

ВПЛИВ ОТОЧУЮЧОГО СЕРЕДОВИЩА ПІД ЧАС ЛАЗЕРНОЇ ОБРОБКИ НА ТРИВКІСТЬ ТИТАНУ ДО ВОДНЕВОГО ОКРИХЧЕННЯ

Т. В. ПРЯДКО, В. А. ДЕХТЯРЕНКО, А. А. ШКОЛА

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

Досліджено кінетичні параметри фізико-хімічної взаємодії з воднем відпаленого титану та титану з модифікованими лазерною обробкою поверхневими шарами, які відрізняються фазовим та хімічним складом від об'єму матеріалу. Визначено можливість досягнення максимального захисту матеріалу від проникнення водню для запобігання погіршення його експлуатаційних характеристик через появу водневої крихкості.

Ключові слова: титан, лазерна обробка, поверхневі шари, каталітична здатність, проникність водню, воднева крихкість.

Вступ. Розчиняючись практично у всіх металах, водень викликає суттєві зміни фізико-хімічних і механічних властивостей. Його вплив на метали часто призводить до тяжких наслідків там, де, на перший погляд, немає ніякої небезпеки водневого руйнування. Тому завдання зниження ризику водневого пошкодження конструкцій є актуальне.

Вважають [1, 2], що деградація фізико-механічних властивостей металів за присутності водню це складний процес, який охоплює адсорбцію, абсорбцію і дифузію атомів водню в об'єм металу, де вони потім сприяють взаємодії атомів водню з дислокаціями, зародженню і поширенню тріщин, формуванню пустот, заповнених воднем високого тиску, утворенню гідридів, декогезії тощо. Стосовно титану і його сплавів обґрунтували [3] доцільність поділу прямого і непрямого впливу водню. Прямий вплив водню проявляється у безпосередній його дії на механізми зародження і поширення тріщин, а непрямий пов'язаний зі структурними змінами, зумовленими утворенням гідридів (зміна типу структури, розмірів і морфології фаз тощо). Нижче розглянуто саме непрямий вплив водню.

Способи боротьби з водневою крихкістю такі: захисні покриття; легування, яке зменшує швидкість взаємодії металу з воденьвмісним середовищем та підвищує максимально допустимі концентрації водню; періодичний вакуумний відпал виробів. Захисні покриття широко застосовують у промисловості, вони економічно ефективні. Методи їх отримання дуже різноманітні: електролітичне осадження металів і сплавів, йонна імплантація, хіміко-термічна обробка та ін. Не менш різноманітний і склад захисних плівок: оксиди, бориди, нітриди, карбіди, силіциди [4–6].

Тонкі плівки оксиду алюмінію [7–9], нітриди і карбіди титану, окремо і як композитні плівки [10–13], широко використовують як захисні бар'єрні шари для зменшення проникності водню. Але, хоча власні показники проникності водню для Al_2O_3 , TiC та TiN суттєво нижчі порівняно зі сталями, титаном та цирконієм, максимального захисту за нанесення плівок не досягають. Покриття часто мають такі енергії активації проникності, як і в матеріалі, який вони мали б захищати. Це вказує на те, що захист контролюється дефектами покриття, а не властивостями його матеріалу [14]. Відмінність коефіцієнтів термічного розширення металів та покрит-

тя призводить до розвитку великих термічних напружень, до утворення дефектів – тріщин та відшарування і, як наслідок, до зниження опору проникності водню.

Розглядаючи різні варіанти пасивації поверхні і створення бар'єрних шарів для захисту металевих виробів від проникнення водню в об'єм матеріалу, що дозволить запобігти появі водневої крихкості, дійшли висновку, що найперспективнішою є модифікація самої поверхні зі застосуванням високоенергетичних методів, а не нанесення будь-якої плівки на поверхню. Тому дослідження спрямовані на вивчення впливу лазерного опромінювання в різних газових середовищах на каталітичну здатність поверхні і проникність водню через сформований при цьому поверхневий шар.

