

06

Термоэлектрические свойства гидрированного сплава Ti-6Al-4V, подвергнутого механическому воздействию и облучению электронами

© В.В. Ларионов, Е.Н. Степанова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Инженерная школа ядерных технологий, 634050 Томск, Россия

e-mail: lvv@tpu.ru

Поступило в Редакцию 16 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 10 марта 2024 г.

Принято к публикации 15 марта 2024 г.

Исследованы термоэлектрические свойства гидрированного сплава Ti-6Al-4V (содержание водорода 0.002 и 0.23 mass.%), подвергнутому механическому разрыву (от 25 до 450 МПа) и облучению потоком электронов с энергией 18 keV, плотностью энергии до 25 J/cm² и длительностью 15 μs. Отмечена роль отдельных компонент Al и V относительно изменения термоэлектрических свойств сплава. Представляют интерес не только стабилизация фаз, но и трансформация изучаемого сплава в слоистую среду, благодаря гидрированию и закреплению водорода в ловушках. Изменение коэффициента Зеебека S варьируется для различных условий в интервале от 0.0011 до 0.0030 mV/K и сопровождается инверсией знака термоэдс. Такого рода сплав может быть пригоден в силу стабильности и прочностных свойств для применения в системах контроля свойств имплантатов и нетрадиционной энергетики.

Ключевые слова: термоэдс, Ti, Al, V, коэффициент Зеебека, импульсные электроны, водород.

DOI: 10.61011/JTF.2024.05.57814.311-23

Введение

Сплав Ti-6Al-4V широко применяется в качестве материала для имплантатов в системе аддитивных технологий, в аэрокосмической промышленности и химической индустрии, при производстве газовых турбин, оружия, в бытовой электронной технике [1,2]. Алюминий в сплаве стабилизирует α -фазу титана, а ванадий стабилизирует β -фазу. Гидрирование титана, как элемента водородных технологий, зависит от многочисленных факторов, в частности от фазового состояния. Атомы водорода легче диффундируют в решетке β -Ti, чем в решетке α -Ti. В межфазном состоянии $\alpha + \beta$ атомы водорода, занимающие тетраэдрическую пустоту β -фазы, будут доминировать в процессе диффузии. Для нестехиометрического дигрида δ -TiH_{2-x} с гранецентрированной кубической (ГЦК) подрешеткой Ti энергии активации диффузии водорода лежат в интервале 0.46–0.53 eV [1–3]. Так, коэффициенты диффузии водорода для α - и β -фазы, согласно закону Аррениуса по температуре, равны соответственно $D_\alpha = 1.8 \cdot 10^{-2} \exp\{-12380/(RT)\} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_\beta = 1.95 \cdot 10^{-3} \exp\{-6640/(RT)\} \text{ cm}^2/\text{s}$, где показатель экспоненты дан в cal/mol. Для H в α -фазе титана коэффициент диффузии при 313 K $D = 2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, в β -фазе титана при 303 K $D = 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ [1–3]. Насыщение титана водородом в его α -состоянии невозможно, в то время как в β -титане существуют тетраэдрические поры, по размеру близкие к атомарному радиусу водорода, поэтому β -титан хорошо наводороживается. Эти состояния влияют на термоэлектрические свойства

исследуемого сплава. Интерес представляет не столько стабилизация фаз, но и трансформация сплава в слоистую среду для возможного применения в новейших системах двумерных материалов. Под слоистостью понимаются концентрационные слои водорода в сплаве, вызванные наличием ловушек водорода. Встраивание в различные конструкции, например датчиков нагрузки, чтобы отслеживать состояние конструкционных материалов, вызывает повышенные требования к механической прочности датчиков. Предполагается, что ключом ко многим технологиям служит слоистая среда, когда основой изделий служат двумерные материалы. Их можно использовать для покраски объектов различного назначения, изготавливать датчики для контроля трещин, наружных дефектов и т.д. [2,4,5]. Пленки из них, предназначенные для поглощения радиоволн, могут питать электронные устройства. Интересны однофазные или композиционные материалы, когда состав или микроструктура изменяются равномерно или практически скачкообразно, что обеспечивает изменение локальных свойств материалов [2,4–6]. Известно, что в ряде случаев гидрирование приводит к возникновению слоистости среды [1,7]. Водород в материале существенно влияет на фазовый состав и тип дефектов [8,9], так как вызывает образование дефектов в материалах и активно взаимодействует с имеющимися дефектами структуры [8–10]. Широкое применение обсуждаемых материалов ставит проблему повышения динамической прочности, уменьшения износа, увеличение коррозионной стойкости [8,9]. Решением данной проблемы является применение им-

