

ВЗАЄМОДІЯ З ВОДНЕМ ПОРОШКОВИХ ЛІГАТУР Ti–Al–V–Fe, Al–V–Fe ТА Ti–Al–Mo–Fe

О. М. ІВАСИШИН, Д. Г. САВВАКІН, В. А. ДЕХТЯРЕНКО, О. О. СТАСЮК

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

Експериментально досліджено взаємодію водню з лігатурами систем легування Ti–Al–V–Fe, Al–V–Fe та Ti–Al–Mo–Fe, які використовують для створення титанових сплавів з порошкових сумішей на основі наводненого титану. Виявлено, що водень, який виділяється з такого титану під час нагрівання сумішей, залежно від термобаричних умов та хімічного складу лігатур може тимчасово їх насичувати, викликаючи об'ємні ефекти і впливаючи на дефектність кристалічної структури та дифузійні процеси, які визначають синтез сплавів з порошкових сумішей. Під час нагрівання лігатур у водні встановлено температурні інтервали його сорбції залежно від хімічного складу лігатури, а за подальшого нагріву у вакуумованій камері – температурні інтервали його десорбції. Титан активізує взаємодію лігатур з воднем, у той час як через значну сумарну кількість алюмінію і заліза вони стають інертними до водню.

Ключові слова: *гідрид титану, водень, порошкові частинки, лігатури.*

Створюючи титанові сплави і вироби з багатокомпонентних сумішей, що складаються з порошків титанової основи та легувальних елементів, можна суттєво знизити вартість їх виробництва [1]. Використовуючи частинки наводненого титану (гідриду титану) замість традиційного титанового порошку, вдається суттєво поліпшити властивості синтезованих сплавів і досягти комплексу фізико-механічних характеристик, що відповідають вимогам міжнародних стандартів [2–4]. Раніше ефективність цього методу, зокрема під час холодного пресування та вакуумного спікання порошкових сумішей, продемонстровано для α + β -сплаву Ti–6Al–4V та високолегованих псевдо- β -сплавів Ti–5Al–5V–5Mo–3Cr, Ti–10V–2Fe–3Al і Ti–1Al–8V–5Fe. Тут водень тимчасово є легувальною домішкою для титану, що визначає фазовий склад і механічні характеристики стартового порошку та впливає на формування з нього сплавів, а під час вакуумного спікання повністю видаляється з матеріалу. Він активізує дифузійні процеси у титані під час спікання, внаслідок чого формуються хімічно і мікроструктурно однорідні сплави з високою відносною густиною (98...99%) і регламентованим кінцевим вмістом домішок [5].

Щоб досягнути заданий хімічний склад сплавів, до порошку наводненого титану додають легувальні порошки, найчастіше – комплексні лігатури відповідного складу. Водень, виділяючись з титану під час вакуумного нагрівання порошкових сумішей, в певному температурному інтервалі створює у вакуумованій камері атмосферу зі значним парціальним тиском (до 10...50% від атмосферного в умовах наших експериментів і навіть більше всередині порошкових пресовок). Це створює умови для потенціальної взаємодії порошкових лігатур з воднем, зокрема, для їх тимчасового насичення ним, а за подальшого підвищення температури та/або зниження парціального тиску газу сприяє зневодненню. Наводнювання того

чи іншого матеріалу, як правило, викликає відповідні об'ємні ефекти, змінює його фазовий стан і фізико-хімічні властивості. Тому потенційна взаємодія порошкових лігатур з воднем може вплинути на фізичні процеси спікання і загальну кінетику його десорбції зі сумішей.

Виявили [4], що найхарактерніші об'ємні ефекти проявляються під час синтезу високолегованих титанових сплавів з вмістом легувальних елементів 14...18 mass%, причому особливості високотемпературної консолідації порошкових сумішей залежать від їх загального хімічного складу і типу лігатур. Різниця об'ємних ефектів (різна усадка) під час нагрівання сумішей різного хімічного складу проявляється в температурному інтервалі десорбції водню з порошку гідриду титану при 350...700°C, зберігаючись за подальшого підвищення температури. Отже, від температур завершення десорбції водню (від 700...800°C і вище) виявили і різницю в структурній еволюції компактованих сумішей різного складу. Це свідчить, що під час їх спікання важливу роль відіграють потенційні процеси сорбції і десорбції водню частинками лігатури за безпосереднього їх контакту з частинками гідриду титану.

