

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ Ti И Nb ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ*

*Ю.П. ШАРКЕЕВ^{1,2}, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. лабораторией
Ж.Г. КОВАЛЕВСКАЯ^{2,1}, канд. техн. наук, доцент, ведущий инженер
М.А. ХИМИЧ^{3,1}, аспирант, инженер
Е.А. ИБРАГИМОВ⁴, старший преподаватель
А.А. САПРЫКИН⁴, канд. техн. наук, зав. кафедрой
В.И. ЯКОВЛЕВ⁵, канд. техн. наук, доцент
В.А. БАТАЕВ⁶, доктор техн. наук, профессор
(¹ИФПМ СО РАН, г. Томск,
²НИ ТПУ, г. Томск,
³НИ ТГУ, г. Томск,
⁴ЮТИ ТПУ, г. Юрга,
⁵АлтГТУ им. И.И. Ползунова, г. Барнаул,
⁶НГТУ, г. Новосибирск)*

Статья поступила 16 ноября 2015

Рецензирование 11 января 2016

Принята к печати 11 февраля 2016

Ковалевская Ж.Г. – 634021, г. Томск, пр. Академический, 2/4,
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
e-mail: zhanna_kovalevskaya@mail.ru

Методами рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа исследованы порошки с массовым соотношением 60 % Ti и 40 % Nb после механической активации в планетарной мельнице АГО-2С. Порошки перемешивались в течение 10, 15 и 20 мин. Частицы Ti и Nb в процессе перемешивания и интенсивной пластической деформации объединялись в агломераты размером от 10 до 30 мкм. Внутри агломератов Ti и Nb распределялись равномерно. По мере увеличения времени активации количество растворенного в титане ниобия росло, достигая при 20 минутах состава Ti₃₇Nb. При этом из фаз исходных компонентов сформировалась β-фаза – твердый раствор замещения Ti и Nb. С увеличением времени активации доля β-фазы возрастала. Во всем интервале времени обработки в сплаве сохранялся α-Ti. В заключение показано, что форма и гранулометрический состав полученного порошка сплава Ti-Nb, его фазовый состав с равномерным распределением компонентов позволят использовать его в аддитивной технологии селективного лазерного спекания.

Ключевые слова: титан, ниобий, механическая активация, смесь порошка, агломерация, механическое сплавление, фазовый состав, сплав Ti-40Nb.

DOI: 10.17212/1994-6309-2016-1-42-51

Введение

Механическая активация порошков в мельницах [1] используется как один из методов получения лигатур для металлургии. Измельчение

порошка обеспечивает получение максимальной поверхности вещества, активация накапливает энергию в виде дефектов кристаллического строения и позволяет снизить энергию активации системы при последующих превращениях.

* Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-19-00191).

При механической активации смеси порошков двух и более веществ за счет твердофазного перемешивания и аномально высокой диффузии происходит формирование твердых растворов. При высокой растворимости компонентов друг в друге формируется вещество, состоящее из одной фазы – твердого раствора компонентов друг в друге. В результате из перемешиваемых веществ образуется сплав, созданный так называемым «сухим» технологическим процессом [1, 2].

В последнее время получаемые механической активацией порошки используют в аддитивной технологии селективного лазерного спекания (СЛС) для получения деталей из многокомпонентных сплавов [3–6]. При спекании порошков чистых компонентов сверхвысокие скорости протекания процесса плавления и охлаждения вещества затрудняют взаимную диффузии компонентов сплава друг в друга, если они представляют собой отдельные объекты [7]. Предварительная механическая активация смеси порошков решает эту проблему.

В работе представлены результаты исследования строения и фазового состава сплава двухкомпонентной системы титан-ниобий, состава $Ti - 40 \text{ мас. \% Nb}$, полученного механической активацией из порошков чистых компонентов с учетом параметров обработки.

Материал и методика исследования

Оборудование для эксперимента было предоставлено Проблемной научно-исследовательской лабораторией СВС им. В.В. Евстигнеева Алтайского государственного технического университета. Механическая активация осуществлялась в планетарной мельнице типа АГО-2С, успешно используемой для механохимической активации и синтеза неорганических материалов [8, 9]. Принцип действия планетарной мельницы заключается в использовании двух барабанов объемом 135 мл, которые вращаются вокруг центральной оси и одновременно вокруг собственной оси в противоположном направлении. В барабаны загружают металлический порошок и мелющие тела-шары диаметром 6...10 мм из стали ШХ15. Частицы порошка претерпевают множество соударений с мелющими шарами и стенками барабана. Это обеспечивает высокую кинетическую энергию мелющих тел. Из-за

большой скорости их движения создаются высокие напряжения в активируемом веществе и разогрев перемешиваемого материала. Для снижения температуры применяют водоохлаждаемую камеру.

В эксперименте использовались порошки технически чистого титана марки ПТМ и ниобия марки ННБ-а. Порошки смешивались в массовом соотношении 60 % Ti и 40% Nb порциями по 10 г. В смесь порошков добавлялся так называемый агент, контролирующий процесс (АКП). Агент был выбран из группы спиртов, так как использование органических соединений в роли АКП показало хорошие результаты в работах других исследователей [10, 11]. Время обработки порошка составляло 10, 15, и 20 мин.

Для оценки морфологии, структуры, элементного и фазового анализа полученных порошков в ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН проводилась растровая электронная микроскопия (РЭМ) и энергодисперсионный микроанализ (ЭДМА) на микроскопе LEO EVO 50 (Zeiss, Германия) и рентгеноструктурный анализ (РСА) – на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия) в монохроматическом CoK_{α} -излучении по схеме Брегга-Брентано. Проводились исследования свободно насыпанных порошков и на шлифах порошков, залитых в эпоксидную смолу. Поверхность шлифа травилась раствором 10 об. % HCl + 80 об. % H_2SO_4 + 10 об. % H_2O , затем на нее напылялось проводящее покрытие из серебра.