плантации поверхности ионами, облучение электронами и другими заряженными частицами [11–13]. Эффективность данного способа зависит, в свою очередь, от многочисленных факторов, таких, как образование дефектов в поверхностном слое, дополнительных напряжений, образованию нежелательных примесей, изменению фазового состава, и, в нашем случае, изменению термоэлектрических свойств материала. В поверхностном слое при облучении происходит изменение фазового состава из-за высокой температуры. Плотность дефектов повышается, что в свою очередь создает нестабильность свойств изделий, вызванную высокой температурой. Модифицированный поверхностный слой и внедренный водород могут влиять на эксплуатационные свойства изделий при деформации и приводить к искажению их термоэлектрических свойств.

Цель настоящей работы — исследование термоэлектрических свойств гидрированного сплава Ti-6Al-4V, подвергнутого механическому воздействию и облучению электронами.

1. Образцы и методы исследования

Эксперименты проводились на двухфазном ($\alpha + \beta$) титановом сплаве Ti-6Al-4V с содержанием Al 5.9 и V 3.9 mass.%. Водород в исходном сплаве Ti-6Al-4V содержался в количестве около 0.002 mass.%. Для сравнения были изготовлены образцы технического титана VT1-0 с различными концентрациями водорода. Концентрация водорода была измерена газоанализатором RHEN 602 с точностью 0.0001%. Образцы вырезались из заготовок электроискровым методом. Поверхности образцов были отшлифованы и электролитически полированы. В исследовании применены образцы сплава Ti-6Al-4V в виде пластин $5 \times 1.5 \times 1$ mm, ванадий электролитический марки ВЭЛ-1 (ТУ48-05-33-71), чистотой 99.9, технический алюминий марки АД(123). Окисленный ванадий получали нагревом в камере в среде очищенного кислорода при температуре 900°C. Слоистость по водороду достигалась гидрированием при различных концентрациях в сплаве. Для облучения образцов использовали импульсный ускоритель электронов СОЛО СО РАН (Россия, Томск) [11]. Камера облучения содержала аргон при давлении 0.02 Pa. Плотность энергии потока электронов выбрана в диапазоне около 5 и 12 J/cm². Данные значения подбирались экспериментально так, чтобы не происходило оплавление поверхности (~ 5 J/cm²) и с оплавлением (~ 12 J/cm²), когда наблюдается высокоскоростная кристаллизация поверхности образца. Длительность импульсов облучения равнялась 50 μ s, частота – 0.3 s⁻¹. Один акт облучения содержал три импульса. При энергии электронов 18 keV и плотности тока до 50 A/cm² мощность облучения составляла $6 \cdot 10^4$ W/cm². Часть образцов до облучения подвергалась гидрированию до концентрации 0.23 ± 0.01 mass.% H. Образцы гидрирова-

ли при температуре 773 K и давлении водорода 1 atm методом Сивертса на установке Gas Reaction Controller (Advanced Materials Corporation, (LECO, США)). Образцы до и после облучения исследовали на просвечивающем электронном (JEM-2100) и оптическом (AXIOVERT 200MAT) микроскопах. Испытания на растяжение проводились на модернизированной испытательной установке ПВ-3012M в вакууме при остаточном давлении 10^{-2} Pa с использованием плоских гантельных образцов с измерительными секциями $5 \times 1.5 \times 1$ mm. Максимальное усилие на разрыв образцов составляло 450 МПа. Для измерения термоэдс использовалась модифицированная по стабилизации температуры установка ПМКЭМ (Россия) с электродом из золота. Для калибровки электрода выбраны термоэдс Cu (1.8 μ V/K), Pt (–5.3 μ V/K) относительно Ag (термоэдс 1.5 μ V/K) [7] с точностью измерений около 5% для всех сплавов.

