

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ «ТИТАН-ТАНТАЛ», ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ*

*И.А. БАТАЕВ, канд. техн. наук, доцент
Т.В. ЖУРАВИНА, ассистент
А.А. РУКТУЕВ, аспирант
О.Г. ЛЕНИВЦЕВА, аспирант
Ю.Н. РОМАШОВА, аспирант
(НГТУ, г. Новосибирск)*

Статья получена 3 сентября 2012 года

Батаев И.А. – 630092, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,
Новосибирский государственный технический университет, e-mail: ivanbataev@ngs.ru

Методами структурного анализа изучено строение покрытий системы «титан-тантал», сформированных вневакуумной электронно-лучевой наплавкой. Показано, что β -фаза титана содержится как в наплавленных слоях, содержащих 22,4 % тантала, так и в слоях, содержащих 4,9 % Та. Увеличение концентрации тантала способствует возрастанию объемной доли β -фазы и уменьшению размера пластин α -фазы.

Ключевые слова: вневакуумная электронно-лучевая наплавка, α -титан, β -титан, тантал.

Введение

Сплавы систем титан-тантал и титан-тантал-ниобий вызывают большой интерес в связи с их высокой коррозионной стойкостью. В ряде работ показано, что при добавлении в титан даже небольшого количества тантала коррозионная стойкость материала значительно возрастает [1], а при концентрациях тантала более 40 % сплав Ti-Ta обладает практически такой же коррозионной стойкостью, как и чистый тантал [2, 3]. В качестве перспективного направления использования сплавов титан-тантал и титан-тантал-ниобий рассматривают ядерную энергетику [4–7]. Одно из возможных направлений применения этих сплавов связано с изготовлением емкостей для переработки отработанного ядерного топлива.

В работах [8,9] было показано, что эффективным методом поверхностного легирования титановых сплавов танталом и ниобием является вневакуумная электронно-лучевая наплавка. Достоинствами этого метода являются высокая производительность и возможность формирования защитных слоев на крупногабаритных изделиях. Следует отметить, что большинство специалистов, исследующих титановые сплавы, отмечают сложность идентификации отдельных структурных составляющих методами оптиче-

ской металлографии и даже растровой электронной микроскопии. А.В. Добромислов с соавторами при исследовании структуры и фазового состава сплавов системы «титан-тантал» успешно использовали метод просвечивающей электронной микроскопии [10]. В данной работе метод просвечивающей электронной микроскопии был использован для исследования структуры покрытий системы «титан-тантал», полученных на титановой основе методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки.

Методы исследования и особенности постановки эксперимента

Вневакуумная электронно-лучевая наплавка проводилась в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН на ускорителе электронов ЭЛВ-6. В качестве образцов для наплавки использовались пластины размером 100×50×10 мм, изготовленные из титанового сплава марки BT1-0. Перед проведением наплавки на поверхность пластин насыпалась смесь порошков чистого титана, тантала и флюса CaF_2 и LiF. Использовались следующие режимы наплавки: ускоряющее напряжение 1,4 МэВ, ток пучка 23...24 мА, скорость перемещения образцов относительно луча 10 мм/с. Диаметр луча на образце составлял 12 мм. Для уве-

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

личения производительности в процессе обработки использовалось поперечное сканирование с частотой 50 Гц. Ширина сканирования составляла 50 мм.

Концентрация легирующих элементов в наплавленном слое определялась методом энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа на растровом микроскопе Carl Zeiss EVO 50, оснащенный приставкой Oxford Instruments X-Act.

Просвечивающая электронная микроскопия проводилась на приборе Tescan G2 20. Подготовка образцов проводилась по следующей методике. Наплавленный слой срезался с образца на проволочном электроэрозионном станке. Полученные тонкие пластины механически утонялись до толщины ~ 100 мкм с помощью абразивных бумаг. Дальнейшее утонение до толщины 6...10 мкм проводилось на приборе Gatan Dimple Grinder 656. Окончательная подготовка осуществлялась методом ионного травления на установке Gatan PIPS 691.