Нижче вивчено закономірності взаємодії з воднем низки порошкових лігатур, що використовують для створення титанових сплавів, та визначено потенційний вплив такої взаємодії на видалення водню з порошкових сумішей та спікання порошкових частинок.

Матеріали і методика експерименту. Досліджували лігатури складу 3Ti-1Al-8V-5Fe, 1Al-8V-5Fe, 10V-2Fe-3Al та 5Ti-1,5Al-6,8Mo-4,5Fe, які використовують для синтезу високолегованих титанових сплавів (табл. 1) з порошкових сумішей на основі гідриду титану. Промислові титанові сплави, яким відповідають такі лігатури, зазвичай отримують традиційним методом литва/гарячого деформування і широко застосовують в авіа- та автомобілебудуванні. Лігатури № 1 та 4 (табл. 1), крім легувальних елементів, додатково містять 3...5 mass% титану, щоб послабити ефект Френкеля під час розвитку дифузії між частинками лігатур і титановою матрицею та пришвидшити хімічну гомогенізацію системи під час синтезу сплавів. Вводячи у лігатури титан, маємо можливість шляхом порівняльних експериментів визначити його роль у взаємодії лігатур з воднем (лігатури № 1 і 2 у табл. 1).

Таблиця 1. Лігатури та титанові сплави, що отримують з їх використанням

№ лігатур	Хімічний склад лігатур, mass%	Склад сплавів, mass%
1	3Ti-1Al-8V-5Fe	Ti-1Al-8V-5Fe
2	1Al-8V-5Fe	
3	10V-2Fe-3Al	Ti-10V-2Fe-3Al
4	5Ti-1,5Al-6,8Mo-4,5Fe	Ti-1,5Al-6,8Mo-4,5Fe (LCB – β сплав низької вартості)

Лігатури заданого складу виплавляли методом електродугового переплаву в аргоні, виливки розмелювали в аргоні до отримання порошків з розмірами частинок менше 63 μm. Таку фракцію частинок зазвичай використовують у порошкових сумішах [2-4], забезпечуючи мікроструктурну однорідність та низьку об'ємну частку залишкових пор у кінцевих сплавах.

Взаємодію водню з порошковими лігатурами досліджували на установці ИВГМ-2 [6]. Для визначення кінетики гідрування та кількості поглинутого водню порошки нагрівали в атмосфері водню (початковий тиск 0,05 МПа) до 600°C зі швидкістю 4°C/min, після чого охолоджували до кімнатної температури. Тем-

пературу початку поглинання водню лігатурою визначали за відхиленням температурної залежності тиску ($P-T$) від лінійного закону під час нагрівання, кількість поглинутого водню оцінювали за різницею тисків у камері до і після нагріву, а також зважуванням лігатур на аналітичних вагах до та після випроб. Наведені так порошкові лігатури нагрівали у вакуумованій камері дилатометричного мас-спектрометричного комплексу [7] в інтервалі від 50 до 900°C (швидкість нагрівання 7°C/min), досліджуючи кінетику десорбції водню з матеріалу.

Результати та їх обговорення. Виконані експерименти підтвердили гіпотезу про можливість взаємодії водню з порошковими лігатурами, при цьому визначили температури початку активного поглинання та його кількість в лігатурах різного складу (рис. 1).

