

На правах рукописи



Журавина Татьяна Владимировна

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ
ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ
НАПЛАВКИ И СВАРКИ ВЗРЫВОМ**

Специальность 05.16.09 – материаловедение (в машиностроении)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новосибирск – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Новосибирский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Батаев Анатолий Андреевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент
Попова Марина Владимировна,
Сибирский государственный индустриальный университет, профессор кафедры физики металлов и новых материалов

кандидат технических наук,
Мартюшев Никита Владимирович,
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, доцент кафедры материаловедения и технологии металлов

Ведущая организация: Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

Защита диссертации состоится «29» мая 2012 г. в 15³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.173.13 в Новосибирском государственном техническом университете по адресу: 630092, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского государственного технического университета.

Автореферат разослан «28» апреля 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент Иванцовский В.В.



Актуальность работы

Материалы, подвергающиеся в процессе эксплуатации воздействию агрессивных сред, должны обладать высокими показателями коррозионной стойкости, прочности и надёжности. На сегодняшний день наиболее распространённым классом коррозионностойких материалов являются нержавеющие стали. В тех случаях, когда их коррозионная стойкость недостаточна для обеспечения долговременного функционирования деталей, как правило, используют титановые сплавы, обладающие удачным сочетанием показателей коррозионной стойкости и механических свойств. В то же время в некоторых отраслях промышленности существуют задачи, требующие значительно большей коррозионной стойкости, чем у титана и его сплавов. Такими свойствами обладает тантал, который может заменять титан в наиболее ответственных узлах машин и механизмов, используемых, например, в ядерной энергетике и химическом машиностроении. Однако применение тантала в чистом виде ограничено в связи с его высокой стоимостью. По этой причине возникает проблема разработки новых материалов и методов их получения, обеспечивающих как высокую коррозионную стойкость, близкую к стойкости тантала, так и приемлемую стоимость, сопоставимую со стоимостью титановых сплавов.

Среди наиболее перспективных материалов, с использованием которых может быть решена отмеченная проблема, особо выделяют сплавы системы титан - тантал. В ряде работ, выполненных отечественными и зарубежными специалистами, была показана высокая коррозионная стойкость этих сплавов, которая при определённой концентрации тантала практически соответствует чистому танталу. Тем не менее, сплавы системы титан - тантал, в особенности $\alpha + \beta$ и β -сплавы также отличаются достаточно высокой стоимостью, что обусловлено высоким содержанием в них тантала.

В данной работе предлагается несколько подходов к проблеме изготовления коррозионно-стойких материалов. Один из них основан на вневакуумной электронно-лучевой наплавке смеси порошков титана и тантала на пластины из титановых сплавов. Использование технологии наплавки позволяет существенно уменьшить общую массу тантала в объёме конструкции, обеспечивая, таким образом, снижение её стоимости. Метод вневакуумной электронно-лучевой наплавки является высокопроизводительным процессом, позволяющим обрабатывать многие типы изделий, в том числе и крупногабаритные. Высокая энергия релятивистских электронов обеспечивает быстрый нагрев порошковой смеси титана и тантала до температуры плавления. Формируемый при этом слой обладает большой толщиной (до 2 мм и более) и отвечает высоким требованиям по коррозионной стойкости. При проведении экспериментов по наплавке использовался промышленный ускоритель электронов ЭЛВ-6 производства Института ядерной физики имени Г.И. Будкера СО РАН.

Вторая технология, позволяющая получать материалы с высокой коррозионной стойкостью, заключается в плакировании титана и его сплавов тонкими слоями тантала методом сварки взрывом. При реализации этого подхода поверхностный слой формируемого материала обладает особо высокой коррозионной стойкостью. При этом объёмная доля тантала в массе самой конструкции

остаётся относительно небольшой. Эксперименты, связанные с реализацией взрывных технологий, проводились в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН.

Диссертационная работа выполнена в рамках реализации проекта ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (государственный контракт № 16.513.11.3035).

Цель диссертационной работы заключалась в повышении коррозионной стойкости и комплекса механических свойств технически чистого титана путём его поверхностного легирования танталом, а также плакирования тонкослойными пластинами тантала с использованием технологии сварки взрывом.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Металлографические и электронно-микроскопические исследования структуры материалов на основе титана, содержащих поверхностные слои, легированные танталом.

2. Изучение влияния содержания тантала на структуру и фазовый состав поверхностных слоёв, наплавленных электронным лучом, выведенным в воздушную атмосферу.

3. Исследование коррозионной стойкости биметаллических материалов, полученных по технологии вневакуумного электронно-лучевого легирования титана танталом, а также сваркой взрывом пластин титана и тантала.

4. Исследование комплекса прочностных и триботехнических свойств материалов с защитными слоями, сформированными по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых титан-танталовых смесей.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследований особенностей тонкого строения биметаллических материалов, сформированных по технологии электронно-лучевой наплавки титан-танталовой порошковой смеси на пластины технически чистого титана.

2. Результаты исследований качества сварных соединений, полученных по технологии сварки взрывом пластин титана и тантала.

3. Результаты коррозионных испытаний биметаллических материалов в кипящих растворах соляной и азотной кислот.

4. Результаты механических испытаний сварных соединений титан - тантал и поверхностно-легированных композиций, полученных методом электронно-лучевой наплавки тантала на титан.

5. Результаты математического моделирования процессов динамического взаимодействия пластин титана и тантала в процессе сварки взрывом.

Научная новизна

1. Установлено, что резкое повышение коррозионной стойкости титана (более чем в 15 раз) в кипящем растворе азотной кислоты может быть достигнуто путём его экономного поверхностного легирования по технологии внева-

куумной электронно-лучевой наплавки порошковой смеси "Ti-Ta" и формирования сплава с содержанием ~ 4 % (вес.) тантала.

2. Показано, что с повышением содержания тантала в поверхностно-легированном слое коррозионная стойкость сплавов на основе титана возрастает. При содержании в сплаве ~ 22 % (вес.) тантала скорость его коррозии в кипящем 68 %-ном растворе азотной кислоты в 190 раз меньше по сравнению со сплавом ВТ1-0.

3. Десятипроцентный кипящий раствор соляной кислоты является для титана более агрессивной коррозионной средой по сравнению с азотной кислотой. Установлено, что содержание тантала оказывает неоднозначное влияние на скорость коррозии сплавов "Ti-Ta", сформированных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки. До концентрации менее 17 % (вес.) добавки тантала приводят к снижению коррозионной стойкости сплавов в кипящем растворе соляной кислоты. Показано, что коррозионное разрушение в сплавах с низким содержанием тантала наиболее интенсивно развивается по границам бывших зёрен β -фазы. Для повышения коррозионной стойкости в кипящем растворе соляной кислоты содержание тантала в титане должно превышать 22 % (вес.).