Матеріали та методи дослідження. Для виготовлення зразків використали титан йодидний ТІ-І (ТУ48-4-282-72) чистотою 99,95%, який переплавили у лабораторній електродуговій печі із невитратним вольфрамовим електродом на охолоджуваному мідному поді шестиразовим переплавом у середовищі очищеного аргону. Після цього зливки обточили та надали кубічної форми з розміром ребра 10 mm, всі грані шліфували. Для одержання рівноважної структури та зняття напружень і наклепу, які виникли внаслідок механічної обробки, зразки, запаяні у вакуумовану (до $1,3 \times 10^{-2}$ Pa) кварцову ампулу, відпалено за температури $820 \pm 5^\circ\text{C}$ впродовж 15 h та повільно охолоджено до кімнатної температури. Після цього грані зразків промити етиловим спиртом та оброблено імпульсним випромінюванням YAG Nd-лазера з довжиною хвилі $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$ і тривалістю імпульсу 4 ms. Оброблений поверхневий шар повністю закрит об'єм зразка титану від безпосереднього контакту з навколишнім воденьвмісним середовищем.

Опромінювали зразки в азоті без (енергія імпульсу $E = 0,3$ J), а на повітрі та в аргоні з оплавленням поверхні ($E = 0,8$ J). Глибина зони лазерної дії $\sim 50 \mu\text{m}$, що становить $\approx 1\%$ від всієї товщини зразка. Тому об'ємним внеском опроміненої поверхневої зони можна знехтувати.

Металографічні дослідження здійснювали на електронному сканувальному мікроскопі VEGA3 TESCAN. Мікротвердість визначали на приладі ПМТ-3 із діамантовим індикатором типу НІМ за навантаження 100 g та його тривалості 10 s, знаходили середньоарифметичне значення з 10 вимірів. Виміри твердості використали для встановлення фазового складу, порівняльних характеристик ступеня наводнення, розподілу водню в об'ємі матеріалу, даних про вихідний стан матеріалу в цілому і в його поверхневому шарі.

Взаємодію сплавів з воднем вивчали за методом Сівертса на установці ІВГМ-2М [15] у режимі нагріву зі швидкістю $0,125^\circ\text{C/s}$ та ізотермічної витримки за температури $450 \pm 10^\circ\text{C}$ і тиску водню 0,5 МПа впродовж ~ 6 h. Сорбційно очищений водень введено за кімнатної температури і досягнення в робочому реакторі вакууму $1,33 \cdot 10^{-6}$ МПа. Кількість поглиненого водню визначали зважуванням з точністю $1,5 \cdot 10^{-5}$ g і розраховували за зміною тиску в замкнутому об'ємі.

Результати та їх обговорення. Після лазерного оплавлення поверхні Ті в середовищі Аг та обробки в газоподібному азоті без оплавлення поверхневі шари помітних структурних змін не зазнали – це твердий розчин α -Ті, який містить 20 та 13 mass% кисню, 7,5 та 4,5 mass% аргону, 3,5 та 10,2 mass% азоту, відповідно. Після оплавлення поверхневого шару зразка титану на повітрі спостерігаємо появу оксидів з кольорами мінливості та утворення двоокису титану TiO_2 на межах зерен (рис. 1).

Завдяки імплантованим елементам втілення лазерна обробка суттєво збільшує мікротвердість поверхневого шару ($HV_{0,98} \sim 700$ МПа для вихідного зразка, після обробки в азоті $HV_{0,98} \sim 1100$ МПа, в аргоні $HV_{0,98} \sim 2200$ МПа та на повітрі $HV_{0,98} \sim 2300$ МПа).

