УДК 539.51

## ВЛИЯНИЕ ТОКА ПУЧКА ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОМ СПЛАВЛЕНИИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ті–6АІ–4V НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ ГАЗОФАЗНОМ НАВОДОРОЖИВАНИИ

© 2019 г. Н. С. Пушилина<sup>1, \*</sup>, В. Н. Кудияров<sup>1</sup>, М. С. Сыртанов<sup>1</sup>, Е. Б. Кашкаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, Россия \*E-mail: pushilina@tpu.ru Поступила в редакцию 10.06.2018 г. После доработки 15.07.2018 г. Принята к публикации 18.07.2018 г.

Показано, что структура изготовленного методом электронно-лучевого сплавления титанового сплава Ti-6Al-4V представлена исходными зернами  $\beta$ -фазы (размером более 40 мкм), внутренний объем зерен заполнен выделениями  $\alpha$ -фазы в виде пластин. Средний размер  $\alpha$ -пластин составляет 1.6, 2 и 5 мкм при токах сплавления 2, 2.5 и 3 мА соответственно. Рентгеновская дифрактометрия *in situ* с использованием синхротронного излучения показала, что при наводороживании до концентрации 0.6 мас. % при температуре 650°С и давлении 1 атм фазовые переходы в сплаве титана разделяются на три основных этапа. Увеличение тока пучка от 2 до 3 мА существенно не влияет на фазовый состав сплава. В процессе насыщения водородом скорость роста объемного содержания  $\beta$ -фазы ниже при более высоком токе пучка, что связано с увеличением размера  $\alpha$ -пластин.

Ключевые слова: титановый сплав Ti–6Al–4V, электронно-лучевое сплавление, ток пучка, структура, фазовые переходы, наводороживание, синхротронное излучение.

**DOI:** 10.1134/S0207352819050172

## введение

Аддитивное производство титановых сплавов является передовым и интенсивно развивающимся направлением современного материаловедения в связи с широким применением этих сплавов в различных отраслях промышленности [1-5]. На сегодняшний день выявлены основные закономерности изменения структуры и свойств сплава Ti-6Al-4V в зависимости от режимов печати [1-6]. Одним из важных и интересных аспектов изучения аддитивных материалов является установление закономерностей взаимодействия водорода с титановыми сплавами, изготовленными методом электронно-лучевого сплавления. Содной стороны, этот метод рассматривается как основной метод производства титановых изделий для авиастроения, двигателестроения и ракетостроения. С другой стороны, внедрение водорода в аддитивно произведенный титановый сплав при определенных условиях позволит улучшить физико-механические свойства готовых изделий [6-8]. Кроме этого, проникновение и накопление водорода в изделия из титана изменяет их физико-химические и эксплуатационные свойства и приводит к замедленному разрушению по механизму водородного охрупчивания [9–11]. В то же время практически не исследовано взаимодействие водорода и его влияние на свойства изделий из порошка Ti-6Al-4V, изготовленных электронно-лучевым плавлением. Для полного понимания особенностей взаимодействия водорода с титановыми сплавами необходима детальная информация о фазовых переходах в системе титан-водород при их наводороживании [12]. Такая информация может быть извлечена из данных дифракционных измерений с использованием синхротронного излучения, полученных непосредственно в процессе проведения экспериментов по наводороживанию материала. В настоящей работе исследованы структурные особенности и фазовые переходы при газофазном наводороживании в титановом сплаве Ti-6Al-4V, изготовленном методом электронно-лучевого сплавления при различных значениях тока пучка.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы изготавливали на установке электронно-лучевого сплавления, спроектированной и собранной в Томском политехническом университете. Технические характеристики установки следующие: ускоряющее напряжение 60 кВ, рабочий вакуум 5  $\times$  10<sup>-3</sup> Па, область построения образцов 150 × 150 мм. потребляемая мошность 6 кВт. Образцы изготавливали из порошка Ti-6Al-4V производства НОРМИН (Россия) марки ПТН-7. Средний размер зерен порошка варьировался от 50 до 100 мкм. В качестве подложки использовали нержавеющую сталь. Диаметр луча при прогреве составил 4 мм, скорость перемещения электронного луча при прогреве 16000 мм/с. Была подготовлена серия образцов, различающихся значениями тока сплавления от 2 до 3 мА. После процедуры прогрева на подложку насыпали порошок, толщина каждого слоя составляла порядка 100 мкм. Перед расплавлением каждого слоя порошок предварительно нагревали и спекали при высоких скоростях сканирования электронного луча. Далее осуществляли плавление по контуру изготавливаемых образцов. После заполняли центральную область образцов. Траектория электронного луча представляла собой линию типа змейки. Образцы были в виде квадратных пластинок стороной 20 мм и толщиной 2 мм.