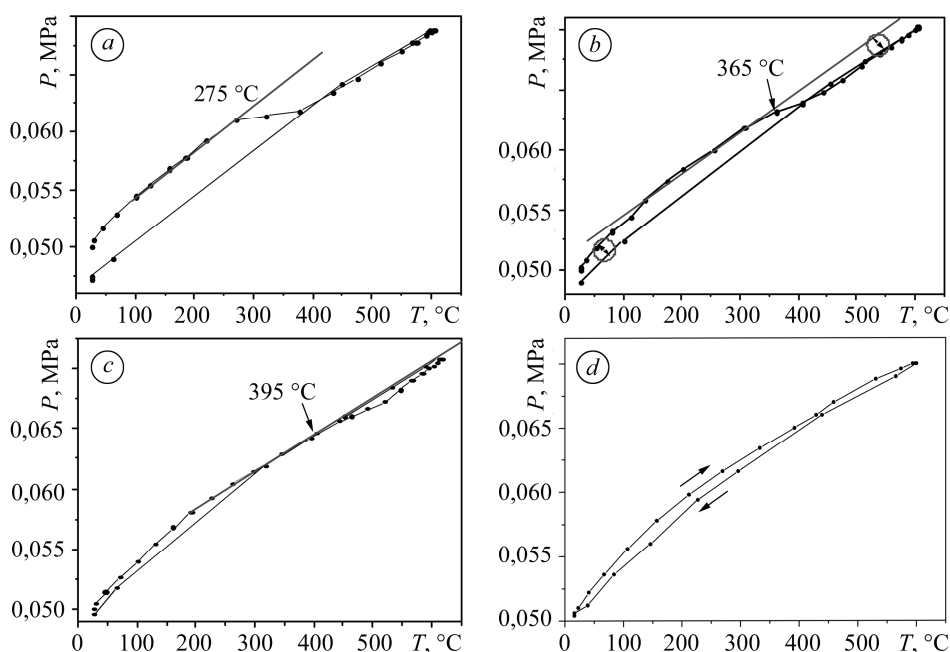


Рис. 1. Залежність тиску водню від температури в камері під час нагрівання і охолодження лігатур 5Ti-1,5Al-6,8Mo-4,5Fe (a), 3Ti-1Al-8V-5Fe (b), 10V-2Fe-3Al (c) та 1Al-8V-5Fe (d).

Fig. 1. Hydrogen pressure versus temperature for heating and subsequent cooling of powder master alloys: 5Ti-1.5Al-6.8Mo-4.5Fe (a), 3Ti-1Al-8V-5Fe (b), 10V-2Fe-3Al (c) and 1Al-8V-5Fe (d).

Виявили, що лігатура 5Ti-1,5Al-6,8Mo-4,5Fe найбільш схильна до наводнювання, ніж інші. Під час нагрівання її порошку (рис. 1a) відхилення температурної залежності тиску водню в камері від лінійного закону зафіксували при 275°C, що свідчить про початок активного його поглинання. Для лігатури 3Ti-1Al-8V-5Fe таке відхилення виявили при 365°C (рис. 1b). За подальшого підвищення температури до 600°C тиск водню в камері знову лінійно змінюється з температурою, що свідчить про завершення його поглинання лігатурами, а під час охолодження збереження цієї залежності вказує на те, що поглинутий водень з лігатур практично не виділяється. На наводнювання цих лігатур вказує також суттєве падіння кінцевого тиску водню в камері після охолодження порівняно з початковим значенням (рис. 1a і b).

Взаємодія лігатури 10V-2Fe-3Al з воднем суттєво відрізняється від двох перших. Температура початку поглинання водню становить 395°C, а процес від-

бувається в інтервалі 395...520°C (рис. 1с), але при 520...600°C, навпаки, водень частково десорбує, що можна пояснити зниженням його рівноважної концентрації в матеріалі з підвищенням температури за цього тиску. Під час охолодження кількість поглинутого водню практично не збільшується, через що тиск у камері після досліду лише незначно знижується (менш ніж на 0,5 кПа) проти початкового.

Під час нагрівання у водні лігатури 1Al-8V-5Fe від кімнатної температури до 600°C за залежністю $P-T$ взагалі не зафіксували будь-якого його поглинання (рис. 1d). Загальні результати взаємодії досліджуваних лігатур з воднем подано в табл. 2. За даними гравіметрії встановили, що приріст маси лігатур № 1; 3 і 4 після циклу нагрівання-охолодження у водні становить 0,1...0,2 mass%, а для лігатури № 2 (1Al-8V-5Fe) його не виявили.

У вищеописаних експериментах лігатури взаємодіяли з атмосферою молекулярного водню. Водночас водень, який виділяється з кристалічної ґратки гідриду титану, знаходиться в атомарному стані. Відомо [8, 9], що в місцях щільного контакту поверхонь частинок гідриду та інших металів, здатних до утворення гідридів, атоми водню можуть легко проникати з гідриду вглиб іншого матеріалу, не переходячи в молекулярний стан. Цей механізм енергетично вигідніший, ніж з атмосфери молекулярного водню, коли спершу необхідно створити умови для дисоціації молекул на поверхні металу і лише після цього атоми газу проникають вглиб матеріалу. Таким чином, можна передбачити, що без переходу водню в молекулярний стан частинки металевих лігатур у суміші з частинками гідриду титану можуть наводнюватися за значно нижчих температур і до вищих концентрацій поглинутого водню.