4. Установлено, что плакирование титана танталом по технологии сварки взрывом обеспечивает качественное соединение заготовок и представляет собой эффективный способ повышения коррозионной стойкости титана и его сплавов в кипящих растворах соляной кислоты. Из всех исследованных в работе материалов стойкость сваренной взрывом композиции "тантал - титан" в десятипроцентном кипящем растворе соляной кислоты уступает только чистому танталу.

5. Установлено, что увеличение доли тантала в поверхностно-легированных сплавах, полученных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки танталсодержащей порошковой смеси, приводит к росту прочностных свойств, усталостной долговечности, снижению коэффициента терния. При этом снижаются показатели пластичности наплавленного материала и критический угол загиба, соответствующий разрушению легированного слоя.

Практическая значимость и реализация результатов работы

1. Экспериментально установлено, что слоистые композиции на основе титана, полученные по технологии вневакуумного электронно-лучевого легирования танталом обладают уникальным сочетанием механических свойств и коррозионной стойкости в кипящем растворе азотной кислоты. Полученные материалы могут быть рекомендованы для изготовления элементов конструкций ответственного назначения, работающих в присутствии особо агрессивных сред. Применение разработанных материалов целесообразно в ядерной энергетике, химическом машиностроении и других высокотехнологичных отраслях промышленного производства.

2. На основании проведённых исследований разработаны рекомендации по выбору режимов вневакуумной электронно-лучевой наплавки титан-

танталовых порошковых смесей, обеспечивающих формирование высококачественных защитных слоёв повышенной толщины. Новизна предложенных решений подтверждена патентом Российской Федерации на способ формирования антикоррозионного покрытия, основанный на наплавке порошка тантала на титановые изделия электронным лучом, выведенным в воздушную атмосферу.

3. Результаты проведённых исследований переданы в ООО "ЭкспертНефтеГаз" для разработки технологических процессов формирования защитных покрытий элементов нефтегазового оборудования.

4. Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Материаловедение и технология новых материалов» и инженеров по специальности «Материаловедение в машиностроении» в качестве составной части курсов «Материаловедение», «Технология материалов и покрытий», «Технологические основы производства порошковых материалов и изделий».

Достоверность результатов

Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, обеспечивалась использованием современных высокоточных методов исследования структуры и механических свойств материалов, использованием методов статистической оценки погрешностей измерений, применением взаимодополняющих методик исследования структуры и свойств материалов, сопоставлением результатов физических измерений с данными, полученными в ходе численного моделирования.

Личный вклад автора состоял в формулировании задач, проведении экспериментальных исследований и расчётов, анализе и обобщении полученных данных, сопоставлении результатов исследований с имеющимися в литературе данными, формулировании выводов.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертационной работы докладывались на Всероссийской научной конференции молодых ученых "Наука. Технологии. Инновации." г. Новосибирск, 2010 г.; Всероссийской научно-технической конференции "Наука. Промышленность. Оборона." г. Новосибирск, 2011 г.; Международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов г. Томск, 2011 г.; 10 Всероссийской научно-технической конференции "Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе", г. Новосибирск, 2012 г.; XLVIII Международной научной конференции "Студент и научно-технический прогресс", г. Новосибирск, 2010 г.; XII Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металловедов-молодых ученых, г. Екатеринбург, 2011 г.; на научных семинарах кафедры "Материаловедение в машиностроении" Новосибирского государственного технического университета.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 14 печатных научных работ, из них: 3 статьи в реферируемых научных журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ, 10 - в сборниках трудов Международных и Всероссийских научно-технических конференций, 1 статья в международном журнале, 1 патент Российской Федерации на изобретение.

Объём и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, шести разделов, заключения и приложения. Основной текст работы изложен на 204 страницах и включает 69 рисунков, 15 таблиц, список литературы из 150 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, описаны основные направления проведённых исследований.

В первом разделе «Повышение коррозионной стойкости материалов конструкционного назначения» представлен обзор работ отечественных и зарубежных авторов по исследуемой проблеме. Описаны процессы, имеющие место при воздействии на материал агрессивных сред, представлена классификация процессов коррозии, перечислены применяемые в промышленности коррозионностойкие материалы. Особое внимание уделено сплавам на основе титана и тантала, имеющим высокие характеристики сопротивления коррозии. Отмечено, что вместо использования чистого тантала в производстве экономически целесообразным является наплавка покрытий системы "титан - тантал" на изделия из титановых сплавов, либо плакирование титановых изделий тонкими танталовыми слоями с использованием технологии сварки взрывом.

Второй раздел «Материалы и методы исследования» содержит описание исследуемых в работе материалов и условий формирования композиций методами электронно-лучевой наплавки и сварки взрывом.

В разделе представлены обоснованные режимы наплавки порошковых смесей и сварки взрывом. Описаны методики исследования структуры, физико-механических и эксплуатационных свойств полученных композиций. Для исследования химического состава и распределения химических элементов в формируемом материале использовались оптико-эмиссионный спектрометр *ARL 3460* и микрорентгеноспектральный анализатор *INCA X-ACT (Oxford Instruments)*, установленный на растровый электронный микроскоп *EVO 50 (Carl Zeiss)*. Структура материалов исследовалась на различных масштабных уровнях с использованием оптических микроскопов *AxioObserver A1m* и *Z1m (Carl Zeiss)*, просвечивающего электронного микроскопа *Tecnai 20 TWIN*, рентгеновского дифрактометра *ARL X'TRA*. Идентификация фаз осуществлялась на основе базы данных *PCPDF*.

ДюрOMETрический анализ проводили с использованием полуавтоматического микротвердомера *Wolpert Group 402MVD* при нагрузке на индентор 0,98 Н. Для исследования механических свойств мелких структурных элементов использовался метод наноиндентирования (*ISO 14577*). Адгезионные, прочно-

стные испытания, а также испытания на трещиностойкость в условиях циклических нагрузок проводились с использованием измерительных систем *Instron* 3369 и *Instron* 8801. Испытания на ударную вязкость проводились при комнатной температуре на копре типа *MetroCom*. Триботехнические испытания танталовых слоев исследуемых композиций проведены в соответствии с рекомендациями ГОСТ 23.204-78 на машине трения ИИ 5018.

Коррозионные испытания выполнялись в кипящих растворах азотной (68 %) и соляной кислот (10 %) при 120 °С и 103 °С соответственно. Оценка результатов скорости коррозии осуществлялась в соответствии с ГОСТ 9.908-85.

Третий раздел диссертационной работы «Структура и механические свойства поверхностных слоев, сформированных методом электронно-лучевой наплавки титан-танталовой порошковой смеси на титановые пластины» посвящён исследованию структуры и механических свойств полученных при наплавке материалов.