Содержание водорода в сплаве Ti-6Al-4V до облучения составляет ~ 0.002 mass.%. Из рис. 1, а следует, что сплав имеет поликристаллическую структуру. Зерна α -титана перемешаны прослойками β -титана. Величина β -фазы в сплаве достигает 6 vol.% и варьируется в зависимости от содержания водорода. Размер зерен в α -фазе составляет около 14 μ m, а величина прослоек изменяется в пределах 1.5–3.5 μ m. При этом средний размер зерен α -фазы сплава Ti-6Al-4V при его гидрировании не изменяется вплоть до концентрации 0.23 mass.%. Процесс гидрирования ведет к увеличению объемной доли β -фазы и составляет (14 ± 2) vol.%. Рентгеноструктурный анализ показывает, что параметр решетки β -фазы увеличивается от 0.3224 до 0.3300 nm, т.е. количество α -фазы в прослойках β -фазы уменьшается. Соответственно уменьшается содержание ванадия в объеме β -фазы [13]. Гидрирование сопровождается фазовыми превращениями и изменением термоэдс. Состав гидрида соответствует фазе с меньшим содержанием водорода, т.е. имеет место фазовый переход. Высвобождение уже небольшого количества водорода должно приводить к изменению величины термоэдс, так как в процессе гидрирования сплава Ti-6Al-4V возможны превращения, которые характеризуются наличием ($\alpha + \delta + \beta$) областей [14]. При малом содержании водорода в присутствии ванадия при соотношении водород/металл 1.06 δ -фаза не наблюдается.

2. Теоретический анализ

Значения термоэдс теоретически обоснованы в работах [15–17], где получены формулы:

$$E_S = \frac{k_B}{e} \xi k_B (T_0 T)^{1/2} \frac{\partial (\ln g(E_F))}{\partial E}, \quad (1)$$

где $g(E_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми, $\xi = 0.1$ — численный коэффициент. Известна также зависимость $E(T)$ в форме закона $E \propto T^{1/2}$ [15]. Для термоэдс в прыжковой области, что типично для слоистой

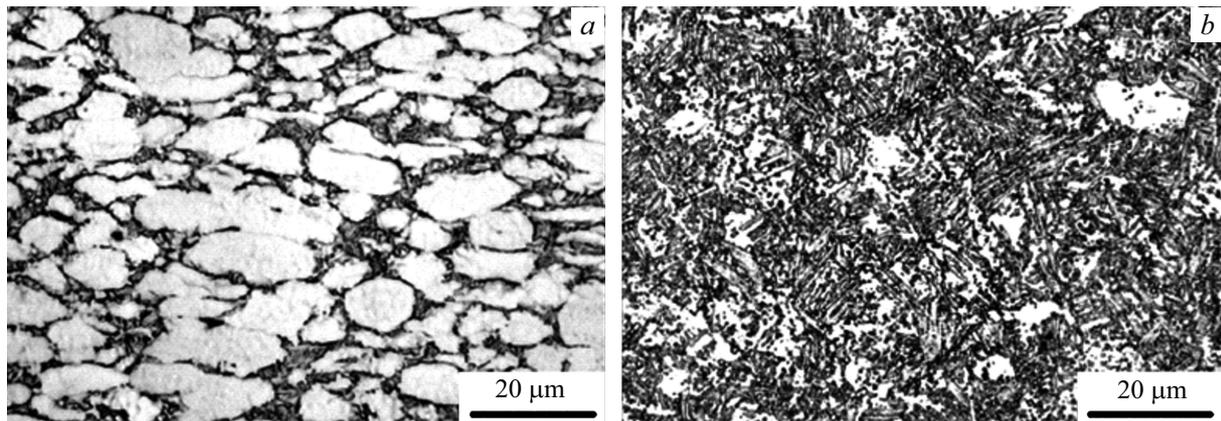


Рис. 1. Структура сплава Ti-6Al-4V до облучения (а) и после (б) облучения электронным пучком с энергией 12 J/cm^2 в режиме поверхностного плавления [13].

среды, исследуемой в настоящей работе, может быть характерной линейной асимптотика $E \propto T$:

$$E_S = \frac{\pi^2 k_B}{3e} k_B T \frac{\partial(\ln \sigma(E_F))}{\partial E}, \quad (1)$$

где $\sigma(E_F)$ — проводимость на уровне Ферми.