Таблиця 2. Параметри взаємодії з воднем порошкових лігатур

№ лігатур	Склад лігатур, mass%	Поглинання водню під час нагрівання у водні (згідно зі залежністю $P-T$)		Температура виділення основної частки водню під час нагрівання у вакуумі, °C
		температура початку поглинання, °C	падіння тиску в камері внаслідок поглинання водню, кПа	
1	3Ti-1Al-8V-5Fe	365	1.5...2	350...680
2	1Al-8V-5Fe	–	–	–
3	10V-2Fe-3Al	395 (часткове виділення при 520)	< 0,5	500...710
4	5Ti-1,5Al-6,8Mo-4,5Fe	275	3	320...600

Щоб визначити температурні інтервали та кінетику десорбції водню, порошкові лігатури № 1; 3 та 4 (табл. 2) нагрівали у вакуумованій камері [7]. За мас-спектрами виявили, що водень є основним газом, який виділяється в камері під час нагріву (рис. 2). Лігатура 5Ti-1,5Al-6,8Mo-4,5Fe виділяє його за найнижчих температур: процес, починаючись вище 200°C, має три різні за інтенсивністю стадії, а його пік припадає на 520°C. З наводненої лігатури 3Ti-1Al-8V-5Fe основна частина газу десорбує при 565°C (пік газовиділення), а відносно незначні його порції зафіксували при 150...200 і 800...900°C. Газовиділення з цих лігатур досить інтенсивне (рис. 1a і b). Лігатура 10V-2Fe-3Al виділяє небагато газу, але, в найвищому температурному інтервалі: основна частина водню виділяється в дві стадії з піками при 580 та 640°C (рис. 2).

Порівнюючи результати сорбції і десорбції водню, виявили кореляцію між температурними інтервалами цих процесів для кожної лігатури: вони відбуваються в близьких температурних інтервалах, і лігатура, яка поглинає водень при нижчих температурах, здатна і до зворотного його виділення у вакуумі.

Для оцінки об'ємних ефектів під час насичення лігатур воднем та подальшого зневоднювання досліджували лігатури 5Ti–1,5Al–6,8Mo–4,5Fe та 3Ti–1Al–8V–5Fe (рис. 1), які найбільше його поглинають. Насичували за тими ж термобаричними режимами, що і зразки на рис. 1, після чого порошки пресували в циліндричні зразки діаметром 10 mm та висотою 8...11 mm, нагрівали у вакуумі до 600°C з витримкою 30 min, фіксуючи зміну лінійних розмірів зразків до та після нагрівання. Така температура нагріву, з одного боку, досить висока для видалення основної маси водню з лігатур (згідно з даними на рис. 2), а з іншого – достатньо низька, щоб унеможливити розвиток спікання порошків і зменшити лінійні розміри зразків, пов'язані зі спіканням. Встановили, що після видалення водню лінійні розміри обох досліджуваних зразків зменшуються ізотропно на 0,2...0,3%. Отже, можна стверджувати, що об'ємні ефекти (збільшення та зменшення лінійних розмірів) під час насичення воднем та, відповідно, подальшого видалення його з лігатур 5Ti–1,5Al–6,8Mo–4,5Fe та 3Ti–1Al–8V–5Fe є саме такого порядку.

Таким чином, під час вакуумного нагрівання багатокомпонентних порошкових сумішей наводненого титану три з чотирьох лігатур тимчасово насичувалимуться воднем, який виділяється з титану, при цьому активність взаємодії з воднем визначає хімічний склад лігатур.

З порівняння лігатур 3Ti–1Al–8V–5Fe та 1Al–8V–5Fe (№ 1 та 2) чітко видно роль титану: під час його введення лігатура взаємодіє з воднем, у той час як лігатура без титану такої взаємодії не виявляє. Позитивну роль у поглинанні водню титан, очевидно, відіграє і в лігатурі 5Ti–1,5Al–6,8Mo–4,5Fe, де взаємодія відбувається за відносно невисокої температури (від 275°C) і поглинається найбільша кількість газу.