Содержание тантала в наплавленных образцах составляло 3,9...22,4 % (вес.). Для исследований методом просвечивающей электронной микроскопии было выбрано два образца с концентрацией тантала в наплавленном слое 4,9 и 22,4 % (вес.)

Результаты исследований и их обсуждение

Анализ результатов структурных исследований, выполненных с использованием методов оптической металлографии и растровой электронной микроскопии, позволяет сделать вывод о том, что защитные слои, получаемые на пластинах из технически чистого титана BT1-0, являются качественными. Переходные зоны в биметаллах, формируемых электронно-лучевой наплавкой порошковых смесей, обладают сплошностью. Дефектов типа микротрещин и крупных пор методами структурного анализа не зафиксировано. Размер обнаруженных пор (~ 1...10 мкм) позволяет отнести их к микродефектам. Следует подчеркнуть, что дефекты этого типа являются единичными, закрытыми.

В то же время технология электронно-лучевой обработки, основанная на переплаве порошковой титан-танталовой смеси и последующей кристаллизации расплава, приводит к формированию явно выраженной структуры литого происхождения. Об этом свидетельствует проявление ликвации в переплавленных слоях и образование в них дендритов. Анализ полученных результатов позволяет говорить о том, что при высокоскоростной обработке материалов электронным лучом проявляется дендритная ликвация. Ее признаком служит различие химического состава в объеме осей дендритов и межосных пространств. Явно выраженной зональной ликвации, проявляющейся в образовании в слое нескольких зон с различным химическим составом, в работе не наблюдали.

С использованием оптической микроскопии отчетливо наблюдаются три крупные зоны, соответствующие наплавленному материалу, переходной зоне и основному металлу. Зоны термического влияния имеют явно выраженное градиентное строение. Структура в этих зонах плавно изменяется от грубокристаллической, на границе соединения с наплавленным материалом, до мелкозернистой, соответствующей исходному титану. Глубина зоны термического влияния в 1,5...2 раза больше толщины наплавленного электронным лучом слоя, которая при реализации отмеченных во втором разделе режимов достигала ~ 2000 мкм.

Результаты структурных исследований, выполненных с применением методов оптической металлографии и растровой электронной микроскопии, приведены на рис. 1. Исследования проведены на материалах, легированном танталом в широком интервале концентраций (от 3,9 до 22,4 % Ta вес.). Типичные снимки наплавленного материала, содержащего 3,9 % Ta, представлены на рис. 1, а и б. Особенностью, характерной для структуры анализируемого сплава, является высокая дисперсность составляющих ее элементов. Химическим травлением выявляются тонкие, закономерно ориентированные пластины. В сплавах на основе титана закономерность в расположении пластин может быть обусловлена как мартенситным превращением β -фазы с формированием структуры α' и (или) α'' , так и проявлением принципа ориентационного и размерного соответствия, по которому форма и ориентация кристаллов новой фазы удовлетворяет условию минимальной поверхностной энергии, что, в свою очередь, достигается при максимальном сходстве в расположении атомов на гранях материнской и дочерней фаз.

Анализ структуры поверхностно легированного слоя с 3,9 % Ta, выполненный с использованием растровой электронной микроскопии, свидетельствует о том, что в сплаве наблюдаются колонии, состоящие из набора параллельных пластин α -фазы, а также пластинчатые структуры с морфологией более сложного типа. Аналогичные результаты получены и при изучении сплавов, легированных 10,8 % Ta. Если в процессе превращения образуется смешанная тонкодисперсная ($\alpha+\beta$) структура пластинчатой морфологии, выделить β -фазу на фоне альфа-структуры с использованием метода оптической металлографии не представляется возможным. Единственным надежным способом ее в визуальной идентификации является трансмиссионная электронная микроскопия с параллельным анализом микродифракционных снимков.