Микроструктуру образцов изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) в микроскопе SEM 515 Philips, Eindhoven, Нидерланды. Перед микроструктурными исследованиями осуществляли химическое травление образцов в растворе Кролла (1.5% HF, 2.5% HNO<sub>3</sub> и 96%  $H_2O$ ).

Проведено наводороживание образцов из газовой среды при температуре 650°С и давлении 1 атм на установке Gas Reaction Controller фирмы Advanced Materials Corporation, США [13]. После насыщения была измерена концентрация водорода при помощи анализатора водорода RHEN602 фирмы LECO.

Исследования in situ фазовых переходов в системе Ti-6Al-4V-водород при наводороживании проводили на станции "Прецизионная дифрактометрия II" Института ядерной физики СО РАН на канале № 6 синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3 [14, 15]. Особенностью станции является применение на порошковом дифрактометре однокоординатного детектора ОД-3М. Детектор состоит из многопроволочной пропорциональной газовой камеры, регистрирующего блока с координатным процессором и компьютера [16]. Однокоординатные детекторы регистрируют рассеянное излучение одновременно в некотором интервале углов (~30°) по 3328 каналам с быстродействием до 10 МГц. Исследуемый образец помещали в камеру, которую прокачивали аргоном для удаления воздуха, и осуществляли линейный нагрев образца до температуры 650°С со скоростью 6 град/мин. Затем напускали водород в реакционную камеру, давление в камере 1 атм было постоянным. Запись дифрактограмм осуществляли каждую минуту при наводороживании, всего было получено 70 дифрактограмм. Обработку измеренных дифрактограмм и идентификацию рефлексов проводили с использованием программ PDF-2-search-match, FullProf, Crystallographica.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны микроскопические изображения поверхности образцов и гистограммы распределения размеров пластин  $\alpha$ -фазы сплава Ti-6Al-4V, изготовленного методом электроннолучевого сплавления при разных токах пучка.

Микроструктура образцов представлена исходными β-зернами (размером более 40 мкм), внутренний объем зерен заполнен выделениями α-фазы в виде пластин. Средний размер α-пластин составляет 1.6, 2 и 5 мкм при токах сплавления 2. 2.5 и 3 мА соответственно. На рис. 1 светлые выступы на поверхности образцов соответствуют выделениям β-фазы. Известно, что внутризеренная структура титановых сплавов в литом состоянии определяется химическим составом сплава и скоростью охлаждения металла после литья [17]. В частности, скорость охлаждения будет определять вид и форму выделения α-фазы. Такие дефекты структуры, как межфазные границы, границы зерен β-фазы являются местами предпочтительного выделения α-фазы при медленном охлаждении. Форма частиц α-фазы в конечной структуре сплава повторяет форму деформированных частиц, а остаточная β-фаза расположена в виде разрозненных участков по границам α-фазы. При высоких скоростях охлаждения выделение α-фазы происходит не только на межфазных границах, но и в виде оторочки по границам В-фазы и заполняет внутренний объем β-зерен.

Результаты рентгеноструктурных исследований *in situ* образцов Ti-6Al-4V, полученных методом электронно-лучевого сплавления, в процессе насыщения водородом представлены на рис. 2. Установлено, что фазовые переходы в сплаве титана разделяются на три основных этапа. Первый этап характеризуется смещением рефлексов В-фазы титана в сторону меньших углов при практически неизменном положении рефлексов α-фазы. Это связано с тем, что растворимость водорода в α-фазе пренебрежимо мала по сравнению с β-фазой [18]. На начальном этапе гидрирования (около 10 мин) для образца, полученного при токе пучка 3 мА, скорость поглощения водорода относительно невысокая. так как лиффузия водорода происходит в основном через α-фазу, объемное содержание которой составляет более 95%. Поскольку водород является стабилизатором β-фазы в титане,  $\alpha$ -фаза превращается в  $\beta$ -фазу,



**Рис. 1.** РЭМ-изображения поверхности (а, в, д) и гистограммы распределения размеров пластин α-фазы (б, г, е) титанового сплава Ti–6Al–4V, изготовленного методом электронно-лучевого сплавления при токе пучка: 2 (а, б); 2.5 (в, г); 3 мА (д, е).