Можна передбачити [10, 11], що для активного поглинання водню порошкови лігатури повинні містити метали, які наводнюються у досить м'яких термобаричних умовах (тобто невисокі тиск та температура гідрування, близькі до умов наших експериментів), утворюючи гідриди. В досліджуваних лігатурах ними є титан і ванадій. Водночас алюміній, молібден та залізо не взаємодіють з воднем в умовах, близьких до умов нагрівання порошкових сумішей (парціальний тиск водню 10^5 Pa і нижче, що створюється в камері в інтервалі до 500...800°C), тому за значної кількості цих елементів лігатура повинна бути інертною до водню. Виявили, що за відсутності титану в лігатурах 1Al–8V–5Fe (№ 2; табл. 1) і 10V–2Fe–3Al (лігатура № 3) ванадій навіть за порівняно великого вмісту (57 і 67 mass% відповідно) не визначає кінетику сорбції–десорбції водню. Відсутність взаємодії (лігатура 1Al–8V–5Fe), або відносно слабку взаємодію з воднем (лігату-

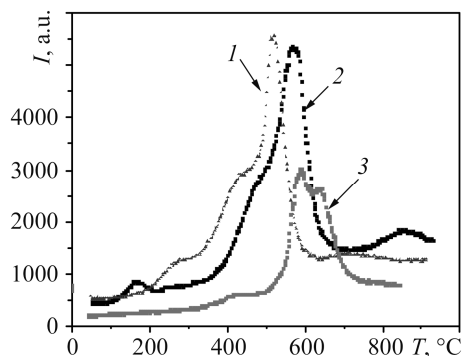


Рис. 2. Інтенсивність виділення водню під час нагрівання у вакуумі наводнених порошкових лігатур різного складу:
1 – 5Ti–1,5Al–6,8Mo–4,5Fe;
2 – 3Ti–1Al–8V–5Fe; 3 – 10V–2Fe–3Al.

Fig. 2. Intensity of hydrogen emission under vacuum heating of hydrogenated master alloy powders:
1 – 5Ti–1,5Al–6,8Mo–4,5Fe;
2 – 3Ti–1Al–8V–5Fe; 3 – 10V–2Fe–3Al.

ра 10V–2Fe–3Al) можна пояснити достатньо високою сумарною кількістю алюмінію і заліза (відповідно, 3/7 та 1/3 mass%). Водночас взаємодію з воднем лігатури 5Ti–1,5Al–6,8Mo–4,5Fe (№ 4, табл. 1), незважаючи на значну сумарну частку інертних алюмінію, заліза і молібдену (майже 72%), визначає саме активний титан.

Таким чином, під час нагрівання порошкових лігатур у сумішах з наводненим титаном водень, що виділяється з титанових частинок при 300...700°C і створює атмосферу з відповідним тиском, здатний тимчасово наводнювати частинки лігатур, а за подальшого підвищення температури виходити з них. Це свідчить, що загальна кінетика десорбції з багатокомпонентних сумішей на основі наводненого титану може змінюватися залежно від складу лігатури та її кількості у суміші. Через тимчасове насичення воднем частинок лігатури може не тільки мінятися їх фазовий стан, з'являтися об'ємні ефекти і змінюватися коефіцієнт термічного розширення, але і збільшуватися дефектність кристалічної структури [12, 13], а також можливе очищення поверхні частинок від домішок (кисень, вуглець, тощо). Так впливаючи на частинки лігатур, водень здатний суттєво інтенсифікувати дифузію в гетерогенних порошкових системах, пришвидшуючи їх спікання та хімічну гомогенізацію і забезпечуючи формування однорідних масивних сплавів. Перераховані ефекти взаємодії порошкових лігатур з воднем є важливим важелем для цілеспрямованого впливу на процеси формування сплавів з багатокомпонентних порошкових сумішей для досягнення заданих структури і властивостей.

ВИСНОВКИ

Досліджено порошкові лігатури залежно від хімічного складу під час нагрівання у водні, які здатні його поглинати при 275...395°C, а за повторного нагріву у вакуумі – десорбувати водень за температур від 300 до 700°C. За певної частки титану у лігатурах пришвидшується взаємодія з воднем, що сприяє його поглинанню, а через значну сумарну кількість алюмінію і заліза вони стають інертними до взаємодії з ним. Залежно від хімічного складу лігатур вищий температурний інтервал поглинання газу під час нагрівання у водні відповідає вищому температурному інтервалу зворотної десорбції за нагріву у вакуумі. Водень, що виділяється з гідриду титану під час нагрівання, здатний тимчасово насичувати частинки лігатур у багатокомпонентних порошкових сумішах, тому можна впливати на контрольовані дифузійні процеси спікання частинок, щоб формувати однорідні масивні сплави зі заданим комплексом властивостей.