Результаты эксперимента

Как показали результаты РЭМ, частицы исходных порошков Ti и Nb имеют осколочную форму (рис. 1, а, б). Такая форма частиц характерна для металлов, получаемых электролитическим рафинированием. Порошок изготавливают путем измельчения осадка [12, 13].

Частицы Nb были мельче частиц Ti . Основным объемом порошка Ti составляли частицы размером от 5 до 20 мкм, Nb – от 2 до 8 мкм (рис. 2).

Как показал РСА, порошок Ti состоял из α -фазы – низкотемпературной модификации с ГПУ кристаллической решеткой [14]. Порошок ниобия состоял из β -фазы с ОЦК кристаллической решеткой, характерной для равновесного состояния технически чистого Nb [14].

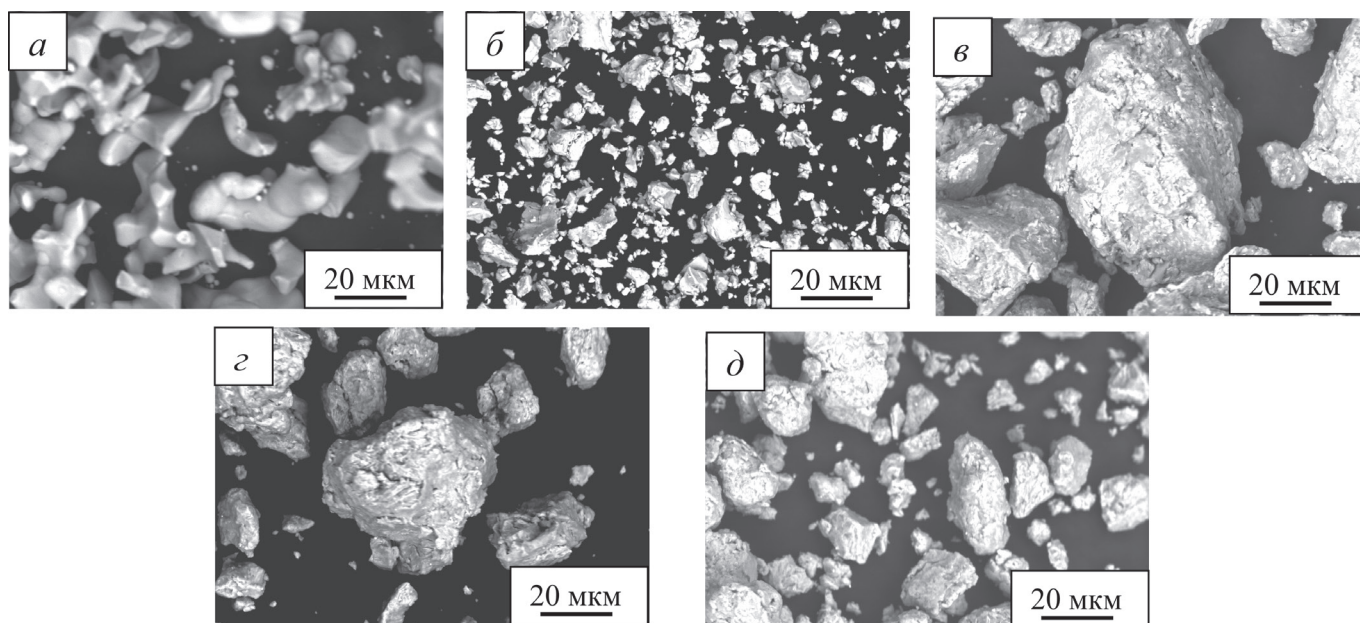


Рис. 1. РЭМ-изображение порошка Ti (а), Nb (б) и порошка, полученного механической активацией в течение 10 мин (в), 15 мин (з) и 20 мин (д)

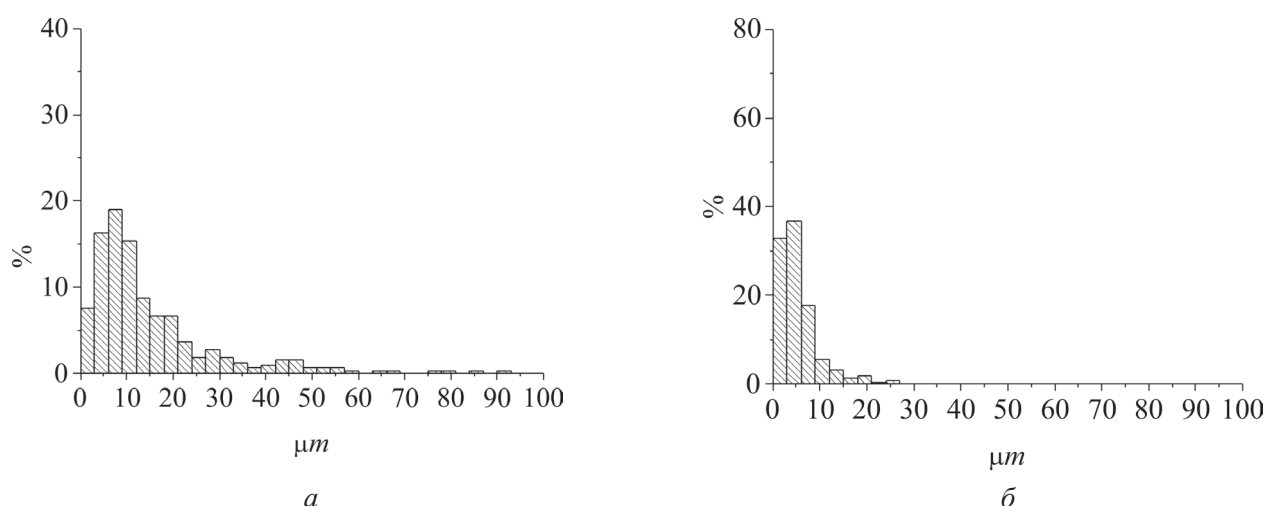


Рис. 2. Гистограммы распределения частиц порошка по размерам: Ti (а), Nb (б)