Результаты структурных исследований сплавов с повышенным содержанием тантала (17,0 и 22,4 % вес.) представлены на рис. 1, г, д, е. На приведенных снимках также можно наблюдать все отме-

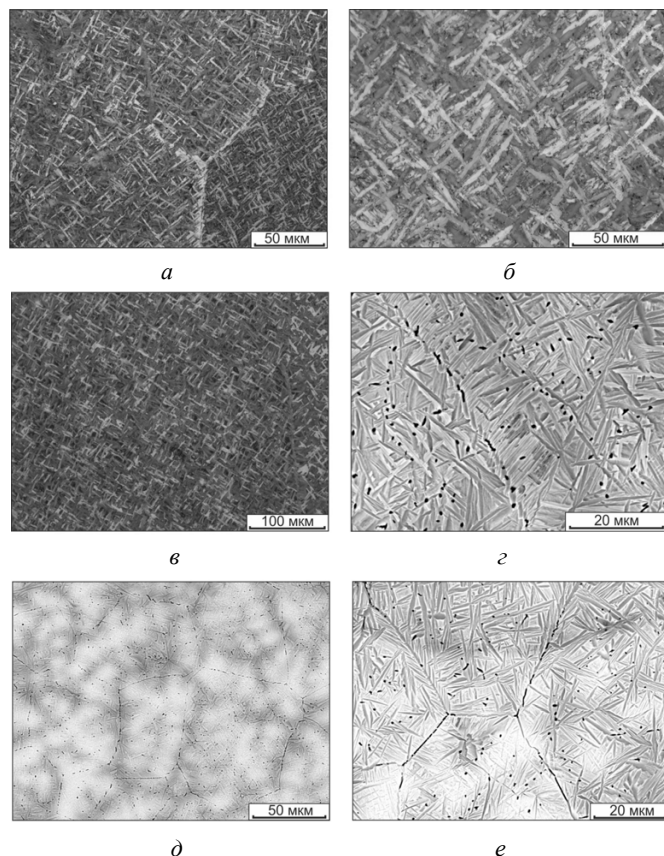


Рис. 1. Строение поверхностных слоев, сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковой титан-танталовой смеси на пластину VT1-0: а, б – 3,9 % (вес.) Та; в – 10,8 % (вес.) Та; г – 17,0 % (вес.) Та; д, е – 22,4 % (вес.) Та

ченные выше особенности, в том числе дендритное строение, наличие колоний параллельных пластин, переплетение пластин α -фазы.

На рис. 2 представлена диаграмма состояния системы Ti – Ta. Анализ представленной диаграммы свидетельствует о том, что образец, содержащий 4,9 % тантала в равновесных условиях, должен состоять из α -фазы титана, в то время как образец с 22,4 % тантала находится в двухфазной $\alpha + \beta$ области.

Типичные структуры наплавленного слоя с массовой концентрацией тантала 22,4 % показаны на

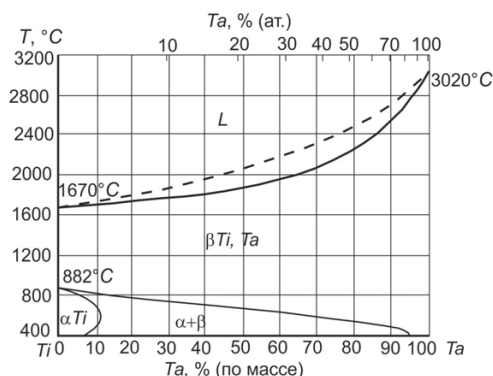


Рис. 2. Диаграмма состояния сплавов системы «титан-тантал»

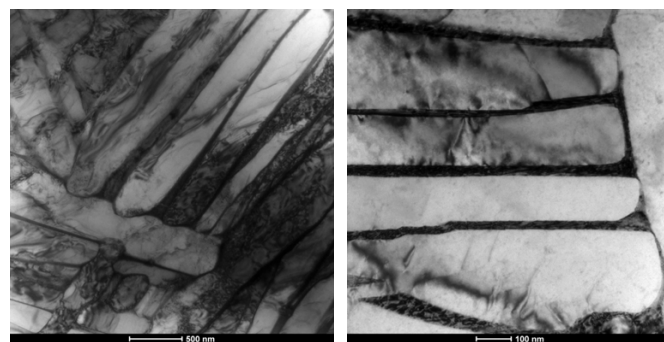


Рис. 3. Структура наплавленных слоев, содержащих 22,4 % (вес.) тантала

рис. 3. Структура сплава представляет собой вытянутые пластины α -фазы титана (светлые участки на рис. 3), окруженные тонкими прослойками β -фазы титана (темные выделения на рис. 3). Более темный цвет прослоек β -фазы обусловлен явлением адсорбционного контраста (богатые танталом пластины β -фазы более эффективно поглощают электроны).