На начальной стадии экспериментальных исследований было установлено, что рациональными режимами электронно-лучевой наплавки являются следующие: ток пучка 24 мА, скорость перемещения образцов относительно пучка - 10 мм/с, расстояние от выпускного отверстия до поверхности образца - 90 мм. Использование этого режима позволяет наплавлять слои толщиной более 2 мм без видимых макродефектов. При использовании более высоких скоростей наплавки в структуре слоёв наблюдались нерастворённые частицы тантала. Использование более медленных скоростей нецелесообразно с точки зрения производительности процесса.

Для нахождения оптимальных концентраций тантала в материале наплавленных слоёв при выполнении экспериментов получали образцы с различной степенью легирования. Концентрация тантала в поверхностных слоях, определённая методом микрорентгеноспектрального анализа, варьировалась от 3,9 % до 22,4 % (вес.).

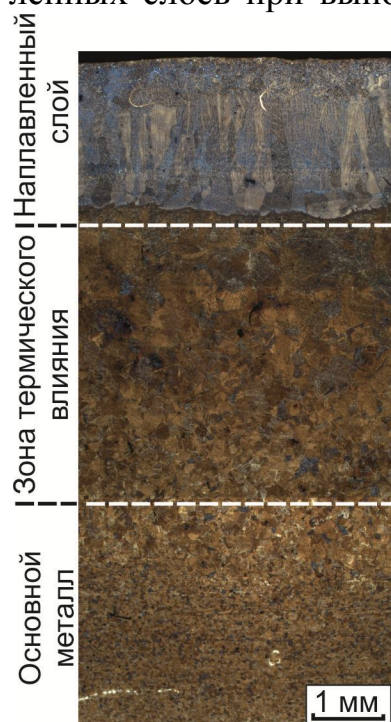


Рис. 1. Строение наплавленного электронным лучём слоя в поперечном сечении (22,4 % Ta)

Исследования полученных покрытий методом рентгенофазового анализа показали, что в структуре образцов присутствует α - и β -фазы титана. С увеличением содержания тантала, возрастает и объёмная доля β -фазы. Общий вид биметаллического материала, полученного по технологии электронно-лучевой наплавки, представлен на рис. 1. С использованием оптической микроскопии отчетливо наблюдаются три крупные зоны, соответствующие наплавленному материалу, переходной зоне и основному металлу. Зона термического влияния имеет явно выраженное градиентное строение. Ее структура плавно изменяется от крупнокристаллической на границе соединения с наплавленным материалом до мелкозернистой, соответствующей исходному титану. Глубина зоны термического влия-

ния в 1,5...2 раза больше толщины наплавленного электронным лучом слоя.

Исследование микроструктуры титановых сплавов представляет собой сложную методическую задачу, обусловленную многообразием фаз, формируемых в процессе неравновесного охлаждения сплавов на основе титана. При исследовании структуры материала методами оптической микроскопии большинство возможных элементов структуры имеет игольчатый (пластинчатый) вид, что затрудняет идентификацию фаз (рис. 2). По этой причине наиболее надёжным методом идентификации является просвечивающая электронная микроскопия.

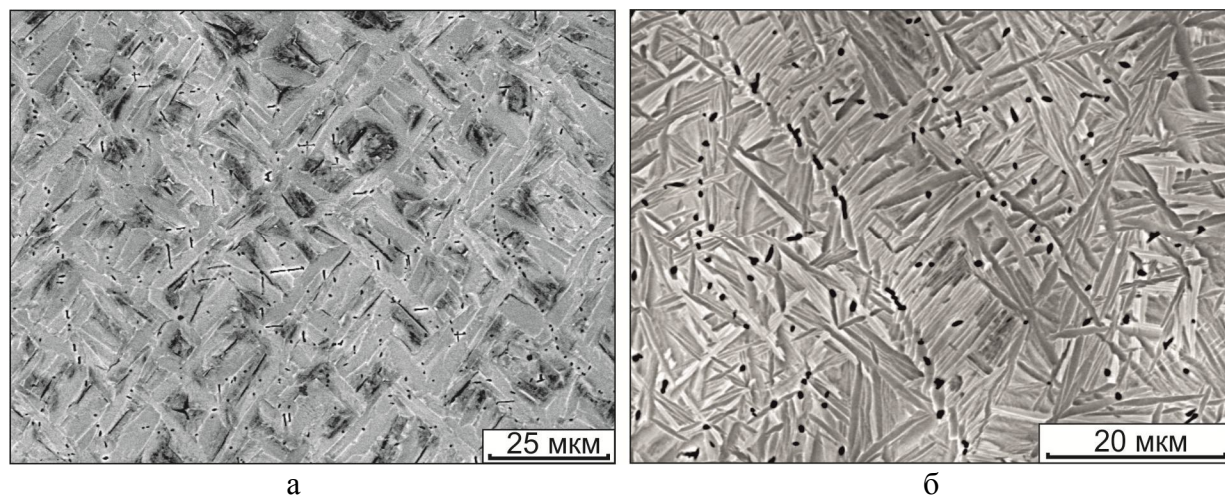


Рис. 2. Строение наплавленного электронным лучом слоя, содержащего 3,9 % (а) и 22,4 % (б) тантала

Типичные структуры сплавов «титан - тантал» с массовой концентрацией тантала 3,9 % и 22,4 % приведены на рис. 3. На основании проведённых исследований можно сделать вывод, что структура полученных покрытий представляет собой вытянутые пластины гексагональной фазы титана, окружённой тонкими прослойками β -фазы. С увеличением содержания тантала длина и толщина пластинок гексагональной фазы уменьшается, а объёмная доля β -прослоек, наоборот увеличивается.

Несмотря на то, что главным требованием, предъявляемым к разрабатываемым материалам, является высокая коррозионная стойкость, для их обоснованного применения в высокотехнологичных отраслях производства необходима надёжная информация о механических свойствах. На рис. 4, а. представлен типичный график микротвёрдости формируемых слоёв. Резкий скачок микротвёрдости на поверхности наплавленного слоя, вероятно, обусловлен, повышенным содержанием в этой области кислорода, наличие которого было подтверждено методом микрорентгеноспектрального анализа. Увеличение в наплавленном слое концентрации тантала не приводит к заметному изменению твёрдости.