По данным ЭДМА, порошок Ti технически чистый. В отдельных частицах Nb идентифицируется примесь Ta, что характерно для порошка Nb, полученного электролитическим способом [13]. На поверхности отдельных частиц порошка обоих металлов идентифицируется кислород, что предполагает наличие оксидов титана и ниобия. Метод ЭДМА некорректно оценивает количество кислорода в составе материала, поэтому идентификация оксидов требует дополнительных исследований. Рентгеноструктурно оксиды металлов не выявлены.

В процессе механической активации смеси порошка Ti и Nb в течение 10 мин формируется

сыпучая масса образовавшихся частиц сплава Ti-Nb. Происходит объединение исходных частиц в объекты большего размера и формируются агломераты чешуйчатого строения (рис. 1, в). Основная часть порошка имела неправильную форму и размер частиц в интервале (10...30) мкм. Меньшая часть сформировавшихся частиц была овальной формы размером около 100 мкм. Отдельные агломераты имели размер до 180 мкм. Распределению частиц по размерам характерен бимодальный вид (рис. 3, а). По объему материала доля крупных частиц соизмерима с долей мелких.

С увеличением времени обработки до 15 мин внешние характеристики получаемого порошка

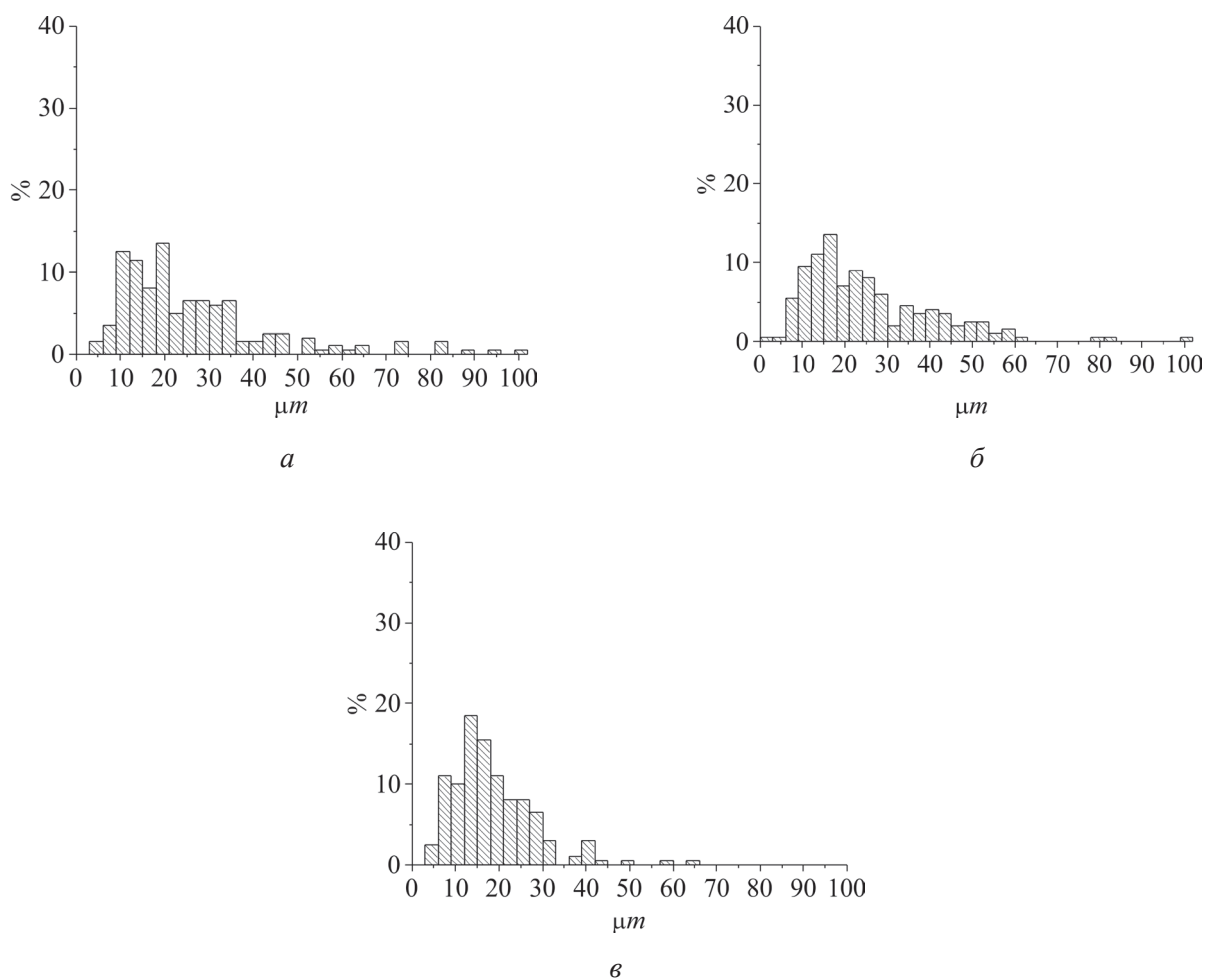


Рис. 3. Гистограммы распределения по размерам частиц порошка, полученного механической активацией в течение 10 мин (а), 15 мин (б) и 20 мин (в)

не меняются. Порошок сохраняет сыпучесть. Увеличение продолжительности воздействия приводит к частичной сфероидизации крупных агломератов и уменьшению их максимального размера до 80 мкм (рис. 1, з). Мелкие частицы не изменяют своего размера, но их объемная доля за счет уменьшения доли крупных частиц возрастает. Бимодальный характер распределения частиц по размерам сохраняется (рис. 3, б).