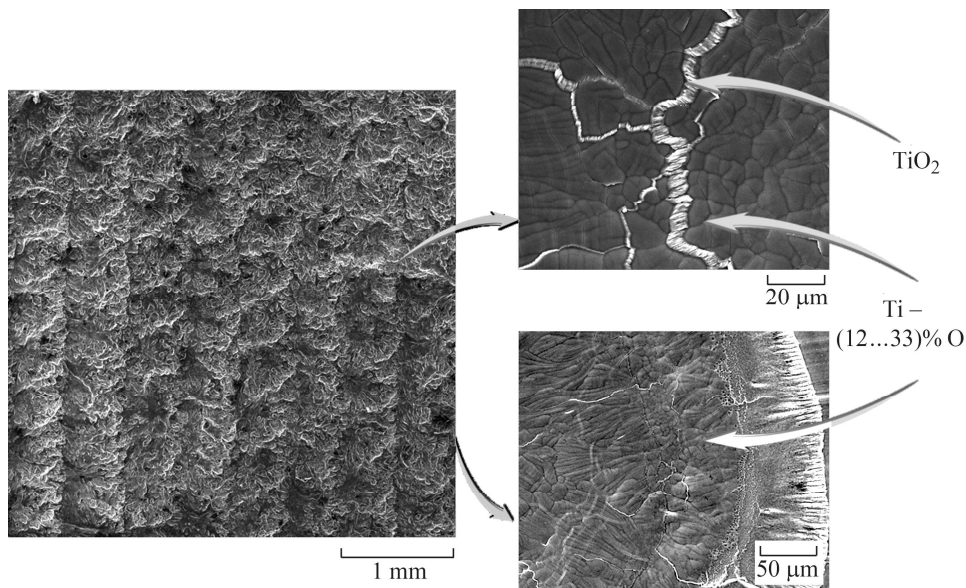


Рис. 1. Поверхня титану після обробки лазерним опроміненням на повітрі з оплавленням поверхневого шару.

Fig. 1. Titanium surface after treatment with laser radiation in air with the surface layer melting.

Температурно-баричні умови гідрування обрали значно жорсткішими за експлуатаційні для титану та сплавів на його основі. Температура ізотермічної витримки 450°C перевищує температуру початку активного гідрування сплаву, поверхня якого захищена найтривкішим покриттям.

Гідрували вихідний зразок лише до концентрації 1,7 mass% (~45 at.%, $H/Me = 0,82$), що за температури гідрування $450 \pm 10^\circ\text{C}$ відповідає утворенню β -фази, а за кімнатної температури ($\alpha' + \gamma$ -стану, де α' – пересичений твердий розчин водню в α -Ti, а γ – дигідрид титану з ГЦК-структурою. Обмеження наводнення до цієї концентрації (для досягнення якої достатньо ~3,5 h (рис. 2a)) забезпечило збереження цілісності зразка.

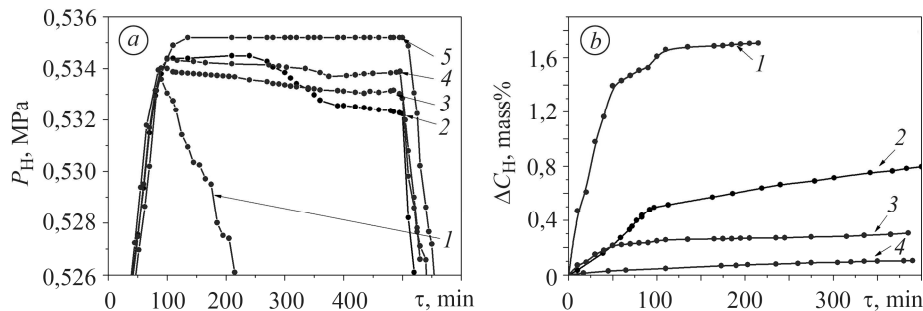


Рис. 2. Зміна тиску водню у замкнутому об'ємі (a) та концентрації поглинутого водню (b) з часом під час гідрування зразків: 1 – вихідного; 2 – з поверхнею, обробленою в азоті; 3 – у аргоні; 4 – на повітрі; 5 – без поглинання.

Fig. 2. Change of hydrogen pressure in the closed volume (a) and concentration of absorbed hydrogen (b) with time in the samples hydrogenation: 1 – original sample; 2 – with a surface treated with nitrogen; 3 – in argon; 4 – in air; 5 – without absorption.

Під час гідрування вихідного зразка на початковій стадії на поверхні утворюється гідридна β -фаза або суміш β і γ -фаз, в т.ч. зберігається певна кількість

вихідної α -фази. Згідно з працею [16], при 450°C коефіцієнт дифузії водню в β -фазі ($D_\beta \sim 2,08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) на порядок вищий, ніж у α -фазі ($D_\alpha \sim 3,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$). У поверхневому шарі з β -фазою коефіцієнт дифузії водню перевищує коефіцієнт дифузії в об'ємі зразка, що містить здебільшого α -фазу. Тому швидкість гідрування постійно зростає до досягнення концентрації $\sim 1,4 \text{ mass\% H}$ (рис. 2b, крива 1). З подальшим збільшенням товщини гідридного шару потік водню через нього зменшується, оскільки його концентрація (досягнувши максимального значення для β -фази) мало змінюється, а довжина шляху в шарі зростає. В результаті зниження загального потоку водню призводить до зменшення швидкості поглинання.