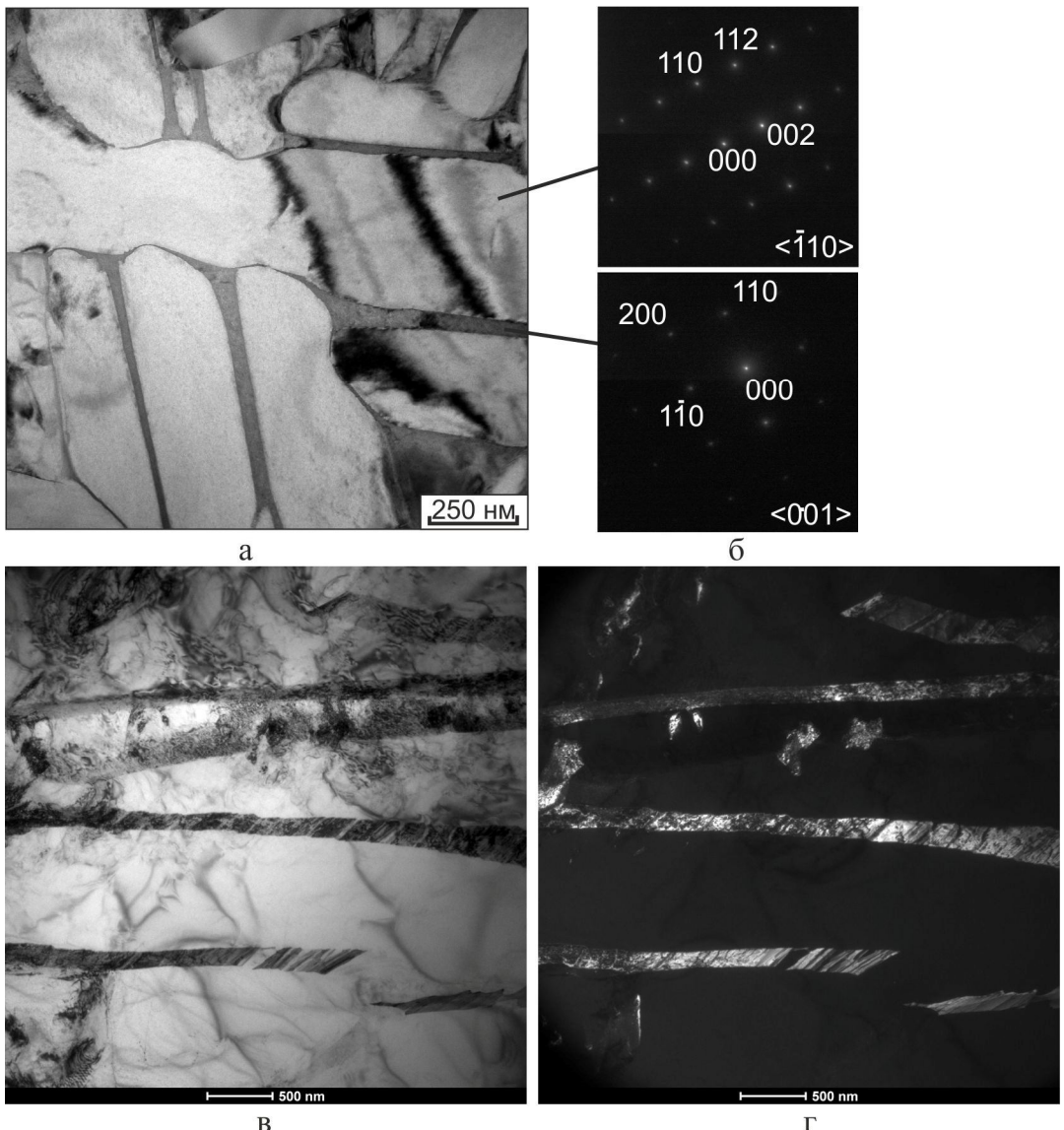


Рис. 3. $\alpha + \beta$ структура сплавов, содержащих 22,4 % (а) и 7,7 % (в, г) тантала; а, в - светлопольное изображение, б – микродифракция с α и β -фаз; г - темнопольное изображение

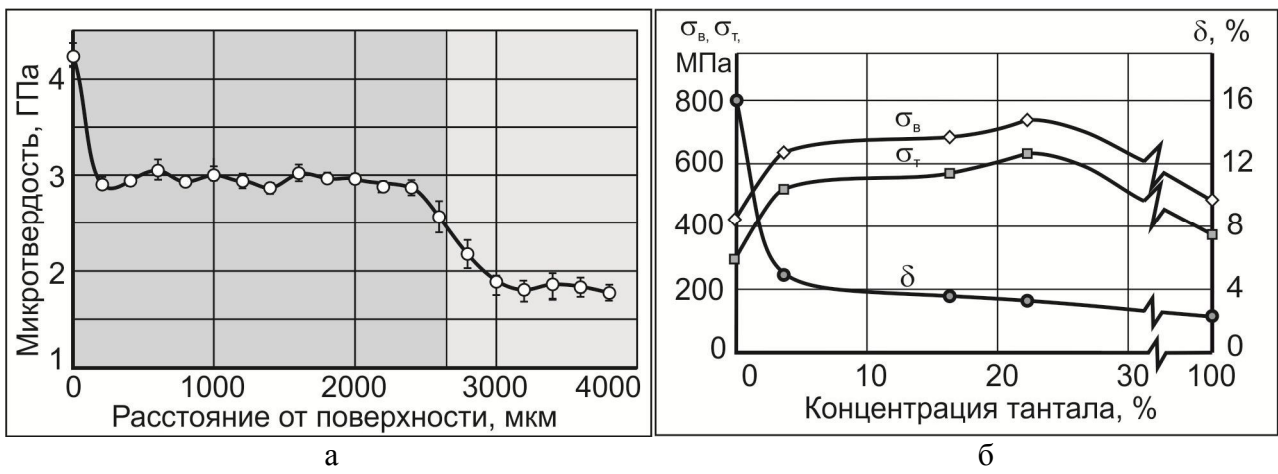


Рис. 4. Микротвёрдость (а), прочностные свойства и относительное удлинение (б) материала наплавленных слоёв; а - 10,8 % Ta

Для определения прочностных свойств сформированного при наплавке металла, наплавленные слои срезались и подвергались испытанию на растяжение. Увеличение содержания тантала приводит к росту прочностных свойств наплавленного металла (рис. 4, б), что согласуется с общепризнанными представлениями о влиянии β -изоморфных модификаторов на свойства титановых сплавов. С увеличением содержания тантала возрастает и прочность соединения наплавленных слоёв с основным металлом. На границе раздела наплавленного слоя и основного металла концентрация тантала существенно меньше, чем непосредственно в слое. Поэтому показатели адгезионной прочности ниже по сравнению с данными, полученными при испытаниях поверхностных слоев на растяжение.