Дальнейшее увеличение времени обработки до 20 мин приводит к налипанию части обработанного порошка на мелющие шары, а в объеме свободной массы – к образованию конгломератов. Конгломераты представляют собой рыхлые образования, которые можно разделить на отдельные частицы. В результате увеличения времени обработки снизился разброс гранулометрического состава порошка и произошло смещение размера основной части частиц в область меньших значений от 5 до 25 мкм (рис. 3, в). Значительного изменения формы частиц не

наблюдалось (см. рис. 1, д). Бимодальный характер распределения частиц по размерам сглаживается.

Механическая обработка приводит к изменению соотношения фаз в исследуемом порошке. Результаты РСА показали, что с увеличением времени обработки интенсивность пиков α -фазы снижается (рис. 4). Тем не менее при наибольшем интервале обработки в 20 мин в порошке сохраняется α -Ti. Пики β -фазы смещаются в область больших углов, что свидетельствует о формировании на основе β -Nb твердого раствора Ti и Nb. Смещение пиков обусловлено уменьшением параметра ОЦК кристаллической решетки при замещении атомов Nb на атомы Ti [14].

Распределение компонентов сплава в частях порошка после механической активации наглядно демонстрирует метод картирования ЭДМА. Как при исследовании поверхности порошка, так и при исследовании сечения частиц порошка обнаружено, что оба металла распреде-

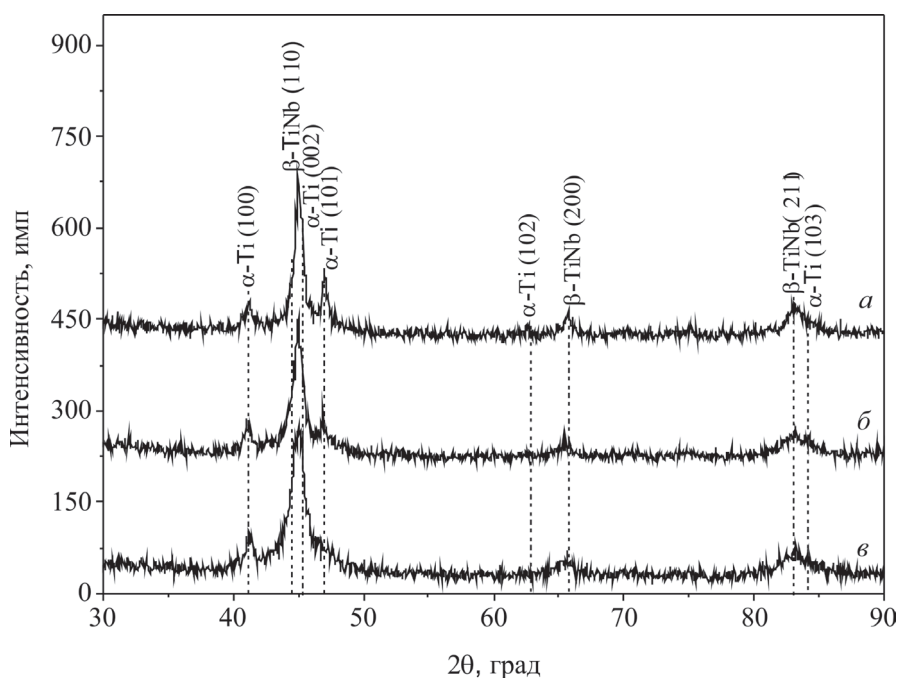


Рис. 4. Дифрактограммы порошка, полученного механической активацией в течение 10 мин (а), 15 мин (б) и 20 мин (в)

ляются на поверхности и в объеме частиц равномерно. При времени активации 10 мин среднее количество Ti на поверхности частиц составляло 67 % и при увеличении времени активации снижалось до 65 %. При исследовании сечения частиц порошка получены близкие значения концентраций компонентов. Когда время активации составляло 10 мин, среднее количество Ti внутри частиц соответствовало 66 %. При увеличении времени активации до 20 мин количество Ti снижалось до 63 %. При этом как на поверхности частиц, так и внутри их присутствовал разброс значений концентрации компонентов. На поверхности частицы-агломерата концентрация Ti может меняться от 49 до 89 %. Мелкие частицы соответствуют по концентрации чистому Ti. Но доля таких частиц незначительная. Частицы чистого Nb отсутствовали. С увеличением времени активации снижался интервал разброса значений концентраций элементов в частицах порошка. При этом частицы чистого Ti исчезли.

Для сопоставления внутреннего строения получаемых частиц сплава и распределения элементов в них было проведено травление поверхности сечения частиц порошка. На РЭМ-изображении видно, что строение частиц слоистое (рис. 5).