Вплив поверхневого шару на поглинання водню в об'ємі матеріалу слід розглядати з двох позицій: водневої проникності шару і каталітичної дії модифікованої поверхні на дисоціацію молекули водню. Тут швидкість формування поверхневого гідридного шару або початкову швидкість поглинання водню (рис. 3) визначають сумарним ефектом каталітичної здатності поверхні і проникністю сформованого поверхневого шару.

Рис. 3. Швидкість поглинання водню під час гідрування зразків:
1 – вихідного;
2 – з поверхнею, обробленою в азоті;
3 – у аргоні; 4 – на повітрі
(□ – початкова та ■ – середня швидкості).

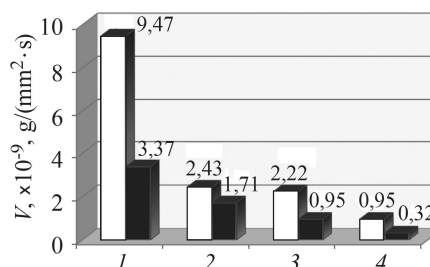


Fig. 3. Rate of hydrogen absorption under samples hydrogenation:
1 – original sample; 2 – with a surface treated with nitrogen; 3 – in argon; 4 – in air
(□ – initial and ■ – average speeds).

Водень металевими матеріалами поглинається тільки в атомарному стані, утворюючись у власному (водневому) середовищі, починаючи з температур $\sim 1700^\circ\text{C}$. На поверхні металів водень дисоціює за нижчих температур. Температура, за якої починається дисоціація молекули водню визначається каталітичною здатністю поверхні, яку можна оцінити за тривалістю інкубаційного періоду під час ізотермічної витримки у водні або температурою початку активного поглинання водню за нагріву. Тут каталітичну здатність поверхні оцінювали за температурою початку активного поглинання водню під час нагрівання. Для вихідного зразка це 295°C , після обробки в азоті 410°C , в аргоні 395°C та на повітрі 415°C , з чого слідує, що найвища каталітична здатність притаманна поверхні вихідного зразка. Лазерна обробка призводить до зниження каталітичної здатності поверхні у ряді: $\text{Ti (вих.)} \rightarrow \text{Ti (Ar)} \rightarrow \text{Ti (N}_2) \rightarrow \text{Ti (повітря)}$.

Зменшення швидкості поглинання водню на початковій стадії порівняно з вихідним зразком також обумовлено меншою проникністю меж поверхневого шару і зниженням дифузійної рухливості водню в ньому в зв'язку зі зайнятістю частини октаедричних пустот та блокуванням меж зерен імплантованими атомами, а також привнесеними змінами у електронну структуру. Про це свідчить кількість поглинутого водню зразками за однакових температур і тиску: $C_H = 1,7 \text{ mass\%}$ для вихідного зразка, $C_H = 0,96 \text{ mass\%}$ для зразка з поверхнею, обробленою в азоті, $C_H = 0,26 \text{ mass\%}$ – в аргоні та $C_H = 0,11 \text{ mass\%}$ – на повітрі.

Аналізом структури поверхні та об'єму зразків після гідрування (рис. 4) підтверджено, що у титані під час наводнення утворюється гідрид у вигляді пластинок уздовж певних кристалографічних напрямків всередині зерна чи на його межах.