Пластичность покрытий оценивали при испытании на изгиб. Лучшими показателями обладают образцы со слоем, содержащим 3,9 % *Ta*. Угол загиба этих образцов до момента разрушения наплавленного материала составлял 47 градусов, а излом характеризовался развитой поверхностью (рис. 5, а). Трещины в образцах с содержанием 22,4 % *Ta* появлялись при загибе на 10 градусов, а доля хрупкой составляющей в изломе составляла около 50 % (рис. 5, б). При этом хрупкое разрушение материала происходило по границам бывших β -зёрен.

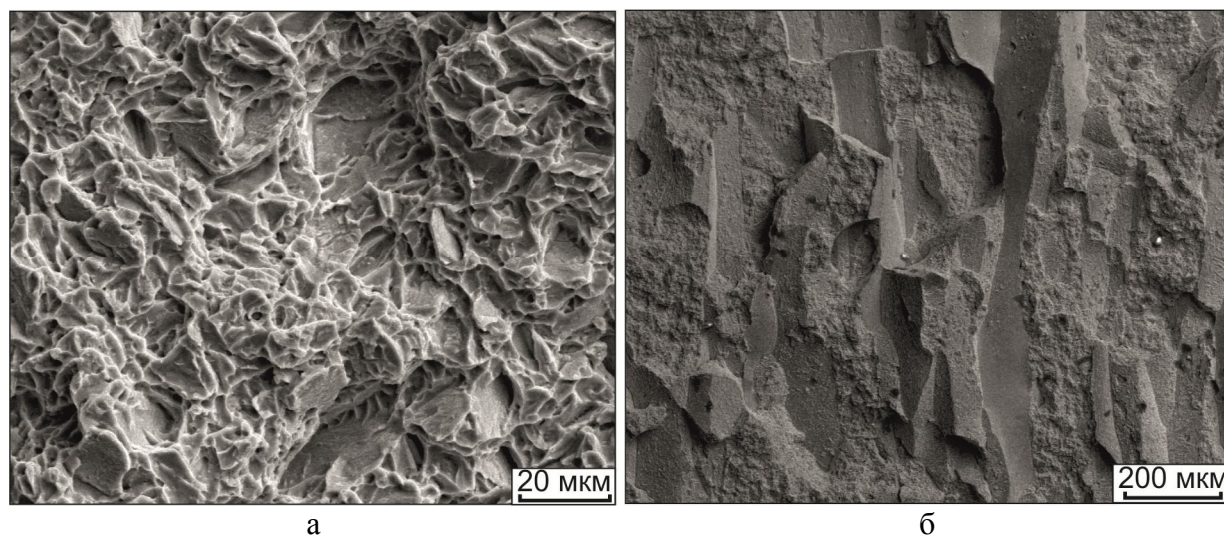


Рис. 5. Строение поверхностей изломов наплавленных слоёв, содержащих 3,9 % (а) и 22,4 % (б) тантала

На рис. 6. приведены кинетические диаграммы усталостного разрушения образцов. Анализ представленных результатов свидетельствует о том, что изменение концентрации тантала оказывает незначительное влияние на скорость распространения трещины. Анализ долговечности образцов (продолжительности испытаний от начала до полного разрушения), показывает, что усталостные свойства материалов в значительной степени определяются стадией зарождения усталостной трещины. Повышение твердости и прочности наплавленного слоя приводит к увеличению времени зарождения в нем усталостной трещины. Наибольшей долговечностью обладают образцы, содержащие 22,4 % тантала. Длительность этапа зарождения усталостной трещины в них почти в 7 раз больше, чем в образцах из сплава ВТ1-0.

Одна из задач, решаемых при выполнении работы, заключалась в определении триботехнических характеристик пары трения «наплавленное покрытие – сталь» при использовании в качестве смазочного материала минерального масла. Косвенным признаком низких триботехнических свойств пары "титан – сталь" является высокий коэффициент трения (0,14...0,18) (рис. 7). Модифици-

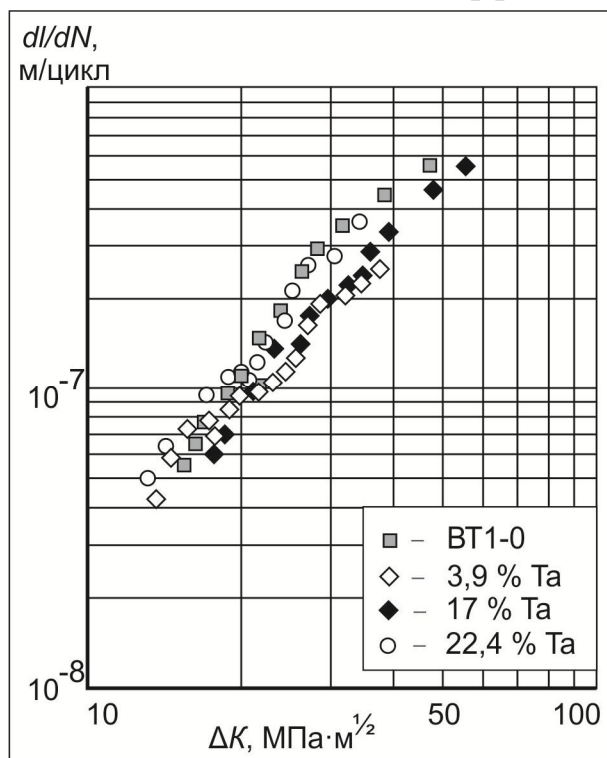


Рис. 6. Кинетические диаграммы усталостного разрушения материалов на основе титана

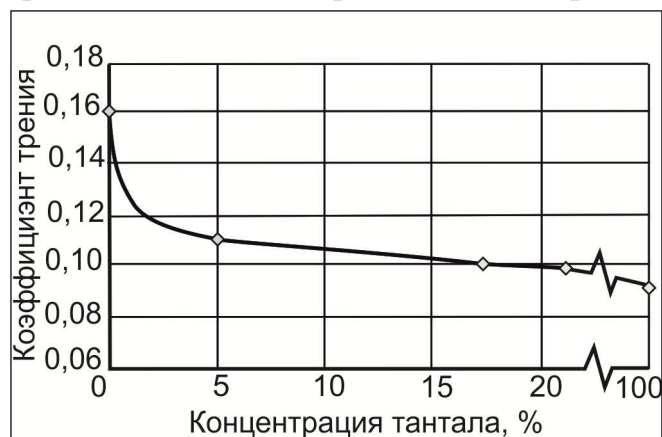


Рис. 7. Зависимость коэффициента трения наплавленных материалов от содержания тантала

рование поверхностных слоев танталом снижает коэффициент трения до величины 0,10...0,11. Чем выше содержание тантала в покрытии, тем ниже коэффициент трения в анализируемой паре. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что минимальной износостойкостью в паре трения со сталью обладают образцы, изготовленные из титана марки VT1-0. Легирование титана танталом уменьшает склонность пары трения к схватыванию со сталью и в 2,5...3 раза повышает показатели износостойкости наплавленных слоев.