Зависимость термоэдс от $T^{1/2}$ и T получена в работе [15]. Эта формула не имеет теоретического обоснования в области прыжковой проводимости, характерной для слоистой среды, с переменной длиной прыжка носителя [13,15]. Часто подчеркивается, что имеется отклонение от формулы (1), при котором в области действия закона Мотта термоэдс не зависит от температуры $E_S(T) \sim \text{const}$. Такое поведение может являться следствием специальной формы плотности состояний в окрестности уровня Ферми [13]. В наших исследованиях наблюдается резко неоднородная зависимость термоэдс от T , причем в ряде случаев со сменой знака. В области действия закона Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [16,17], характерной для слоистой среды, проводимость меняется по закону $\sigma_h = \sigma_{ho} \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$, ($T_0 = 17.6/g(E_F)a^3 k_B$, a — плотность состояний и радиус локализации на уровне Ферми). Предполагаем, что термоэдс описывается формулой Звягина (1). Данное утверждение подтверждается расчетами. Расчет коэффициентов Зеебека проведен по стандартной методике по формуле $S = \Delta E/\Delta t$. Диапазон изменений для различных условий составляет, как видно из рис. 2–5, от 0.0011 до 0.0030 mV/K.

3. Обсуждение результатов экспериментов

Основные результаты измерений представлены на рис. 2–5. Как следует из рис. 2, стабилизация фаз и гидрирование сплава Ti-6Al-4V (кривая 1) приводит к увеличению более чем в 2 раза значений термоэдс при температуре 80–90°C по отношению к техническому

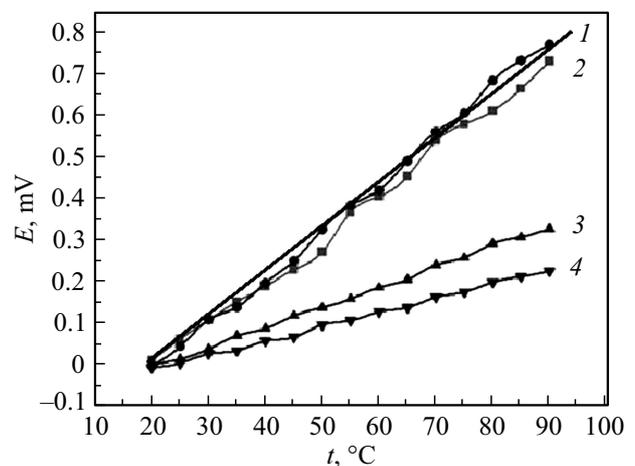


Рис. 2. Зависимость термоэдс от температуры: 1 — Ti-6Al-4V ($C_H = 0.23 \text{ mass.}\%$); 2 — Ti-6Al-4V ($C_H = 0$); 3 — VT1-0 ($C_H = 0$); 4 — технический алюминий Al AD1(123) ($C_H = 0$).

титану (кривая 3) и алюминию (кривая 4), а также негидрированному сплаву Ti-6Al-4V (кривая 2). То же относится к значениям коэффициента Зеебека $S = \Delta E/\Delta t$.

Воздействие электронным пучком приводит к незначительному увеличению термоэдс в пределах 10–14%, при этом сохраняется линейная зависимость (2) в пределах погрешности эксперимента. Это влияние гидрирования можно объяснить упрочнением β -фазы и диффузией водорода. Возможно перераспределение водорода в образце под действием полей упругих напряжений [18]. В напряженных областях происходит скопление водорода в результате локализации деформации [19]. Это подтверждается увеличением концентрации водорода в необлученном образце сплава Ti-6Al-4V (от 0.23 до 0.28 mass.% H) в условиях нагрузки до 450 МПа. В месте разрушения концентрация водорода увеличивается до 0.27 mass.%, т.е. в объеме гидрированных сплавов появляются вакансии и водородно-вакансионные ком-

плексы [9,20]. Это оказывает влияние отдельных компонент сплава при гидрировании на поведение термоэдс в гидрированном сплаве Ti-6Al-4V. С целью исследования этого влияния проведены измерения (рис. 4) величины термоэдс отдельных металлов, входящих в состав сплава.