Частицы представляют собой плотно соединенные в пачки чешуйки материала. В некото-

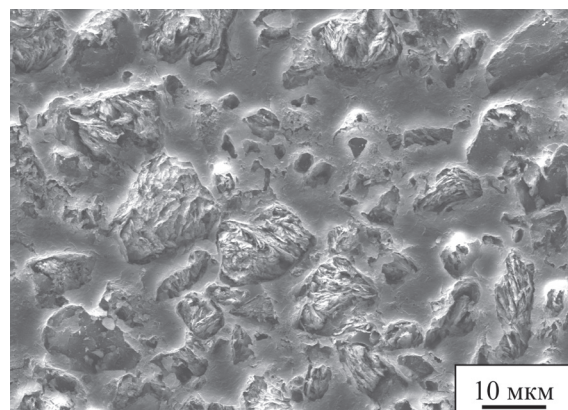


Рис. 5. РЭМ-изображение сечения частиц порошка, полученного механической активацией в течение 15 мин

рых частицах наблюдалась совместная пластическая деформация уже сложившихся в пачки агломератов.

При картировании поверхности сечения частиц неоднородности распределения элементов не наблюдалось. Контраст распределения Ti и Nb не наследует слоистую структуру (рис. 6).

Следовательно, при смешивании происходит взаимная диффузия элементов друг в друга с формированием однородного сплава Ti-Nb.

Обсуждение результатов

В основе процесса формирования сплава из чистых компонентов при механической актива-

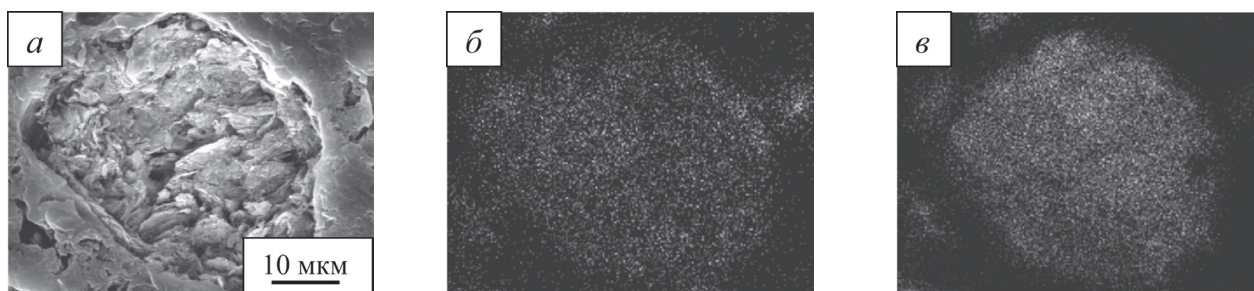


Рис. 6. РЭМ-изображение частицы порошка, полученного механической активацией в течение 15 мин (а), и распределение компонента Ti (б) и Nb (в) по сечению частицы

ции лежит механизм холодной сварки в условиях интенсивной пластической деформации [1, 2]. В результате соударения частиц компонентов между собой и мелющими телами под действием напряжения сжатия и сдвига происходит пластическая деформация и дробление частиц компонентов. На образовавшихся новых поверхностях частиц присутствует множество открытых атомных связей. Открытые атомные связи при контакте двух активных поверхностей образуют прочную металлическую связь. Если контактируют поверхности частиц разных компонентов, то наряду с образованием прочной связи по границе раздела будет происходить процесс диффузии компонентов друг в друга. А так как процесс перемешивания продолжается, то выделяемое тепло и дополнительная деформация будут поддерживать процесс диффузии и перемешивания компонентов. В результате в нашем случае, когда компоненты Ti и Nb полностью растворимы друг в друге, должен получиться общий твердый раствор – β -фаза с концентрацией компонентов в соответствии с массовым соотношением загружаемых компонентов 60 % Ti и 40 % Nb и соответственно сплав состава Ti40Nb. Как показали результаты элементного анализа полученных порошков, после 10 мин обработки формируется сплав состава Ti33Nb. При увеличении времени обработки до 15 мин – Ti35Nb и при максимальном времени воздействия 20 мин – Ti37Nb. На неполное растворение компонентов друг в друге указывает и наличие в фазовом составе получаемого порошка небольшой доли α -Ti (см. рис. 4). В случае полной растворимости компонентов в сплаве на дефрактограммах α -фаза не должна идентифицироваться [15, 16]. Следовательно, для полного завершения процесса формирования сплава требуется большее время обработки. По полученной зависимости состава сплава

от времени обработки можно предположить, что необходимое время для полной механической активации составит 25...30 мин, что соответствует данным, полученным в работе [17].

У метода механической активации имеются недостатки – холодная сварка происходит не только между частицами компонентов, но и между компонентами и мелющими телами. Этот эффект можно использовать как способ получения покрытия [18], но при получении сплава проявление данного эффекта следует избегать, так как снижается выход готового продукта [16]. Кроме того, размер и форма получаемых частиц должны быть оптимизированы для дальнейшего использования в технологии СЛС. Форма частиц порошка должна быть близкой к сферической с рекомендуемым размером 10...50 мкм [19].

Рассмотрим, как время активации повлияло на гранулометрический состав, форму получаемого порошка и выход готового продукта. На основе собственных исследований авторов работ [8, 9], а также [15–17] можно описать процесс формирования порошка сплава следующим образом. В первые десять минут активации за счет динамических ударов стальных шаров и взаимного контакта происходит интенсивная пластическая деформация частиц Ti и Nb. Так как частицы Nb мельче, требуется меньшее напряжение для их деформации, и частицы данного компонента полностью смешиваются с фрагментами частиц Ti, образуя агломераты. Частицы Ti крупнее и их весовая доля больше, поэтому некоторые фрагменты разрушенных частиц сохраняют обособленность и химический состав. При многократном соударении агломераты вновь деформируются, за счет чего происходит перемешивание материала двух компонентов внутри агломерата. Далее агломераты вновь разрушаются и т. д.