Важнейшим требованием, предъявляемым к разрабатываемым материалам, является высокий уровень их коррозионной стойкости в агрессивных средах. Результаты исследования коррозионной стойкости слоёв, наплавленных методом вневакуумной электронно-лучевой обработки на титановые пластины, представлены в **четвёртом разделе** работы.

Экспериментально установлено, что введение в титан даже 3,9 % (вес.) тантала снижает скорость коррозии материала в 68 %-ном кипящем растворе азотной кислоты в 15,8 раз. Скорость коррозии материала, содержащего 22,4 % *Ta*, в 190 раз меньше по сравнению с технически чистым титаном VT1-0 (рис. 8, а). Характер коррозионного разрушения титана, находившегося в агрессивной среде, отражен на рис. 9, а. Следов воздействия кипящей азотной кислоты на поверхностно-легированные сплавы *Ti - Ta* не зафиксировано (рис. 9, б).

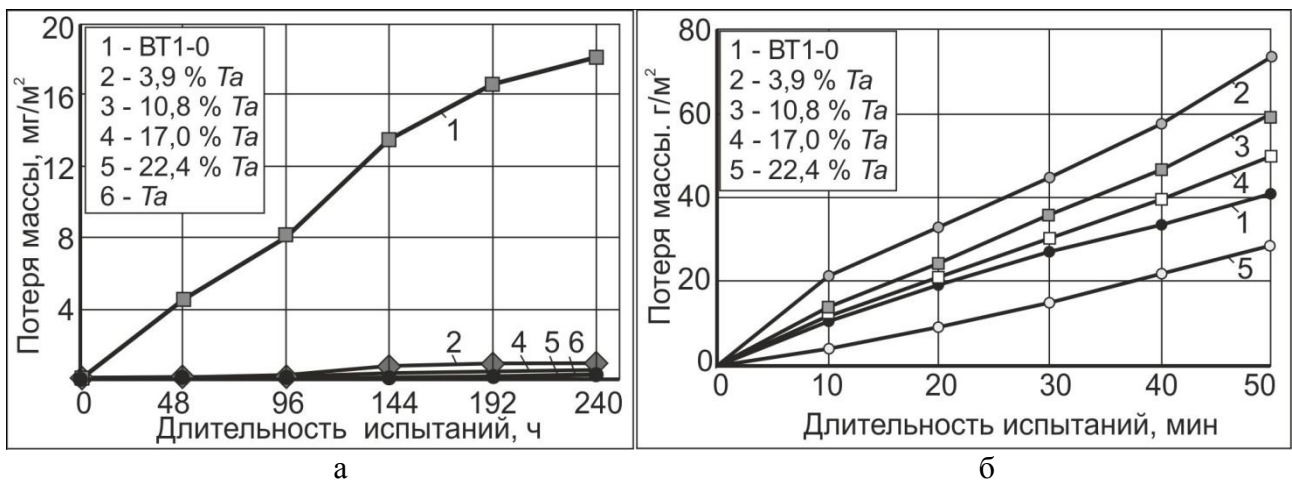


Рис. 8. Результаты испытаний поверхностно легированных сплавов "Ti - Ta" на коррозионную стойкость в кипящих растворах азотной (а) и соляной (б) кислот

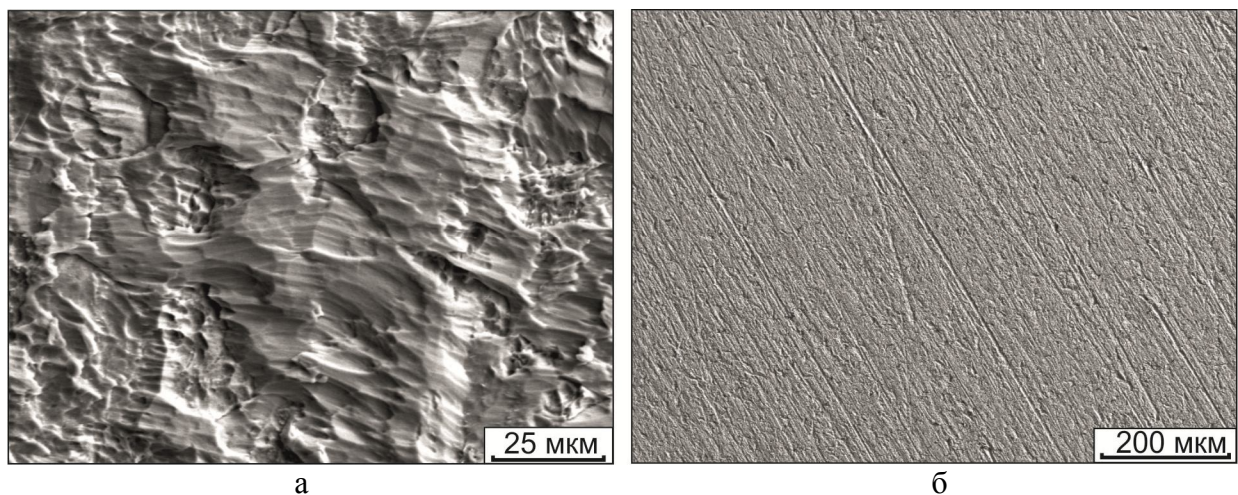


Рис. 9. Поверхность образцов технически чистого титана (а) и сплава Ti - 3,9 % Ta (б) после 240 часов обработки в 68 %-ном кипящем растворе азотной кислоты

Десятипроцентный кипящий раствор соляной кислоты для разработанных сплавов является более агрессивной средой по сравнению с азотной кислотой. Установлено, что тантал оказывает неоднозначное влияние на коррозионную стойкость сплавов в кипящем растворе соляной кислоты. Введение в титан до 17 % тантала по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковой смеси приводит к снижению его коррозионной стойкости. С целью повышения коррозионной стойкости в кипящем растворе соляной кислоты содержание тантала в сплаве должно превышать 22 %. Введение тантала в титан в малых количествах (~ 4 % вес.) приводит к ускорению коррозионного разрушения материала по бывшим высокоугловым и субзерненным границам β-фазы (рис. 10, а). При легировании титана танталом в количестве 10 % и более границы зерен β-фазы обогащаются танталом, что приводит к замедлению их коррозионного разрушения (рис. 10, б). Зафиксирован слабый рельеф, обусловленный ликвацией тантала в структуре наплавленных слоёв. Участки, обеднённые танталом, подвергались воздействию кипящей соляной кислоты сильнее, чем участки с повышенным содержанием тантала.