Рис. 4 показывает заметное влияние ванадия на величины термоэдс. В области температур 56–60°C и 60–65°C наблюдается повышение значений коэффициента Зеебека S (показано прямыми 6 и 7). В образцах ванадия наблюдается инверсия знака термоэдс (там же, кривые 4–5). Известно, что в монокристаллах двуокиси

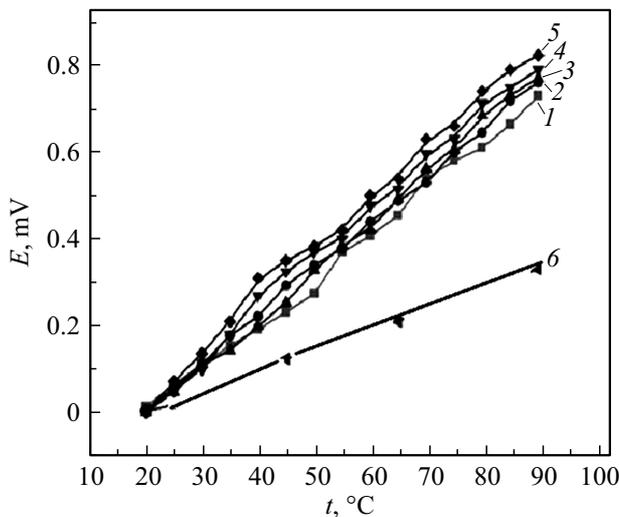


Рис. 3. Зависимость термоэдс сплава Ti-6Al-4V от температуры, C_H : 1 — 0, 2 — 0.085, 3 — 0.23, 4 — 0 (облучение 5 J/cm^2), 5 — 0.085 mass.% (облучение 25 J/cm^2); 6 — титан BT1-0 ($C_H = 0$).

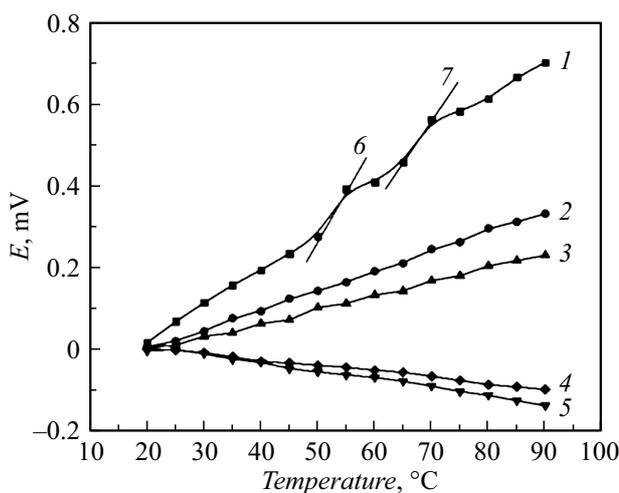


Рис. 4. Зависимость термоэдс от температуры: 1 — Ti-6Al-4V, 2 — BT1-0, 3 — алюминий АД1-123, 4 — ванадий окисленный, 5 — ванадий металлический, 6 — область изменения термоэдс E при температуре $t = 55\text{--}60^\circ\text{C}$, 7 — то же при температуре $t = 60\text{--}65^\circ\text{C}$.

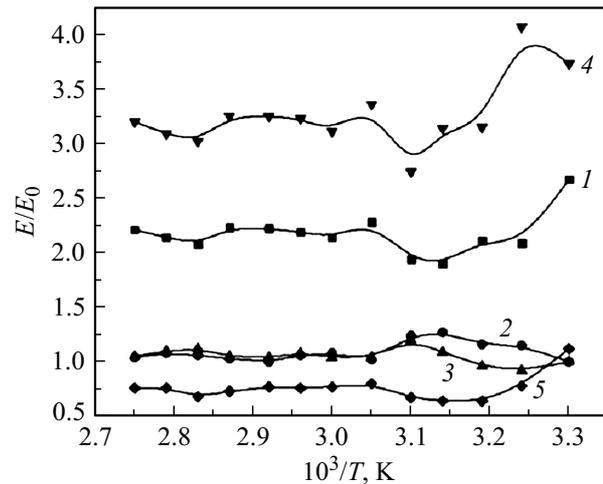


Рис. 5. Зависимость отношения термоэдс E/E_0 от обратной температуры гидрированного для различных концентраций водорода сплава Ti-6Al-4V и элементов, входящих в состав сплава: 1 — $C_H = 0$; 2 — 0.085, 3 — 0.023 mass.%; 4 — Al (AD); 5 — V (сигнал увеличен в 10 раз).