При активации в первую очередь происходит взаимодействие частиц между собой. Поэтому при прерывании процесса на 10-й мин на выходе получают достаточно крупные агломераты чешуйчатой формы и более мелкие фрагменты разрушенных агломератов. О том, что весь представленный материал является сплавом, говорят результаты картирования. Компоненты равномерно распределены по объему во всех типах образовавшихся частиц. Приложенное напряжение и нагрев приводят к взаимной диффузии атомов компонентов в кристаллическую решетку друг друга. Налипания продукта на мелющие тела не наблюдается.

При увеличении времени обработки до 15 мин процесс формирования частиц несколько изменяется. Так как к этому времени в частицах накапливается большое количество дефектов кристаллического строения, то процесс их разрушения начинает преобладать над агломерацией. В результате снижается средний размер основной массы частиц и крупных агломератов. Форма агломератов становится более равноосной.

Дальнейшее увеличение времени активации должно привести к исчезновению бимодального характера распределения частиц по размерам и приобретению ими формы, близкой к округлой, что и наблюдается в нашем эксперименте. Однако увеличение времени обработки до 20 мин активизирует процесс налипания частиц сплава на мелющие шары, за счет чего снижается выход готового продукта. Процесс происходит в присутствии АКП и в условиях непрерывного охлаждения. Однако этого недостаточно, чтобы исключить процесс налипания частиц к мелющим шарам. Следовательно, требуется использовать дополнительный фактор, усиливающий эффект от АКП.

Выводы

1. Методом механической активации в планетарной мельнице АГО-2С из смеси порошков титана и ниобия в соотношении $Ti - 40 \text{ мас. \% Nb}$ получен порошок двухкомпонентного сплава титан-ниобий.

2. В полученном двухкомпонентном сплаве по мере увеличения времени активации количество растворенного ниобия в титане растёт,

достигая при 20 мин активации соотношения $Ti37Nb$.

3. В процессе механической активации фазы основных компонентов – $\alpha-Ti$ и $\beta-Nb$ – растворяются друг в друге и формируют твердый раствор Ti и $Nb - \beta-TiNb$. С увеличением времени активации доля β -фазы возрастает.

4. Форма и гранулометрия полученного порошка сплава $Ti-Nb$, его фазовый состав с равномерным распределением компонентов позволяют использовать его в аддитивной технологии селективного лазерного спекания.

Список литературы

1. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203–215.
2. Механическое легирование / Ю.В. Кузьмич, И.Т. Колесникова, В.И. Серб, Б.М. Фрейдин. – М.: Наука, 2005. – 213 с.
3. Production of porous β -type $Ti-40Nb$ alloy for biomedical applications: comparison of selective laser melting and hot pressing / K. Zhuravleva, M. Bönisch, K.G. Prashanth, U. Hempel, A. Helth, T. Gemming, M. Calin, S. Scudino, L. Schultz, J. Eckert, A. Gebert // Materials. – 2013. – Vol. 6, iss. 12. – P. 5700–5712. – doi: 10.3390/ma6125700.
4. Porous low modulus $Ti40Nb$ compacts with electrodeposited hydroxyapatite coating for biomedical applications / K. Zhuravleva, A. Chivu, A. Teresiak, S. Scudino, M. Calin, L. Schultz, J. Eckert, A. Gebert // Materials Science and Engineering: C. – 2013. – Vol. 33, iss. 4. – P. 2280–2287. – doi: 10.1016/j.msec.2013.01.049.
5. Comparison of activation technologies powder ECP-1 for the synthesis of products using SLS / E.V. Babakova, A.V. Gradoboev, A.A. Saprykin, E.A. Ibragimov, V.I. Yakovlev, A.V. Sobachkin // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 756. – P. 220–224. – doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.756.220.
6. Saprykin A.A., Ibragimov E.A., Yakovlev V.I. Influence of mechanical activation of powder on SLS process // Applied Mechanics and Materials. – 2014. – Vol. 682. – P. 143–147. – doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.682.143.
7. Sintering behavior and mechanical properties of a metal injection molded $Ti-Nb$ binary alloy as biomaterial / D. Zhao, K. Chang, T. Ebel, H. Nie, R. Willumeit, F. Pyczak // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 640. – P. 393–400. – doi: 10.1016/j.jallcom.2015.04.039.
8. Dynamic diffractometry of phase transformations during high-temperature synthesis in mechanically activated powder systems in the thermal explosion mode /



A.A. Popova, A.V. Sobachkin, I.V. Nazarov, V.I. Yakovlev, M.V. Loginova, A.A. Sitnikov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2013. – Vol. 77, iss. 2. – P. 120–122. – doi: 10.3103/S1062873813020275.

9. Динамический тепловой взрыв в механически активированных порошковых смесях / В.В. Евстигнеев, Е.В. Смирнов, А.В. Афанасьев, В.Ю. Филимонов, В.И. Яковлев, М.В. Логинова // Ползуновский вестник. – 2007. – № 4. – С. 162–167.

10. *Nouri A., Hodgson P.D., Wen C.* Effect of ball-milling time on the structural characteristics of biomedical porous Ti–Sn–Nb alloy // Materials Science and Engineering: C. – 2011. – Vol. 31, iss. 5. – P. 921–928. – doi: 10.1016/j.msec.2011.02.011.

11. *Huang H.S., Lin Y.C., Hwang K.S.* Effect of lubricant addition on the powder properties and compacting performance of spray-dried molybdenum powders // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2002. – Vol. 20, iss. 3. – P. 175–180. – doi: 10.1016/S0263-4368(01)00062-2.