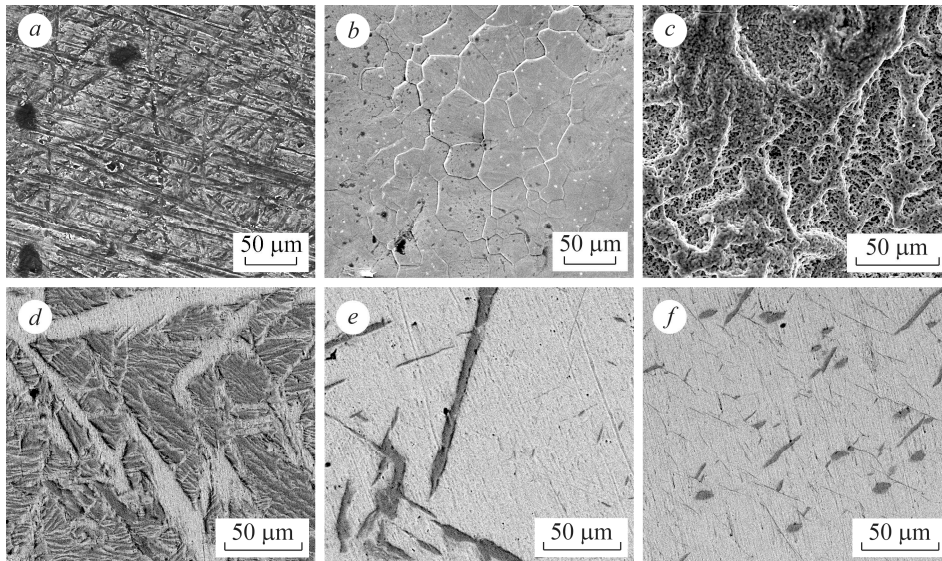


Рис. 4. Структура поверхні та об'єму зразків з поверхневими шарами, сформованими в атмосфері азоту (*a, d*), аргону (*b, e*) та на повітрі (*c, f*) після гідрування.

Fig. 4. Structure of the surface and volume of samples with surface layers formed in the atmosphere of nitrogen (*a, d*), argon (*b, e*) and air (*c, f*) after hydrogenation.

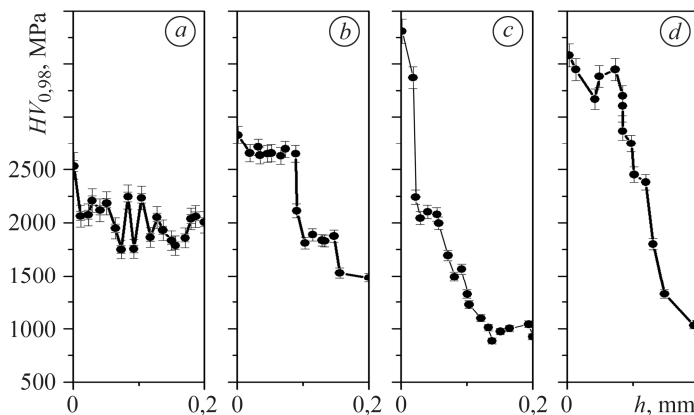


Рис. 5. Мікротвердість у приповерхневому шарі зразків після гідрування: *a* – вихідний; *b* – з поверхнею, обробленою в азоті; *c* – в аргоні; *d* – на повітрі.

Fig. 5. Microhardness in the near-surface layer of samples after hydrogenation: *a* – original sample; *b* – with a surface treated with in nitrogen; *c* – in argon; *d* – in air.

Надзвичайно інформативними для розуміння розподілу водню в об'ємі зразка є діаметричні дослідження. Проаналізовано [17] зміни мікротвердості титану залежно від кількості поглинутого водню, згідно з якими, зі збільшенням концентрації водню мікротвердість $HV_{0,98}$ безперервно зростає від ~ 700 МПа для вихідного зразка до ~ 2000 МПа для гідрованого до 1,5 mass% Н.

Як зазначено вище, завдяки імплантованим елементам втілення лазерна обробка суттєво збільшує мікротвердість поверхневого шару. Після гідрування $HV_{0,98}$ для усіх зразків очікувано зростає. Мікротвердість на глибині до 0,2 mm для вихідного зразка вказує, що у цьому шарі концентрація водню не менша за 1,5 mass%, а для зразків з поверхнями, модифікованими у аргоні та на повітрі – співмірна з $HV_{0,98}$ негідрованого зразка (рис. 5).

ВИСНОВКИ

Лазерна обробка призводить до зниження каталітичної здатності поверхні, яка залежить від середовища опромінення: Ti (вих.) $\rightarrow Ti$ (Ar) $\rightarrow Ti$ (N_2) $\rightarrow Ti$ (повітря). Зменшення швидкості поглинання водню порівняно з вихідним зразком обу-

мовлене меншою проникністю меж поверхневого шару та зниженням дифузійної рухливості водню в цьому шарі у зв'язку зі зайнятістю частини октаедричних поротот та блокуванням меж зерен імплантованими елементами. Найефективніший захист забезпечує поверхневий шар, сформований лазерним опалвленням на повітрі.