ванадия при температуре $t = 67^\circ\text{C}$ (340 K) наблюдается фазовый переход диэлектрик–металл. Выше этой температуры материал обладает металлической проводимостью [21]. В работе [22] отмечается способность материала на основе ванадия к поглощению водорода: „увеличивается концентрация электронов в разрешенной энергетической зоне VO_2 “. Это увеличение происходит за счет ионизации атомов водорода в металлической фазе. При температурах в диапазоне $55\text{--}60^\circ\text{C}$, по-видимому, повышается концентрация свободных электронов в зоне проводимости (см. зависимость термоэдс для металлического и окисленного ванадия на рис. 4). Коэффициент Зеебека S в области влияния ванадия превышает среднее значение термоэдс сплава в 5–6 раз (рис. 4). Это можно применить для изучения переноса зарядов и управлять процессом миграции водорода в условиях слоистости среды [23,24].

На рис. 5 дано отношение значений термоэдс E гидрированного сплава Ti-6Al-4V к термоэдс негидрированного сплава E_0 . Здесь же приведены для сравнения отношения E/E_0 для BT1-0, ванадия и алюминия. Данная величина показывает изменение плотности состояний на уровне Ферми (1) при гидрировании. Наибольший вклад в разницу вносят алюминий, ванадий и BT1-0. При этом наблюдается изменение E/E_0 при гидрировании, так как, по-видимому, оказывает влияние закрепление водорода в ловушках [7,24].

Заключение и выводы

Посредством испытаний на разрыв, гидрирования и облучения импульсным пучком электронов (вплоть до оплавления поверхности) исследовано влияние данных

процессов на термоэлектрические свойства сплава Ti-6Al-4V. Определены значения термоэдс отдельных компонент сплава и в целом термоэдс сплава. Деформация образцов изменяет концентрацию водорода в месте разрыва с 0.23 до 0.27 mass.%, а термоэдс изменяется не более чем на 5%. Наличие ванадия и алюминия не меняет знака величины термоэдс сплава на противоположный, хотя их проводимость, как отдельных элементов сплава, изменяется по знаку носителей заряда. Коэффициент Зеебека в области температур 55–60°C (влияние ванадия) превышает среднее значение термоэдс сплава в 5–6 раз. Слоистость, в ряде случаев возникающая при гидрировании, и протекание диффузионных процессов приводят к преобразованию метастабильной структуры в равновесную. Для определения технологических параметров обработки сплава Ti-6Al-4V (температура, деформация, гидрирование) возможно определение стабильности его гетерофазных структур по изменению величины термоэдс. Результаты могут быть полезны в системах анализа свойств имплантатов.