РЕЗЮМЕ. Экспериментально исследовано взаимодействие водорода с лигатурами систем легирования Ti–Al–V–Fe, Al–V–Fe и Ti–Al–Mo–Fe, которые используют для получения титановых сплавов из порошковых смесей на основе наводороженного титана. Выявлено, что водород, выделяющийся из титана при нагреве таких смесей, в зависимости от термобарических условий и химического состава лигатур может временно их насыщать, вызывая объемные эффекты и воздействуя на дефектность кристаллической структуры и диффузионные процессы, которые определяют синтез сплавов из порошковых смесей. При нагреве лигатур в водороде определена принципиальная возможность и температурные интервалы его сорбции в зависимости от химического состава лигатуры, а при последующем нагреве в вакуумированной камере – температурные интервалы его десорбции. Титан в лигатурах активизирует взаимодействие с водородом, а из-за значительного суммарного количества алюминия и железа лигатуры становятся инертными к нему.

SUMMARY. The interaction of hydrogen and Ti–Al–V–Fe, Al–V–Fe, Ti–Al–Mo–Fe master alloy powders are experimentally investigated. The master alloys are used for production of titanium alloys with blended elemental powder approach using hydrogenated titanium. Hydrogen emitted from hydrogenated titanium under heating can temporary saturate master alloy powders depending on their chemical composition and pressure-temperature parameters. The hydrogenation/dehydrogenation results in volume changes and potentially affects crystal lattice defects and diffusion mass transfer under alloy synthesis from powder blends. The opportunity

and temperature ranges for hydrogen desorption depending on master alloy composition are experimentally established by powder heating under hydrogen atmosphere. Hydrogen desorption temperatures are found by subsequent vacuum heating of hydrogenated powders. The presence of titanium in master alloy composition activates the interaction with hydrogen, while aluminum and iron mutually make master alloys inert to hydrogen.

1. *Froes F. H. and Eylon D.* Powder metallurgy of titanium alloys // *Int. Mat. Rev.* – 1990. – **35**, № 3. – P. 162–182.
2. *Ивасишин О. М., Шпак А. П., Саввакин Д. Г.* Экономичная технология получения титановых деталей методом порошковой металлургии // *Титан.* – 2006. – № 1. – С. 31–39.
3. *Diffusion during Powder Metallurgy Synthesis of Titanium Alloys / O. M. Ivasishin, D. Eylon, V. I. Bondarchuk, and D. G. Savvakin // Defect and Diffusion Forum.* – 2008. – **277**. – P. 177–185.
4. *Ivasishin O. M. and Savvakin D. G.* The Impact of Diffusion on Synthesis of High-Strength Titanium Alloys from Elemental Powder Blends // *Key Eng. Mat.* – 2010. – **436**. – P. 113–121.
5. *Ивасишин О. М., Саввакин Д. Г., Гуменяк Н. М.* Дегидрирование порошкового гидрида титана и его роль в активации спекания // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2011. – **33**, № 7. – С. 899–917.
6. *Кобзенко Г. Ф., Школа А. А.* Реакторное устройство для исследования физико-химических процессов газонасыщения // *Заводская лаборатория.* – 1990. – № 7. – С. 41–45.
7. *Высокотемпературный дилатометрический комплекс / О. М. Ивасишин, В. Т. Черепин, В. Н. Колесник, Н. М. Гуменяк // Приборы и техника эксперимента.* – 2010. – № 3. – С. 147.
8. *Вербецкий В. Н., Митрохин С. В.* Свойства металлгидридов и перспективы их использования // *Материаловедение.* – 2009. – № 1. – С. 48–59.
9. *Дехтяренко В. А.* Водородсорбционные свойства композита (Ti–Zr–Mn–V)–Mg // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2016. – **38**, № 2. – С. 167–174.
10. *Черняева Т. П., Остапов А. В.* Водород в цирконии // *Вопросы атомной науки и техники.* – 2013. – **87**, № 5. – С. 16–32.
11. *Griessen R.* The lecture “Science and technology of hydrogen in metals” // *Chapter IX: Sustainability and hydrogen.* – Amsterdam: Vrije Universiteit, 2008.
12. *Гольцов В. А., Тимофеев Н. И., Мачикина И. Ю.* Явление фазового наклепа в гидридообразующих металлах и сплавах // *ДАН СССР.* – 1977. – **235**, № 5. – С. 1060–1063.
13. *Fukai Y.* Formation of superabundant vacancies in M–H alloys and some of its consequences: a review // *J. Alloys and Compounds.* – 2003. – **356–357**. – P. 263–269.

Одержано 04.12.2017