

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО ТАНТАЛОМ

М.Г. Голковский, С.В. Веселов, И.А. Батаев,
А.А. Батаев, Т.В. Журавина, А.А. Руктуев

Методами рентгеноструктурного анализа изучены сплавы, полученные по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки тантала на заготовки из технически чистого титана. Установлено, что в сплавах с 3,9...22,4 % Та (вес.) присутствуют α - и β -фазы, обладающие ГПУ и ОЦК кристаллическими решетками соответственно. Образование β -фазы в низколегированных сплавах объясняется химической неоднородностью материала, являющейся следствием высокоскоростного нагрева и быстрого охлаждения материалов. Определены параметры кристаллической решетки α -титана в сплаве с 22,4 % (вес.) тантала: $a = 0,295$ нм, $c = 0,470$ нм. Параметр a в решетке β -титана составляет 0,328 нм.

Ключевые слова: вневакуумная электронно-лучевая обработка, рентгеноструктурный анализ, α - и β -фазы титана, тантал.

1 Введение

Поверхностное легирование титановых заготовок танталом позволяет значительно повысить их стойкость при воздействии различных агрессивных сред.

В качестве технологического процесса, позволяющего с высокой производительностью формировать на поверхности титановых заготовок легированные слои, может быть рекомендована вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошковых смесей, содержащих тантал.

Характерной особенностью тантала является его особо высокая коррозионная стойкость. В большинстве агрессивных сред тантал является инертным. Высокая эффективность процесса электронно-лучевой наплавки пучками электронов, выведенными в воздушную среду, была показана при нанесении различных износостойких материалов [1-4].

Экспериментальных исследований, ориентированных на повышение коррозионной стойкости при использовании технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки, выполнено не было. Особый интерес представляет анализ структурных преобразований, происходящих при взаимодействии легирующих элементов с основным металлом в условиях высокоскоростного нагрева и охлаждения. Цель данной работы заключалась в проведении рентгеноструктурных исследований поверхностных слоев, сформированных путем наплавки титано-танталовых порошковых смесей различного состава на плоские заготовки из технически чистого титана.

2 Материалы и методы исследования

В качестве основного металла для наплавки использовали пластины технически чистого титана ВТ1-0 размером 100x50x10 мм. В состав наплавляемой смеси входили порошки тантала и титана со средним размером частиц 100 мкм и 5 мкм соответственно, а также флюс (смесь CaF_2 и LiF). Содержание тантала в порошковой смеси находилось в диапазоне от 10 до 51 % (вес.), титана – 18-40 % (вес.), флюса – 31-57 % (вес.). Перед наплавкой смесь порошков равномерным слоем наносили на титановые заготовки.

Наплавку выполняли на ускорителе электронов ЭЛВ-6 производства Института ядерной физики СО РАН, позволяющем выпускать электронный пучок в воздушную атмосферу. Расстояние от выпускного окна до заготовки составляло 90 мм. При этом диаметр пятна на облучаемой поверхности был равен 12 мм. Заготовки относительно выпускного окна перемещались со скоростью 10-25 мм/с. Ток пучка электронов составлял 23-38 мА, ускоряющее напряжение – 1,4 МэВ. При наплавке с использованием электромагнитной развёртки осуществлялось поперечное сканирование электронного пучка с частотой 50 Гц и амплитудой 25 мм.

Для проведения рентгеноструктурных исследований были подготовлены образцы из наплавленных слоев. Резку образцов покрытия производили с использованием электроискрового станка *Sodick AD 325 L*. Механическое шлифование вырезанных пластин осуществляли с водным охлаждением. Поли-

рование проводили алмазными пастами с размером абразивных частиц 60 мкм на начальном этапе и 15 мкм на конечной стадии. Наклепанный слой удаляли химическим способом в смеси плавиковой и азотной кислот.

Фазовый состав наплавленных покрытий определяли путем анализа рентгенограмм, полученных на θ - θ дифрактометре ARL X'TRA. Дифракционные картины регистрировали с использованием $Cu K\alpha_1/\alpha_2$ излучения в пошаговом режиме сканирования со временем накопления $t = 3...10$ с на одну точку и шагом $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$ и $0,02^\circ$. Анализу подвергли полированные и химически обработанные поверхности образцов. Метод рентгеноструктурного анализа был использован также для изучения порошковых проб, приготовленных путем механического измельчения материала покрытия. Размер частиц составлял $\sim 10...100$ мкм. Идентификация фаз осуществлялась на основе базы данных PCPDF.