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 5 2019



**Рис.** 2. Дифрактограммы в процессе наводороживания сплава Ti-6Al-4V, полученного электронно-лучевым сплавлением при токе пучка 2 (а) и 3 мА (б).

растворимость водорода в которой составляет 1.52 мас. % [19]. Таким образом, на следующем этапе гидрирования (10-20 мин) происходит увеличение объемной доли β-фазы, которое проявляется в увеличении интенсивности рефлексов β-фазы и снижении интенсивности рефлексов α-фазы. После 20 мин наводороживания наряду с ростом объемной доли β-фазы наблюдается трансформация  $\alpha$ -фазы в  $\alpha_2$ -фазу на основе интерметаллида Ті<sub>3</sub>АІ. Процесс насыщения водородом может приводить к перераспределению Al в титане и локальному накоплению Al свыше 7 мас. %, что приводит к образованию α<sub>2</sub>-фазы [19]. Структурно-фазовый переход  $\alpha$ -фазы в  $\alpha_2$ -фазу в процессе газофазного гидрирования при температуре 650°С наблюдался в [20]. Необходимо также отметить, что анализ дифракционных картин не показал формирование δ-гидрида титана в процессе насыщения образцов в потоке водорода, концентрация водорода достигала 0.6 мас. %.

По данным рентгеновских исследований *in situ* в образцах, изготовленных при различных токах электронно-лучевого сплавления, снижается скорость роста объемного содержания β-фазы с



**Рис. 3.** Кривые сорбции водорода титановым сплавом Ti-6Al-4V, полученным электронно-лучевым сплавлением при токе пучка 2 (1), 2.5 (2) и 3 мА (3).

ростом тока пучка. Это свидетельствует об уменьшении скорости поглощения водорода сплавом Ti–6Al–4V, полученным методом электронно-лучевого сплавления, что связано с увеличением размера пластин  $\alpha$ -фазы в процессе изготовления образцов. Уменьшение скорости поглощения водорода с увеличением размера структурных составляющих (размеров  $\alpha$ -пластин) подтверждается результатами расчета скорости сорбции водорода образцами при наводороживании на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller (рис. 3).

Скорость сорбции водорода образцами, полученными электронно-лучевым сплавлением при токе пучка 2 мА, составило  $3.3 \times 10^{-3}$  см<sup>3</sup>[H<sub>2</sub>]/(с · см<sup>2</sup>). Увеличение тока пучка до 2.5 и до 3 мА приведо к снижению скорости сорбции водорода до 2.5 ×  $\times 10^{-3}$  и  $1.25 \times 10^{-3}$  см<sup>3</sup>[H<sub>2</sub>]/(с · см<sup>2</sup>) соответственно. Данные о скорости поглощения водорода находятся в хорошем согласии с литературными данными [21, 22]. На кинетику поглощения титановыми сплавами водорода существенно влияет размер зерна и форма микрозерен, доля и распределение β-фазы. Образцы с мелким зерном более интенсивно поглощают водород, чем образцы с крупным зерном [21, 22]. Титан, имеющий структуру, состоящую из вытянутых зерен, в несколько раз быстрее поглошает заданное количество водорода, чем титан, имеющий равноосную структуру [21, 22]. По этой причине увеличение размера пластин α-фазы приводит к снижению скорости наводороживания образцов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована микроструктура титанового сплава Ti–6Al–4V, изготовленного методом электронно-лучевого сплавления при различных значениях тока пучка. Показано, что структура

сплава представлена исходными β-зернами (размером более 40 мкм), внутренний объем которых заполнен выделениями α-фазы в виде пластин. Средний размер пластин составляет 1.6, 2 и 5 мкм при токах сплавления 2, 2.5 и 3 мА соответственно. Исследования in situ фазовых переходов показали, что фазовые переходы в сплаве титана разделяются на три основных этапа при наводороживании до концентрации 0.6 мас. % при температуре 650°С, давлении 1 атм. Увеличение тока пучка от 2 до 3 мА сушественно не влияет на фазовый состав сплава при наводороживании, а в процессе насыщения водородом скорость роста объемного содержания β-фазы ниже при более высоком токе пучка. Это свидетельствует об уменьшении скорости поглошения водорода при увеличении тока пучка, что связано с увеличением размера пластин α-фазы титана.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института катализа СО РАН Шмакову А.Н. и Винокурову З.С. за помощь в проведении исследований на станции "Прецизионная дифрактометрия II". Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-79-20100), а также в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wang K. // Mater. Sci. Engin. A. 1996. V. 213. Iss. 1–2. P. 134.
- Gurrappa I. // Mater. Characterization. 2003. V. 51. Iss. 2–3. P. 131.
- 3. Schutz R.W., Watkins H.B. // Mater. Sci. Engin. A. 1998. V. 243. Iss. 1–2. P. 305.