Для производства изделий, работающих в растворах кипящей соляной кислоты, может быть рекомендовано плакирование титана танталом по технологии сварки взрывом. Из всех исследованных в работе материалов стойкость сваренной взрывом композиции "тантал - титан" в анализируемой среде уступает только чистому танталу.

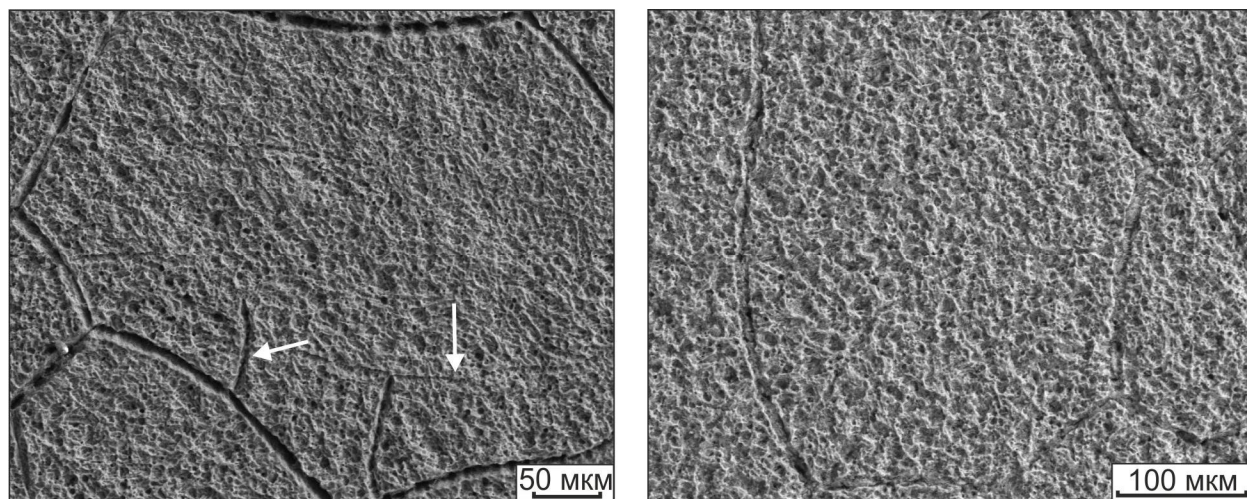


Рис. 10. Поверхность образцов сплава $Ti - 3,9 \% Ta$ (а) и сплава $Ti - 10,8 \% Ta$ (б) после 50 минут обработки в 10 %-ном кипящем растворе соляной кислоты

Пятый раздел «Получение тонких танталовых покрытий на пластинах из чистого титана методом сварки взрывом» посвящён исследованию структуры и свойств биметаллических пластин «тантал - титан», полученных по технологии сварки взрывом. Показано, что данная технология позволяет с высоким качеством соединять пластины из разнородных материалов (рис. 11). Прочностные свойства биметалла «титан - тантал» превосходят прочностные свойства исходных материалов, что объясняется деформационным упрочнением, сопровождающим процесс сварки взрывом. Формируемые в процессе сварки взрывом зоны расплава содержат высокие объёмные доли тантала, что может приводить к образованию ω -фазы. В случае термической обработки сваренных взрывом композиций «титан - тантал», необходимо обеспечить условия охлаждения, гарантирующие отсутствие в сварном шве охрупчивающих метастабильных выделений.

При исследовании структуры биметаллов возникает необходимость оценки значений температуры, степени и скорости деформации, имеющих место в поверхностных слоях свариваемых взрывом пластин. Кратковременность и высокая локальность протекающих при сварке взрывом процессов не позволяет провести прямые физические измерения этих величин. Для решения отмеченных задач применялся метод численного моделирования в системе *ANSYS AUTODYN 11.0*. Задачи соударения пластин титана и тантала решались методом конечно-элементного моделирования на неподвижных эйлеровых сетках с высоким пространственным разрешением (от 25 до 75 ячеек на миллиметр), что позволило воспроизвести особенности характерных для сварки взрывом явлений, в том числе образования кумулятивной пелены, движущейся перед точкой контакта.

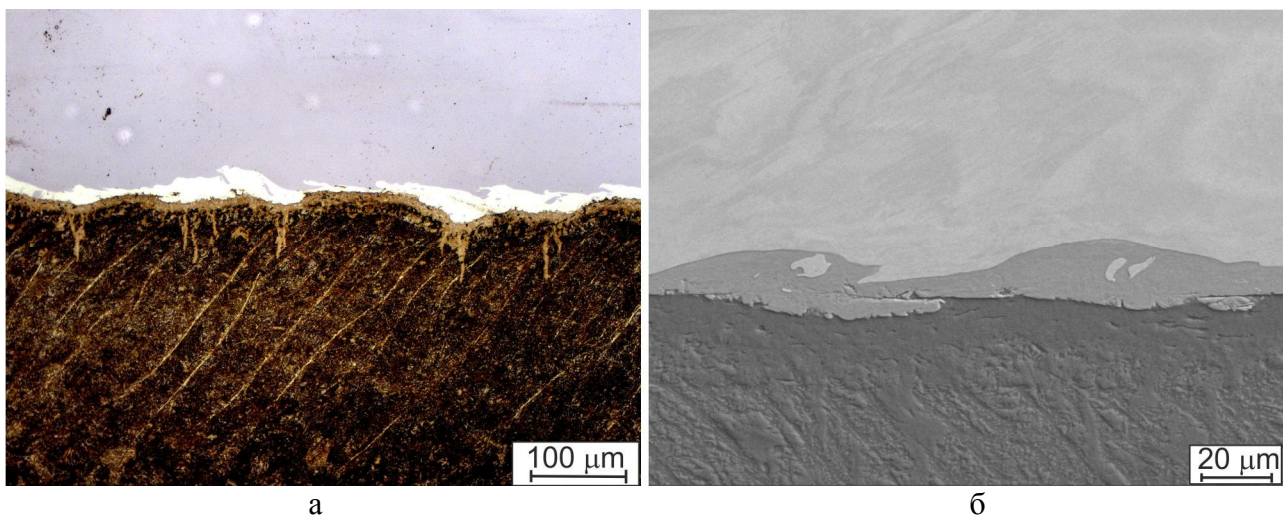


Рис. 11. Строение межслойных границ в соединениях $Ti - Ta$, полученных по технологии сварки взрывом листовых заготовок; а - оптическая, б - растровая электронная микроскопия

Результаты численного моделирования свидетельствуют о том, что максимальная температура достигается при сварке взрывом в точке контакта и может превышать 3000 К. Показано, что максимальные значения температуры не значительно зависят от толщины метаемой пластины. В то же время с увеличением толщины метаемой пластины увеличивается ширина зоны, прилегающей к границе раздела "титан - тантал", подвергнутой значительному нагреву и пластической деформации. С увеличением толщины метаемой пластины от 0,5 до 3 мм глубина зоны, нагретой до температур, превышающих 1000 К, увеличивается от 54 до 210 мкм. Максимальные значения степени пластической деформации, зафиксированные вблизи точки контакта в процессе моделирования, превышают 10, а максимальные скорости пластической деформации достигают $20 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$.