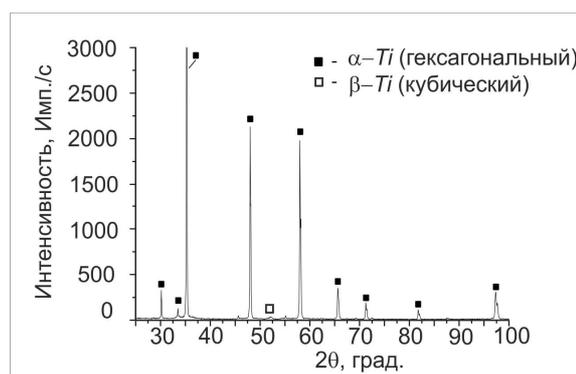
3 Результаты исследований и их обсуждение

Анализ фазового состава материалов, полученных по технологии электронно-лучевой наплавки, проводили на серии образцов с различной концентрацией тантала (3,9 %; 10,8 %; 17; 22,4 % (вес)). Образцы были выбраны на основании предварительно проведенных исследований и литературных данных. В соответствии с диаграммой состояния "титан - тантал" в сплавах с концентрацией тантала менее 7...8 % (вес.) при 25 °С стабильной является только α -фаза титана. Таким образом можно полагать, что в образце, содержащем 3,9 % Ta, после наплавки тантала должна присутствовать лишь фаза α -титана с гексагональной кристаллической решеткой. При содержании 10,8 % тантала в сплаве должны появиться следы β -фазы, обладающей объемно-центрированной кубической решеткой. Дальнейшее увеличение количества тантала до 17,0 и 22,4 % (вес.) способствует росту объемной доли кубической модификации титана.

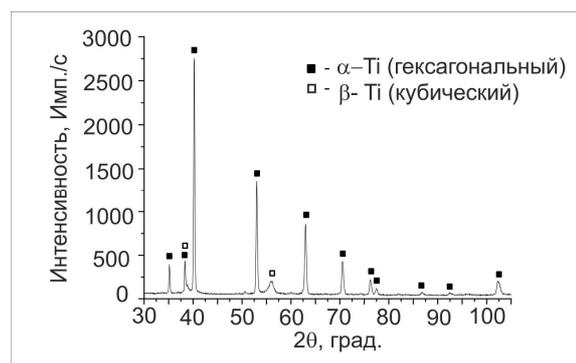
Предварительные исследования химического состава наплавленных покрытий, а также результаты более ранних работ по электронно-лучевой наплавке порошковых материалов, проведенных сотрудниками Новосибирского государственного технического университета и Института ядерной физики СО РАН, свидетельствуют о насыщении оплавленного материала кислородом, являющегося сильным стабилизатором α -фазы титана. Для того, чтобы снизить влияние отме-

ченного фактора рентгеноструктурный анализ проводился на глубине 0,5-1 мм. С другой стороны, известно, что β -фаза при комнатной температуре является метастабильной и в условиях механического нагружения может превращаться в α -фазу. При выполнении экспериментальных исследований были приняты меры для того чтобы избежать данного структурного перехода в процессе резки образцов.

Согласно результатам предварительного анализа рентгенограмм основной фазой во всех подготовленных образцах является α -титан (рисунок 1). Во всех изученных образцах распределение интегральных интенсивностей рефлексов, принадлежащих α -модификации титана, не соответствует теоретическим данным. Отмеченное явление свидетельствует о наличии текстуры зерен α -титана в анализируемых объектах.



а)



б)

Рисунок 1 - Рентгенограмма наплавленных слоев, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки титан-танталовой порошковой смеси на пластину технически чистого титана VT1-0: а - слой 3,9 % Ta; б - слой 22,4 % Ta

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО ТАНТАЛОМ

Детальное исследование дифракционных картин позволило сделать вывод о том, что интенсивное отражение при $2\theta \approx 55^\circ$ обусловлено присутствием в поверхностных слоях образцов объемов β -титана, обладающего кубической кристаллической решеткой. Отсутствие остальных рефлексов β -фазы обусловлено, вероятно, направленной ориентацией зерен, растущих в процессе охлаждения расплава.