Анализ представленных на рис. 3 изображений свидетельствует о том, что ширина пластин α -фазы находится в диапазоне 100...500 нм, в то время как их длина может превышать 10 мкм. Толщина прослоек β -фазы, как правило, составляет десятки нанометров. Пластины α - и β -фаз склонны к образованию пакетов. Каждый пакет состоит из 4–10 параллельных пластин α -фазы, чередующихся с тонкими прослойками β -фазы. В большинстве случаев кристаллографические закономерности во взаимном расположении соседних пакетов являются неочевидными. Формируемая при этом структура напоминает характерное «корзинное плетение» и уже отмечалась в работах других авторов [11]. Тем не менее некоторые участки имеют более «правильную» геометрию. Картины микродифракции, полученные со светлых и темных участков, представлены на рис. 4.

Фотографии образцов, содержащих 4,9 % (вес.) тантала, представлены на рис. 5. Несмотря на большую разницу в концентрации β -стабилизатора, сплав с 4,9 вес. % тантала имеет схожее строение со сплавом с 22,4 вес. % тантала. В структуре этих образцов также присутствует β -фаза. В отличие от образцов

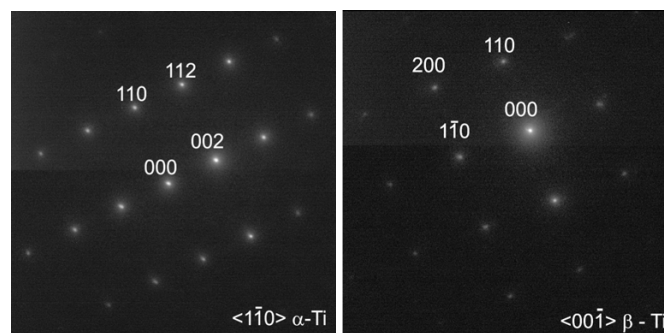


Рис. 4. Картины дифракции электронов, соответствующие альфа- (а) и бета- (б) фазам титана

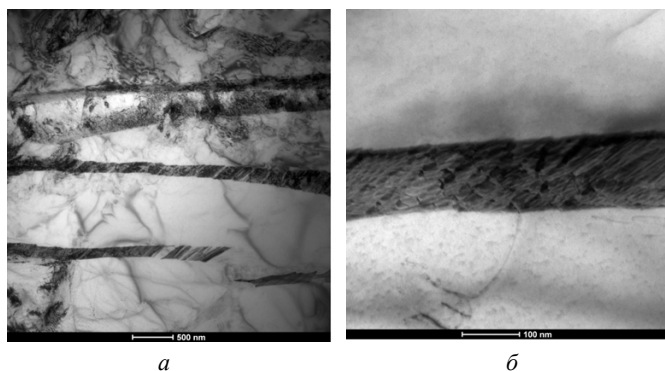


Рис. 5. Структура наплавленных слоев, содержащих 4,9 % (вес.) тантала

с высокой концентрацией тантала длина и ширина пластинок α -фазы здесь значительно больше (их ширина достигает 0,5...1,5 мкм). Кроме того, в случае низколегированного материала ширина пластинок α -фазы в пределах одной колонии изменяется в широких пределах.

Появление β -фазы при относительно низких концентрациях тантала может быть обусловлено как локальной ликвацией химического состава, так и неравновесными условиями охлаждения сплава в твердом состоянии.