12. *Рахманкулов М.М.* Металлургия стратегических металлов и сплавов. – М.: Теплотехник, 2008. – 504 с. – ISBN 5-9845707-4-2.

13. *Константинов В.И.* Электролитическое получение тантала, ниобия и их сплавов. – М.: Металлургия, 1977. – 240 с.

14. *Носова Г.И.* Фазовые превращения в сплавах титана. – М.: Металлургия, 1968. – 180 с.

15. Mechanical alloying of β -type Ti–Nb for biomedical applications / K. Zhuravleva, S. Scudino, M.S. Khoshkhoo, A. Gebert, M. Calin, L. Schultz // Advanced Engineering Materials. – 2013. – Vol. 15, iss. 4. – P. 262–268. – doi: 10.1002/adem.201200117.

16. Phase transformations in ball-milled Ti–40Nb and Ti–45Nb powders upon quenching from the β -phase region / K. Zhuravleva, M. Bönisch, S. Scudino, M. Calin, L. Schultz, J. Eckert, A. Gebert // Powder Technology. – 2014. – Vol. 253. – P. 166–171. – doi: 10.1016/j.powtec.2013.11.002.

17. *Сметкин А.А.* Исследование эволюции порошковой интерметаллической системы «титан–алюминий» при механическом легировании и консолидации // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2010. – Т. 12, № 2. – С. 22–30.

18. Исследование взаимодействия серпентина с железом при формировании покрытий на поверхности стальных деталей / Ж.Г. Ковалевская, П.В. Уваркин, С.В. Веселов, А.И. Толмачев, М.А. Химич // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2012. – № 3 (56). – С. 120–123.

19. *Шишковский И.В.* Лазерный синтез функционально-градиентных мезоструктур и объемных изделий. – М.: Физматлит, 2009. – 417 с. – ISBN 978-5-9221-1122-5.

OBRABOTKA METALLOV

(METAL WORKING AND MATERIAL SCIENCE)

N 1 (70), January – March 2016, Pages 42–51

Investigation of the structure and phase composition of Ti and Nb powders after mechanical activation

Sharkeev Yu.P.^{1,2}, D.Sc. (Physics and Mathematics), Head of Laboratory, Professor, e-mail: sharkeev@ispms.tsc.ru

Kovalevskaya Zh.G.^{2,1}, Ph.D. (Engineering), Associate Professor, Principal engineer, e-mail: zhanna_kovalevskaya@mail.ru

Khimich M.A.^{3,1}, Ph.D. student, Engineer, e-mail: makhimich@gmail.com

Ibragimov E.A.⁴, Senior Lecturer, e-mail: egor83@lisy.ru

Saprykin A.A.⁴, Ph.D. (Engineering), Head of department, e-mail: sapraa@tpu.ru

Yakovlev V.I.⁵, Ph.D. (Engineering), Associate Professor, e-mail: anicpt@rambler.ru

Bataev V.A.⁶, D.Sc. (Engineering) Professor, e-mail: bataev@adm.nstu.ru

¹ Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the RAS, 2/4 Akademicheskoy ave., Tomsk, 634021, Russian Federation

² National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation

³ National Research Tomsk State University, 36 Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation

⁴ Yurga Institute of Technology, TPU Affiliate, 26 Leningradskaya st., Yurga, 652055, Russian Federation

⁵ I.I. Polzunov Altai State Technical University, 46 Lenina avenue, Barnaul, Altai region, 656038, Russian Federation

⁶ Novosibirsk State Technical University, 20 Prospect K. Marksa, Novosibirsk, 630073, Russian Federation

Abstract

Features of structure and phase composition of the powders of Ti and Nb after mechanical activation are investigated by the methods of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy-dispersive microanalysis. The powders were mixed in mass ratio 60 % Ti and 40 % Nb in planetary mill AGO-2C during 10, 15 and 20 minutes. Water-cooled camera was used to reduce the temperature of the process. It is shown that during the process of mechanical activation the powder of two-component composition is obtained. During the process of severe plastic deformation and mixing particles of Ti and Nb are combined into larger objects. The agglomerates with scale structure are formed. The size distribution of powder particles is characterized by bimodal type. Most particles have a size from 10 to microns. A smaller part of formed particles has a size of about 100 microns. As a result of treatment time increasing the scatter of the powder granulometric composition is reduced with shifting to lower values. It was observed that during activation time increase the content of Nb saluted in Ti increases and reaches composition Ti₃₇Nb at 20 minutes of activation. Ti and Nb are equilibrium distributed inside the particles. Herewith the main β -phase forms from phases of initial components. β -phase is the substitutional solid solution of Ti and Nb. The β -phase quantity increases with the activation time increasing. The phase of initial α -Ti is retained in the alloy throughout the treatment time. Increasing of treatment time or using of additive factors which enhance the effect of mechanical activation is necessary to complete the process of monophase alloy formation. It is shown in conclusion that the form and granulometric composition of obtained Ti-Nb alloy powder, its phase composition with equilibrium distribution of components allow use it in additive technology of selective laser sintering.

Keywords:

titanium, niobium, mechanical activation, powder mixture, agglomeration, mechanical alloying, phase composition, Ti-40Nb alloy.