Для проверки отмеченного предположения был проведен анализ текстуры материала с использованием программного обеспечения MAUD - версии 2.33. Так как на дифракционных картинах всех образцов единственный обнаруженный рефлекс β -фазы соответствует семейству плоскостей (100), то за направление преимущественного роста зерен, совпадающего с нормалью к поверхности образцов, было выбрано кристаллографическое направление [100]. Используя модель March – Dollase было установлено, что при отмеченной текстуре кроме рефлекса на угле $2\theta \approx 55^\circ$, соответствующего семейству плоскостей (200), на дифракционных картинах так же должны быть заметны слабые отражения при $2\theta \approx 38,8^\circ$ и $95,9^\circ$, соответствующие семействам плоскостей (110) и (310). Указанные теоретические предположения были подтверждены результатами детальных съемок дифракционных картин (рисунок 2). Анализ образцов с различной концентрацией тантала свидетельствует о том, что степень текстурированности во всех случаях остается на одном уровне. В связи с этим качественную оценку концентрации β -фазы во всех образцах проводили по данным интегральной интенсивности рефлекса при $2\theta \approx 55^\circ$ (таблица 1).

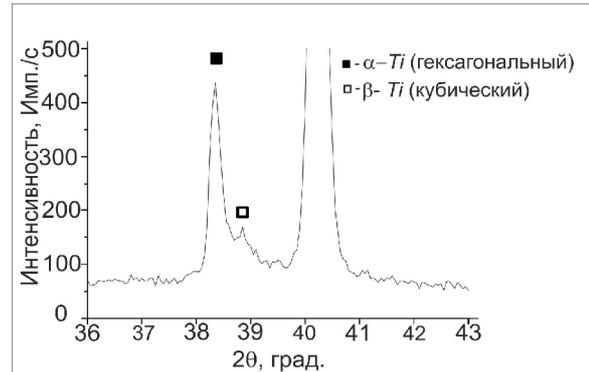
Таблица 1 - Интегральная интенсивность рефлекса β -фазы для семейства плоскостей (100)

Слой с 3,9 % Ta	Слой с 10,8 % Ta	Слой с 17,0 % Ta	Слой с 22,4 % Ta
25 имп.	47 имп.	167 имп.	247 имп.

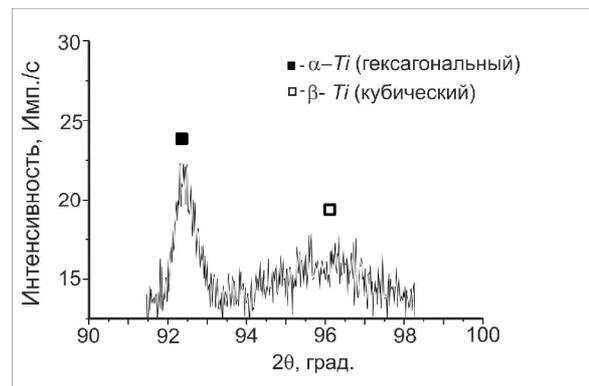
Расчетные данные свидетельствуют о росте объемной доли зерен β -титана с кубической кристаллической решеткой при увеличении концентрации тантала в сплаве.

Для устранения влияния текстуры на результаты рентгеноструктурного анализа и надежного фиксирования β -фазы использовали порошковый материал, изготовленный мелким напильником из образца, содержа-

щего 17,0 % Ta. С целью устранения последствий деформационного воздействия, имеющего место при напильнике порошка, была проведена его термическая обработка (выдержка в вакууме длительностью 30 минут при 850°C). С использованием магнита из термически обработанного порошка были удалены частицы, попавшие в результате износа от напильника.



а)



б)

Рисунок 2 - Уточненные участки рентгенограммы наплавленного слоя с содержанием тантала 22,4 %: а - при малых; б - при больших углах

При изучении порошковых проб на дифракционных картинах зафиксировано присутствие всех рефлексов β -фазы, что позволяет говорить о наличии в анализируемых образцах β -титана (рисунок 3.). Иных сильных отражений, не принадлежащих α - и β -кристаллическим модификациям титана, в образце не обнаружено. На основании этого можно говорить о том, что основными фазами в наплавленных слоях являются гексагональная и кубическая модификация титана.