- 4. Yamada M. // Mater. Sci. Engin. A. 1996. V. 213. Iss. 1–2. P. 8.
- Brewer W.D., Bird R.K., Wallace T.A. // Mater. Sci. Engin. A. 1998. V. 243. Iss. 1–2. P. 299.
- Gil Mur F.X., Rodríguez D., Planell J.A. // J. Alloys Compd. 1996. V. 234. P. 287.
- 7. Lunarska E., Chernyayeva O., Lisovytskiy D. et al. // Mater. Sci. Engin. C. 2010. V. 30. P. 181.
- Furuya Y., Takasaki A., Mizuno K. et al. // J. Alloys Compd. 2007. V. 446–447. P. 447.
- 9. Eliezer D., Tal-Gutelmacher E., Cross C.E. et al. // Mater. Sci. Engin. A. 2006. V. 421. P. 200.
- 10. *Tal-Gutelmacher E., Eliezer D., Abramov E. //* Mater. Sci. Engin. A. 2007. V. 445–446. P. 625.
- 11. Zeppelin F., Haluska M., Hirscher M. // Thermochim. Acta. 2003. V. 404. P. 251.
- 12. Скворцова С.В., Панин П.В., Ночовная Н.А. и др. // Технология легких сплавов. 2011. № 4. С. 35.
- 13. Lider A.M., Pushilina N.S., Kudiiarov V.N. et al. // Appl. Mechan. Mater. 2013. V. 302. P. 92.
- Шмаков А.Н., Толочко Б.П., Жогин И.Л., Шеромов М.А. // Тез. докл. VII нац. конф. РСНЭ-НБИК 2009. М.: ИК РАН–РНЦ КИ, 2009. С. 559.
- 15. Шмаков А.Н., Иванов М.Г., Толочко Б.П. и др. // Тез. докл. XVIII Междунар. конф. по использованию синхротронного излучения. Новосибирск, 2010. С. 68.
- 16. Аульченко В.М. // Школа молодых специалистов "Синхротронное излучение. Дифракция и рассеяние" Новосибирск, 2009. С. 6.
- 17. Аношкин Н.Ф., Белов А.Ф., Глазунов С.Г. и др. Металлография титановых сплавов. М.: Металлургия, 1980. 464 с.
- 18. Zhu T., Li M. // J. Alloys Compd. 2009. V. 481. P. 480.
- Kim Y.K., Kim H.K., Jung W.S., Lee B.J. // Comput. Mater. Sci. 2016. V. 119. P. 1.
- Sun P., Fang Z.Z., Koopman M. et al. // Acta Materialia. 2015. V. 84. P. 29.
- 21. Kolachev B.A., Mamonova F.S., Lyasotskaya V.S. // Metal Sci. Heat Treatment. 1975. V. 17. P. 695.
- 22. *Tal-Gutelmacher E., Eliezer D.* // Mater. Transac. 2004. V. 45. P. 1594.

# Influence of Current Beam on Structural Features and Phase Transitions during Hydrogenation in Electron Beam Melted Titanium Alloy Ti-6Al-4V

## N. S. Pushilina, V. N. Kudiiarov, M. S. Syrtanov, E. B. Kashkarov

The structure of the titanium alloy Ti–6Al–4V fabricated by the electron beam melting is shown to be represented by the initial  $\beta$ -phase grains (more than 40  $\mu$ m in size); the internal volume of the grains is filled with  $\alpha$ -phase precipitates in the form of plates. The average size of the  $\alpha$ -plates is 1.6, 2, and 5  $\mu$ m at beam currents of 2, 2.5, and 3 mA, respectively. *In situ* X-ray diffractometry using synchrotron radiation has been shown that phase transitions in the titanium alloy are divided into three main stages during hydrogenation to a concentration of 0.6 wt % at a temperature of 650°C and pressure of 1 atm. An increase in the beam current from 2 to 3 mA does not significantly affect the phase composition of the alloy. The growth rate of the volume content of the  $\beta$ -phase is lower at a higher beam current during hydrogenation. This indicates a decrease in the rate of hydrogen absorption with increasing beam current, which is associated with an increase in the size of  $\alpha$ -plates.

**Keywords:** titanium alloy Ti–6Al–4V, electron beam melting, current beam, structure, phase transitions, hydrogenation, synchrotron radiation.