Благодарности

Исследования осуществлены с использованием средств коллективного пользования ТПУ.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Программы „Приоритет 2030 ТПУ“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.А. Ильин, Б.А. Колачев, В.К. Носов, А.М. Мамонов. *Водородная технология титановых сплавов* (МИСиС, М., 2002)
- [2] I.M. El-Galy, B.I. Saleh, M.H. Ahmed. *SN Appl. Sci.*, **1**, 1378 (2019). DOI: 10.1007/s42452-019-1413-4
- [3] A. Bhattacharyya, D. Maurice. *Mechan. Mater.*, **129**, 50 (2019). DOI: 10.1016/j.mechmat.2018.11.002
- [4] В.Ш. Суфияров, А.В. Орлов, Е.В. Борисов, И.А. Полозов, А.А. Попович, М.О. Чуковенкова, А.В. Соклаков, Д.С. Михалюк. *ЖТФ*, **91** (1), 26 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.01.50268.21-19 [V. Sufiarov, A. Orlov, E. Borisov, I. Polozov, A. Popovich, M. Chukvenkova, A. Soklakov, D. Michaluk. *Tech. Phys.*, **66** (1), 23 (2021). DOI: 10.1134/S1063784221010199]
- [5] P. Metalnikov, D. Eliezer, G. Ben-Hamu. *Mater. Sci. Eng.*, **811**, 141050 (2021). [DOI: 10.1016/j.msea.2021.141050]
- [6] R. Silverstein, D. Eliezer. *Mater. Characterization*, **144**, 297 (2018). DOI: 10.1016/j.matchar.2018.07.029
- [7] Ш. Сюй, В.В. Ларионов, В.Н. Кудияров, А.М. Лидер. *Металлы*, **6**, 41 (2020). [S.P. Xu, V.V. Larionov, V.N. Kudiiarov, R.R. Elman, A.M. Lider. *Rus. Metallurgy (Metally)*, **11**, 1276 (2020). DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-8-32-37]
- [8] Y. Fukai. *The Metal-Hydrogen System* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006)
- [9] R.S. Laptev, A.M. Lider, Yu.S. Bordulev, V. Kudiiarov, G. Garanin. *J. Alloys Compd.*, **645** (5), 193 (2015). DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.257
- [10] Y.J. Liu, H.L. Wang, W.T. Hou, Y.L. Hao, R. Yang, T.B. Sercombe, L.C. Zhang. *Acta Mater.*, **113** (7), 56 (2016). DOI: 10.1016/j.actamat.2016.04.029]
- [11] Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов. *Изв. вуз. Физика*, **51** (5), 60 (2008). [N.N. Koval, Yu.F. Ivanov. *Rus. Phys. J.*, **51** (5), 505 (2008). DOI: 10.1007/s11182-008-9073-7]
- [12] Ю.В. Баранов, О.А. Троицкий, Ю.С. Авраамов, А.Д. Шляпин. *Физические основы электроимпульсной и электропластической обработки и новые материалы* (МГИУ, М., 2001)
- [13] Г.П. Грабовецкая, Е.Н. Степанова, И.П. Мишин, О.В. Забудченко. *Изв. вуз. Физика*, **63** (6), 30 (2022). [G.P. Grabovetskaya, E.N. Stepanova, I.P. Mishin, O.V. Zabutcheko. *Rus. Phys. J.*, **63** (6), 932 (2020). DOI: 10.1007/s11182-020-02120-5]
- [14] E.N. Boyangin, O.B. Perevalova, A.V. Panin, S.A. Martynov. *Phys. Metals Metallography*, **122** (2), 41 (2021). DOI: 10.1134/S0031918X21020034
- [15] И.П. Звягин. *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках* (МГУ, М., 1984)
- [16] С.И. Демишев, М.В. Кондрин, А.А. Пирнин, Н.Е. Слушко, Н.А. Самарин, А.Г. Ляпин, Дж. Бискупский. *Письма в ЖЭТФ*, **68** (11), 801 (1998).
- [17] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Material*, 2-nd ed. (Oxford University Press, 2012)
- [18] B. Yuan, J. Du, X. Zhang, Q. Chen, Yu. Wan, Zh. Xing, H. Zhang. *Int. J. Hydrogen Energy*, **45** (46), 25567 (2020). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.06.265
- [19] Б.А. Колачев. *Водородная хрупкость металлов* (Металлургия, М., 1985)
- [20] X. An, H. Zhang, Te Zhu, Q. Wang, P. Zhang, Ya. Song, M. Wan, T. Yang, X. Cao. *Int. J. Hydrogen Energy*, **47** (13), 8467 (2022). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.192
- [21] А.А. Бугасев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. *Фазовый переход металл-полупроводник и его применение* (Наука, Л., 1979)
- [22] В.Н. Андреев, В.А. Климов. *ФТТ*, **49** (12), 2146 (2007).
- [23] R.N. Yastrebinsky, V.I. Pavlenko, A.A. Karnauhov, N.I. Cherkashina, A.V. Yastrebinskaya, A.I. Gorodov. *Sci. Technol. Nucl. Installations*, **2021**, ID 6658431, 13 (2021). DOI: 10.1155/2021/6658431
- [24] Ш. Сюй, В.В. Ларионов, А.М. Лидер. *ЖТФ*, **90** (1), 100 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.01.48668.143-18 [Xu. Sui, V.V. Larionov, A.M. Lider. *Tech. Phys.*, **65** (1), 93 (2020). DOI: 10.1134/S1063784220010260]