Согласно литературным данным в сплавах "Ti – Ta" при содержании 3,9 % тантала (вес.) стабильной фазой является только гексагональная модификация α -титана. В то же время данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о наличии на рентгенограмме, соответствующей этому сплаву, рефлексов кубической фазы (рисунок 1,а). Образование β -фазы связано, вероятно, с неравномерностью распределения тантала в наплавленном слое. Для проверки данного предположения был проведен отжиг сплавов с 3,9 % Ta и 22,4 % Ta в вакууме при 850 °С в течение 30 мин. В первом из отмеченных образцов (3,9 % Ta) наблюдается снижение объемной доли β -фазы, что выражается в уменьшении интенсивности единственного и наиболее сильного рефлекса кубической фазы на рентгенограмме (рисунок 4).

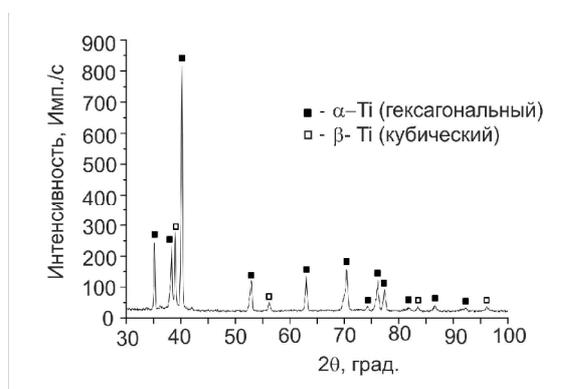
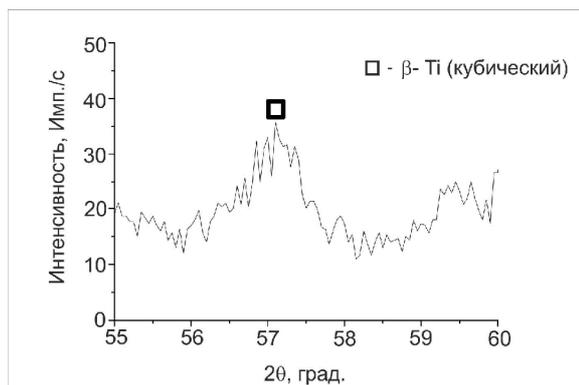


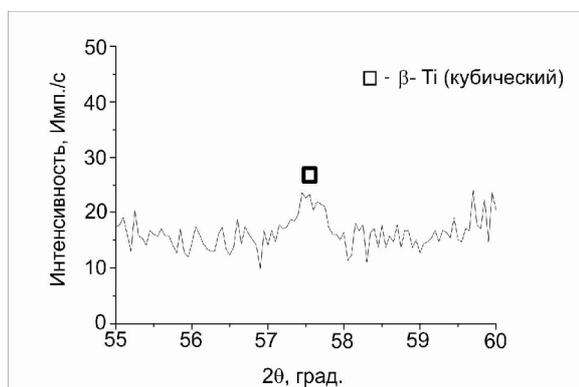
Рисунок 3 - Рентгенограмма порошка, полученного из наплавленного слоя с 17 % Ta

В образце, содержащем 22,4 % Ta, снижения интенсивности отмеченного пика не установлено. В сплаве с максимальным содержанием тантала зафиксированы все рефлексы β -фазы, что свидетельствует о ее частичной перекристаллизации.

Рентгеноструктурный анализ термически обработанного образца с 22,4 % Ta позволил установить параметры элементарных ячеек присутствующих фаз. Согласно полученным данным, в решетке α -титана $a = 0,295$ нм, $c = 0,470$ нм. Параметр a в кристаллической решетке β -титана составляет 0,328 нм. Анализ формы профилей рефлексов кристаллических фаз титана свидетельствует о значительном уширении рефлексов β -фазы. Зафиксированное уширение может быть обусловлено как значительными микроискажениями кристаллической решетки, так и малыми размерами областей когерентного рассеяния.



а)



б)

Рисунок 4 - Участок рентгенограммы наплавленного слоя на образце с 3,9 % Ta:
а) - без термической обработки;
б) - после термической обработки

4 Заключение

В поверхностных слоях титановых сплавов с 3,9–22,4 % Ta (вес.), полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки титанотанталовых порошковых смесей, присутствуют α - и β -фазы, обладающие ГПУ и ОЦК кристаллическими решетками соответственно.