РЕЗЮМЕ. Исследовано кинетические параметры физико-химического взаимодействия с водородом отожженного титана и титана с модифицированными лазерной обработкой поверхностными слоями, отличающиеся фазовым и химическим составом от объема материала. Определена возможность достижения максимальной защиты материала от проникновения водорода для предотвращения ухудшения его эксплуатационных характеристик, связанных с появлением водородной хрупкости.

Ключевые слова: титан, лазерная обработка, поверхностные слои, каталитическая способность, проницаемость водорода, водородная хрупкость.

SUMMARY. The kinetic parameters of physicochemical interaction with hydrogen of annealed titanium and titanium with modified laser treated surface layers, differing in phase and chemical composition from the material volume is investigated. The possibilities of achieving the maximum material protection against hydrogen penetration is determined to prevent deterioration of its operational characteristics, caused by the appearance of hydrogen brittleness.

Keywords: titanium, laser treatment, surface layers, catalytic activity, hydrogen permeability, hydrogen brittleness.

1. Nelson H. G. Hydrogen embrittlement // Treatise on Materials Science and Technologies. – 1983. – **25**. – P. 275–359.
2. Hirth J. P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel // Metallurgical Transactions A. – 1980. – **11A**. – P. 861–890.
3. Комтерилл П. Водородная хрупкость металлов. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 118 с.
4. Madina V. and Azkarate I. Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: Hydrogen embrittlement of titanium alloys // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2009. – **34**, № 14. – P. 5976–5980.
5. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. – М.: Metallurgizdat, 1985. – 216 с.
6. Deoxidation of Titanium alloy using hydrogen / Y. Su, L. Wang, L. Luo, X. Jiang, J. Xuo, and H. Fu // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2009. – **34**, № 21. – P. 8958–8963.
7. Takamura Y. Hydrogen permeation barrier performance characterization of vapor deposited amorphous aluminum oxide films using coloration of tungsten oxide // Surf. and Coat. Techn. – 2002. – **153**, № 2–3. – P. 114–118.
8. Гапонцев А. В., Кондратьев В. В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах // Успехи физич. наук. – 2003. – **173**, № 10. – С. 1107–1129.
9. Hydrogen permeability of sintered aluminum oxide / R. M. Roberts, T. S. Elleman, I. H. Ralmour, and K. Verghese // J. of the American Ceram. Soc. – 1979. – **62**, № 9–10. – P. 495–499.
10. Tazhibaeva I. L. Hydrogen permeation through steels and alloys with different protective coatings // Fusion Eng. and Design. – 2000. – **51–52**. – P. 199–205.
11. Shan C. Behaviour of diffusion and permeation of tritium through 316L stainless steel with coating of TiC and TiN + TiC // J. of Nuclear Mat. – 1992. – **191–194**, Part A. – P. 221–225.
12. Henager C. H. Hydrogen Permeation Barrier Coatings / Eds.: R. H. Jones, G. J. Thomas // Mat. Hydrogen Economy. – 2007. – P. 181–190.
13. Tamura M. and Eguchi T. Nanostructured thin films for hydrogen-permeation barrier // J. of Vacuum Sci. & Techn. – 2015. – **A 33**. – P. 415031–415036.
14. Forcey K. S. Formation of tritium permeation barriers by CVD // J. of Nuclear Mat. – 1993. – **200**, № 3. – P. 417–420.
15. Кобзенко Г. Ф., Школа А. А. Реакторное устройство для изучения реакции металл–газ // Заводская лаборатория. – 1990. – № 7. – С. 41–45.
16. Wasilewski R. I. and Kehl G. L. Diffusion of hydrogen in Titanium // Metalurgia. – 1954. – **50**, № 301. – P. 225–230.
17. Школа А. А. Особенности поглощения водорода поликристаллическим Ti и сплавами TiAl: дис. канд. тех. наук. – Киев, 1994. – 130 с.

Одержано 22.04.2019