Заключение

Во всех исследованных образцах наплавленных слоев с концентраций тантала 4,5 и 22,4 % зафиксировано присутствие β -фазы титана в виде прослоек по границам пластин α -фазы. С увеличением концентрации тантала объемная доля β -фазы возрастает, а размеры пластинок α -фазы уменьшаются. Присутствие β -фазы в сплавах с малой концентрацией тантала может быть вызвано локальной химической неоднородностью, обусловленной дендритной ликвацией, а также неравновесными условиями охлаждения. Явно выраженной мартенситной структуры методами просвечивающей электронной микроскопии не обнаружено.

Structural investigation of “titanium-tantalum” coatings obtained by non-vacuum electron beam cladding

I.A. Bataev, T.V. Zhuravina,
A.A. Ruktuev, O.G. Lenivtseva, Y.N. Romashova

Structure of “titanium-tantalum” coatings formed by non-vacuum electron beam cladding was investigated. It was shown that all of the cladded layers with 22,4 % Ta and 4,9 % Ta contain titanium β -phase. Increase of tantalum concentration leads to the growth of β -phase volume fraction and reduction of α -phase lamellas' size.

Key words: non-vacuum electron beam cladding, α -titanium, β -titanium, tantalum.

Список литературы

1. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов. – М: Металлургия, 1980. – 464 с.
2. Mardare A.I. A combinatorial passivation study of Ta-Ti alloys / A.I. Mardare, A. Savan, Ludwig A., A.D. Wieck, A.W. Hasel // Corrosion Science. – 2009. – Vol. 51. – P. 1519–1527.
3. De Souza K.A. Influence of concentration and temperature on the corrosion behavior of titanium, titanium-20 and 40% tantalum alloys and tantalum in sulfuric acid solutions / K.A. de Souza, A. Robin // Materials Chemistry and Physics. – 2007. – Vol. 103. – P. 351–360.
4. Raj B. Materials development and corrosion problems in nuclear fuel reprocessing plants / B. Raj, U.K. Mudali // Progress in Nuclear Energy. – 2006. – Vol. 48. – P. 283–313.
5. Karthikeyan T. Solidification structure in Ti–5Ta–1.8Nb weld / Karthikeyan T., Dasgupta A., Saroja S., Vijayalakshmi M. // Science and Technology of Welding and Joining. – 2009. – Vol. 14. – P. 597–605.
6. Karthikeyan T. Studies on weldability of Ti–5Ta–1.8Nb alloy / T. Karthikeyan, A. Dasgupta, S. Saroja, M. Vijayalakshmi, V.S. Raghunathan // Journal of Nuclear Materials. – 2004. – Vol. 335. – P. 299–301.
7. Shankar A.R. Effect of heat treatment on the corrosion behaviour of Ti–5Ta–1.8Nb alloy in boiling concentrated nitric acid / A.R. Shankar, R.K. Dayal, R. Balasubramaniam, V.R. Raju, R. Mythili, S. Saroja, Vijayalakshmi M., V.S. Raghunathan // Journal of Nuclear Materials. – 2008. – Vol. 372. – P. 277–284.
8. Golkovsky M.G. Cladding of tantalum and niobium on titanium by electron beam, injected in atmosphere / M.G. Golkovsky, T.V. Zhuravina, I.A. Bataev, A.A. Bataev, S.V. Veselov, V.A. Bataev, E.A. Prikhodko // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 314–316. – P. 23–27.
9. Журавина Т.В., Батаев И.А., Руктуев А.А., Алхимов А.П., Ленивцева О.Г., Бутыленкова О.А. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошков системы титан-тантал-ниобий на титан ВТ1-0 // Обработка металлов. Технология. Оборудование. Инструменты. – 2012. – № 1(54). – С. 90–95.
10. Добромислов А.В., Долгих Г.В., Дуткевич Я., Треногина Т.Л. Фазовые и структурные превращения в сплавах системы титан-тантал // Физика металлов и материаловедение. – 2009. – Т. 107. – № 5. – С. 539–548.
11. Колачев Б.А. Физическое материаловедение титана. – М.: Металлургия, 1976. – 184 с.