Образование β -фазы в низколегированных сплавах обусловлено химической неоднородностью материала, являющейся следствием высокоскоростного нагрева и быстрого охлаждения материалов поверхностных слоев при их обработке электронным лучом, выведенным в воздушную атмосферу. Для материалов наплавленных слоев характерна текстура, обусловленная преимущественным отводом тепла в массивную титановую заготовку. По данным рентгеноструктурного анализа в сплаве с 22,4 % (вес.) Ta параметры кристаллической решетки α -титана имеют значения: $a = 0,295$ нм, $c = 0,470$ нм. Параметр a в кристаллической решетке β -титана составляет 0,328 нм.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО ТАНТАЛОМ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Non-vacuum electron-beam boriding of low-carbon steel / И.А. Батаев, А.А. Батаев, М.Г. Голковский, А.М. Теплых, В.Г. Буров, С.В. Веселов // Surface & Coatings Technology.- Vol. 207 (2012), pp. 245–253.

2. Морфология боридов железа в поверхностном слое, наплавленном электронным лучом / И.А. Батаев, Н.В. Курлаев, О.А. Бутыленкова, О.Г. Ленивецова, А.А. Лосинская // Обработка металлов. Технология. Оборудование. Инструменты.- 2012.- № 1(54).- С. 85-89.

3. Boride Coatings Structure and Properties, Produced by Atmospheric Electron-Beam Cladding / М.Г. Голковский, А.А. Батаев, Е.А. Дробяз, С.В. Веселов, И.А. Батаев, А.А. Никулина, Е.Д. Головин, А.М. Теплых // Advanced Materials Research.- Vols. 287-290 (2011), pp. 26-31.

4. Cladding of Tantalum and Niobium on Titanium by Electron Beam, Injected in Atmosphere / М.Г. Голковский, И.А. Батаев, А.А. Батаев, С.В. Веселов, В.А. Батаев, Т.В. Журавина, Е.А. Приходько // Advanced Materials Research.- Vols. 314-316 (2011), pp. 23-27.

Исследования выполнены в рамках проекта ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы (ГК 16.513.11.3035).

¹ **Голковский М.Г.**, к.т.н.,
e-mail: m.g.golkovski@inp.nsk.su

² **Веселов С.В.**, к.т.н., доц.,
e-mail: veselov_s@inbox.ru

² **Батаев И.А.**, к.т.н., доц.,
e-mail: ivanbataev@ngs.ru

² **Батаев А.А.**, д.т.н., проф.,
e-mail: bataev@adm.nstu.ru

² **Журавина Т.В.**, ассистент,
e-mail: zhuravina@ngs.ru

² **Руктуев А.А.**, аспирант,
e-mail: alex47@211.ru

¹ Институт ядерной физики
им. Г.И. Будкера СО РАН,

² Новосибирский государственный
технический университет

УДК 621.762.03

АНАЛИЗ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ВОЛЬФРАМОКОБАЛЬТОВЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЯХ ПРИ НАГРЕВЕ ДО ТЕМПЕРАТУР ЖИДКОФАЗНОГО СПЕКАНИЯ

Д.С. Терентьев, В.Г. Буров, А.А. Разумаков, Е.Д. Головин

В работе представлены результаты, полученные при исследовании тепловых эффектов, протекающих в вольфрамокобальтовых порошковых смесях ВК6, ВК15, а также композиции «ВК6-ВК15» при нагреве до 1200 °С методом термогравиметрического анализа.

Ключевые слова: вольфрамокобальтовые твердый сплав, порошковая металлургия, градиентная микроструктура.

ВВЕДЕНИЕ

Большую роль в развитии техники и повышении качества продукции играют высокопрочные инструментальные материалы и материалы с высокой износостойкостью. Особое место среди инструментальных материалов занимают металлокерамические твердые сплавы. С момента их появления и по настоящее время твердые сплавы являются основным инструментальным материалом, обеспечивающим высокопроизводительную обработку материалов резанием. Твердые обладают рядом ценных свойств, основными из которых являются высокая твердость и износостойкость. Однако они не лишены недостатков, среди которых наиболее значимыми являются склонность к хрупкому раз-

рушению и низкий предел прочности на изгиб. Создание инструментального материала, сочетающего высокую твердость и износостойкость с повышенными характеристиками трещиностойкости, позволит существенно повысить надежность и долговечность металлорежущего инструмента.

Известно, что в твердых сплавах группы ВК (на основе карбида вольфрама и кобальта) прочность при изгибе зависит от количественного содержания кобальта: так, например, с увеличением объемной доли кобальта от 6 до 15 % предел прочности при изгибе повышается от 1519 до 1862 МПа [1]. С другой стороны, такое увеличение кобальта в