DOI: 10.17212/1994-6309-2016-1-42-51

References

1. Boldyrev V.V. Mekhanokhimiya i mekhanicheskaya aktivatsiya tverdykh veshchestv [Mechanochemistry and mechanical activation of solids]. *Uspekhi khimii – Russian Chemical Reviews*, 2006, vol. 75, no. 3, pp. 203–215. (In Russian)
2. Kuz'mich Yu.V., Kolesnikova I.T., Serba V.I., Freidin B.M. *Mekhanicheskoe legirovanie* [Mechanical alloying]. Moscow, Nauka Publ., 2005. 213 p.
3. Zhuravleva K., Bönisch M., Prashanth K.G., Hempel U., Helth A., Gemming T., Calin M., Scudino S., Schultz L., Eckert J., Gebert A. Production of porous β -type Ti–40Nb alloy for biomedical applications: comparison of selective laser melting and hot pressing. *Materials*, 2013, vol. 6, iss. 12, pp. 5700–5712. doi: 10.3390/ma6125700
4. Zhuravleva K., Chivu A., Teresiak A., Scudino S., Calin M., Schults L., Eckert J., Gebert A. Porous low modulus Ti40Nb compacts with electrodeposited hydroxyapatite coating for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 2013, vol. 33, iss. 4, pp. 2280–2287. doi: 10.1016/j.msec.2013.01.049
5. Babakova E.V., Gradoboev A.V., Saprykin A.A., Ibragimov E.A., Yakovlev V.I., Sobachkin A.V. Comparison of activation technologies powder ECP-1 for the synthesis of products using SLS. *Applied Mechanics and Materials*, 2015, vol. 756, pp. 220–224. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.756.220
6. Saprykin A.A., Ibragimov E.A., Yakovlev V.I. Influence of mechanical activation of powder on SLS process. *Applied Mechanics and Materials*, 2014, vol. 682, pp. 143–147. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.682.143
7. Zhao D., Chang K., Ebel T., Nie H., Willumeit R., Pyczak F. Sintering behavior and mechanical properties of a metal injection molded Ti–Nb binary alloy as biomaterial. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 640, pp. 393–400. doi: 10.1016/j.jallcom.2015.04.039
8. Popova A.A., Sobachkin A.V., Nazarov I.V., Yakovlev V.I., Loginova M.V., Sitnikov A.A. Dynamic diffraction of phase transformations during high-temperature synthesis in mechanically activated powder systems in the thermal explosion mode. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2013, vol. 77, iss. 2, pp. 120–122. doi: 10.3103/S1062873813020275
9. Evstigneev V.V., Smirnov E.V., Afanas'ev A.V., Filimonov V.Yu., Yakovlev V.I., Loginova M.V. Dinamicheskii teplovoi vzryv v mekhanicheskii aktivirovannykh poroshkovykh smesyakh [Dynamic thermal explosion in mechanically activated powder mixtures]. *Polzunovskii vestnik – Polzunov Bulletin*, 2007, no. 4, pp. 162–167.
10. Nouri A., Hodgson P.D., Wen C. Effect of ball-milling time on the structural characteristics of biomedical porous Ti–Sn–Nb alloy. *Materials Science and Engineering: C*, 2011, vol. 31, iss. 5, pp. 921–928. doi: 10.1016/j.msec.2011.02.011

11. Huang H.S., Lin Y.C., Hwang K.S. Effect of lubricant addition on the powder properties and compacting performance of spray-dried molybdenum powders. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2002, vol. 20, iss. 3, pp. 175–180. doi: 10.1016/S0263-4368(01)00062-2
12. Rakhmankulov M.M. *Metallurgiya strategicheskikh metallov i splavov* [Metallurgy of strategic metals and alloys]. Moscow, Teplotekhnika Publ., 2008. 504 p. ISBN 5-9845707-4-2
13. Konstantinov V.I. *Elektroliticheskoe poluchenie tantala, niobiya i ikh splavov* [The electrolytic production of tantalum, niobium and their alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977. 240 p.
14. Nosova G.I. *Fazovye prevrashcheniya v splavakh titana* [Phase transformations in titanium alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1968. 180 p.
15. Zhuravleva K., Scudino S., Khoshkhoo M.S., Gebert A., Calin M., Schultz L. Mechanical alloying of β -type Ti-Nb for biomedical applications. *Advanced Engineering Materials*, 2013, vol. 15, iss. 4, pp. 262–268. doi: 10.1002/adem.201200117
16. Zhuravleva K., Bönisch M., Scudino S., Calin M., Schultz L., Eckert J., Gebert A. Phase transformations in ball-milled Ti-40Nb and Ti-45Nb powders upon quenching from the β -phase region. *Powder Technology*, 2014, vol. 253, pp. 166–171. doi: 10.1016/j.powtec.2013.11.002
17. Smetkin A.A. Issledovanie evolyutsii poroshkovoi intermetallicheskoi sistemy “titan-alyuminii” pri mekhanicheskom legirovanii i konsolidatsii [The investigation of the evolution of intermetallic system “titanium-aluminum” under mechanical alloying and consolidation]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledovatel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Mashinostroenie, materialovedenie – PNIPU Bulletin. The mechanical engineering, materials science*, 2010, vol. 12, no. 2, pp. 22–30.
18. Kovalevskaya Zh.G., Uvarin P.V., Veselov S.V., Tolmachov A.I., Himich M.A. Issledovanie vzaimodeistviya serpentina s zhelezom pri formirovanii pokrytii na poverkhnosti stal'nykh detalei [Investigation of interaction of serpentine with iron at forming a coating on the surface of steel parts]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) – Metal Working and Material Science*, 2012, no. 3 (56), pp. 120–123.
19. Shishkovskii I.V. *Lazernyi sintez funktsional'no-gradientnykh mezostruktur i ob'emnykh izdelii* [Laser synthesis of functionally graded mesostructures and bulk products]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2009. 424 p. ISBN 978-5-9221-1122-5

Funding

The investigation was performed by the grant of Russian Scientific Foundation (project №15-19-00191).

Article history:

Received 16 November 2015

Revised 11 January 2016

Accepted 11 February 2016