном исследовалось влияние водорода именно на это свойство. Насколько известно, влияние водорода на разрушающее напряжение не исследовалось. Предел текучести и твердость по Виккерсу сплава титана с 8% Мп несколько возрастают с увеличением содержания водорода. Предел прочности сплава титана с 4% Мп и 4% А1 изменяется аналогичным образом. Предел прочности сплава Ti — 140А не меняется с изменением содержания водорода в интервале охрупчивания.

### Механизм водородного охрупчивания α—β-титановых сплавов

Склонность α — β-сплавов к водородному охрупчиванию изменяется в зависимости от температуры и скорости деформации таким же образом, как и у стали. Поэтому не удивительно, что механизм водородного охрупчивания этих сплавов, предложенный Барке и подтвержденный Джаффе, Лсппингом и Крайгхедом, в основном подобен механизму охрупчивания стали, предложенному Морлеттом, Джонсоном и Тройяно.

Согласно Барке, развитие деформации в металле вызывает диффузию водорода из раствора внедрения па основе β-фазы к некоторым определенным участкам в образце. Этот процесс приводит к «микросегрегации» водорода в участках, где под влиянием приложенного напряжения могут зародиться микротрещины. Распространение таких трещин может затем вызвать хрупкое разрушение. Поскольку сегрегация водорода является диффузионным процессом, то для достижения критической степени ликвации, оказывающей вредное действие на металл, необходимо определенное время. Поэтому при достаточно большой скорости деформации металл пластически деформируется раньше, чем достигается критическая локальная концентрация водорода. При малой скорости деформации микросегрегация достигает критической величины раньше, чем произойдет пластическая деформация материала, в результате чего он хрупко разрушается.

Снижение температуры уменьшает скорость диффузии водорода. Соответственно, если, например, при комнатной температуре некоторая небольшая скорость деформации будет досрочно мала для того, чтобы вызвать охрупчивание металла, то при более низких температурах она может оказаться слишком большой. Поэтому склонность к охрупчиванию уменьшается с понижением температуры. Однако охрупчивание будет происходить при более низкой температуре в том случае, если содержание водорода будет повышено. В результате количество способного диффундировать водорода будет больше, так что критическая степень микросегрегации может быть достигнута даже при более низкой скорости диффузии. Точно также при повышении скорости деформации при любой заданной температуре количество водорода, вызывающее охрупчивание металла, будет увеличиваться. Это происходит потому, что время, и течение которого может происходить вызванная напряжением диффузия водорода (способствующая достижению критической степени ликвации), уменьшается.

В случае, когда испытание проводится при температурах ~100°С, охрупчивания металла под влиянием водорода не наблюдается. Барке считает, что это происходит либо благодаря уменьшению склонности водорода к сегрегации при более высоких температурах, либо вследствие общего повышения пластичности материала при более высоких температурах.

В первом случае он считает, что в результате повышения температуры усиливаются термические колебания атомов, вследствие чего распределение водорода остается достаточно гомогенным и критическая степень сегрегации не может быть достигнута. Во втором случае он предполагает, что вследствие увеличения пластичности материала зарождение или распространение трещин (или то и другое вместе) не может происходить даже при наличии участков, обогащенных водородом.

Барке не высказывает никакого определенного мнения о природе участков, в которых предполагаемая микросегрегация может иметь место. Однако Джаффе, Леннинг и Крайгхед в подтверждение этой гипотезы полагают, что сегрегация водорода может иметь место на поверхностях раздела α —β-фаз. Это кажется разумным, учитывая относительно низкую растворимость водорода в α-фазе по сравнению с β-фазой. Если (как предполагалось) при наложении напряжения происходит миграция атомов водорода из их равновесного положения в β-фазе, то водород будет собираться на границе между α- и β-фазами, так как вследствие незначительной растворимости его в α-фазе при комнатной температуре лишь весьма небольшое количество мигрирующего водорода сможет раствориться в ней (по другую сторону границы).

Следует указать, что хотя такая сегрегация водорода по границе раздела фаз является, по-видимому, логическим следствием механизма, разработанного Барке, металлографический анализ образцов, охрупченпых под влиянием водорода, не подтвердил существования такой гидридной фазы. Однако в одной из последних работ при электропноскопическом и авторадиографическом исследовании сплава сложного состава с 2,7% (ат.) водорода на границах раздела α —β-фаз было обнаружено небольшое количество гидридной фазы. Показано, что содержащая водород фаза образуется в результате термического старения. Возможно, что выделения подобного типа могут иметь место в результате деформационного старения сплавов этого типа.

**Влияние водорода на механические свойства β-титановых сплавов**

Относительно высокая растворимость водорода в β-фазе говорит о том, что заметное охрупчивание однофазных β-титановых сплавов будет происходить только при высоком содержании водорода. Однако Крайгхед, Лепнинг и Джаффе показали, что сопротивление удару и свойства при испытании на растяжение сплавов этого типа не меняются даже при весьма больших содержаниях водорода.