В шестом разделе «Апробация результатов экспериментальных исследований» обоснована эффективность применения вневакуумной электронно-лучевой наплавки для формирования коррозионноустойчивых легированных танталом слоев на титановых заготовках и перспективы использования результатов работы в различных отраслях производства.

Преимущество биметаллических материалов по сравнению с титановыми сплавами было практически подтверждено коррозионными, трибологическими и прочностными испытаниями, что в сочетании с относительно низкой стоимостью позволяет рекомендовать их для использования в ядерной энергетике, судостроении, химическом машиностроении. Нанесение защитных покрытий при помощи электронного луча, выведенного в воздушную атмосферу, может являться эффективным решением для повышения эксплуатационных характеристик и надежности многих деталей машин и элементов конструкций.

Результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Материаловедение и технология новых материалов» и инженеров по специальности «Материаловедение в машиностроении».

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошковых титан-танталовых смесей обеспечивает формирование высококачественных поверхностных слоев, на границах раздела которых с титаном VT1-0 отсутствуют дефекты литого происхождения в виде пор и микротрещин. Прочность соединения наплавленных слоев с основным металлом превышает прочностные характеристики технически чистого титана. Легирование поверхностных слоев титана танталом способствует значительному росту прочностных характеристик материала. Показатели прочности таких слоев в 2,6 раза превышают прочность технически чистого титана и 1,8 раза прочность тантала.

2. При вневакуумной электронно-лучевой наплавке порошковых титан-танталовых смесей на пластины титана VT1-0 формируются защитные слои, микротвердость которых (HV 3000...3500 МПа) в 1,8...2,2 раза выше по сравнению с исходным титаном. Наиболее высокий уровень микротвердости (HV 4000...4500 МПа), обусловленный кратковременным насыщением расплавленного титана кислородом и другими газами, содержащимися в воздушной атмосфере, достигается в поверхностном слое глубиной менее 60 мкм.

3. Формирование на поверхности титана поверхностных слоев, легированных танталом, является эффективным способом повышения триботехнических характеристик при работе в паре трения со сталью. Модифицирование поверхности титана танталом снижает коэффициент трения в 1,5 раза (с 0,14...0,18 до 0,10...0,11), уменьшает склонность пары трения к схватыванию со сталью и повышает показатели износостойкости по сравнению с титаном VT1-0.

4. Во всех исследованных сплавах " $Ti-Ta$ " в диапазоне концентраций тантала от 3,9 до 22,4 % зафиксировано присутствие β -фазы титана в виде прослоек по границам пластин α -фазы. С увеличением концентрации тантала ее объемная доля возрастает, а размеры уменьшаются. Присутствие β -фазы в сплавах с малой концентрацией тантала объясняется локальной химической неоднородностью, обусловленной дендритной ликвацией.

5. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошка тантала представляет собой эффективный высокопроизводительный метод повышения коррозионной стойкости титана, который может быть использован для обработки крупногабаритных элементов конструкций ответственного назначения. Введение в титан 3,9 % (вес.) тантала снижает скорость коррозии материала в 68 %-ном кипящем растворе азотной кислоты в 15,8 раз. Скорость коррозии материала поверхностного слоя, содержащего 22,4 % Ta , в 190 раз меньше по сравнению с технически чистым титаном VT1-0.

6. Сварка взрывом позволяет надежно соединять пластины титана и тантала. Полученный композит характеризуется высоким качеством сварного шва. Прочностные свойства биметалла титан-тантал превосходят прочностные свойства исходных материалов, что объясняется деформационным упрочнением, сопровождающим процесс сварки взрывом. Методом математического моделирования показано, что глубина зоны, подвергнутой интенсивной пластической деформации и нагреву, зависит от толщины метаемой пластины. С увеличением

толщины метаемой пластины от 0,5 до 3 мм глубина этой зоны возрастает от 54 до 210 мкм. При этом максимальный уровень температуры, достигаемый в процессе сварки взрывом, изменяется не существенно.

7. Десятипроцентный кипящий раствор соляной кислоты оказывает на титан более агрессивное воздействие по сравнению с азотной кислотой. Введение в титан до 17 % тантала по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковой смеси приводит к снижению его коррозионной стойкости. С целью повышения коррозионной стойкости в кипящем растворе соляной кислоты содержание тантала в титане должно быть более 22 %. Введение тантала в титан в малых количествах (~ 4 % вес.) приводит к ускорению коррозионного разрушения материала по бывшим высокоугловым и субзеренным границам β -фазы. При легировании титана танталом в количестве 10 % и более границы зерен β -фазы обогащаются танталом, что способствует к замедлению их коррозионного разрушения.

8. Плакирование титана танталом по технологии сварки взрывом обеспечивает качественное соединение заготовок и представляет собой эффективный способ повышения коррозионной стойкости титана и его сплавов в кипящих растворах соляной кислоты. Из всех исследованных в работе материалов стойкость сваренной взрывом композиции "тантал - титан" в десятипроцентном кипящем растворе соляной кислоты уступает только чистому танталу.

9. Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Материаловедение и технология новых материалов» и инженеров по специальности «Материаловедение в машиностроении» в качестве составной части курсов «Материаловедение», «Технология материалов и покрытий», «Технологические основы производства порошковых материалов и изделий». Результаты проведенных исследований переданы в ООО "ЭкспертНефтеГаз" для разработки технологических процессов формирования защитных покрытий элементов нефтегазового оборудования.

10. Получен патент Российской Федерации на способ формирования антикоррозионного покрытия, основанный на наплавке порошка тантала на титановые изделия электронным лучом, выведенным в воздушную атмосферу.

Основные положения диссертации опубликованы в работах:

1. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошков системы титан-тантал-ниобий на титан VT1-0 / И. А. Батаев, О. А. Бутыленкова, Т. В. Журавина, О. Г. Ленивцева, А. А. Руктуев // Обработка металлов. 2012. № 1 (54). С. 90–95.

2. Структура и механические свойства многослойных композиционных материалов из титана VT1-0 / И.А. Балаганский, И.А. Батаев, Т.В. Журавина, В.И. Мали, Е.Б. Макарова, А.И. Смирнов // Обработка металлов. 2011. № 2 (50). С. 43-45.

3. Неоднородность пластической деформации титановых сплавов при высокоскоростном нагружении в процессе сварки взрывом / И.А. Батаев, Т.В. Жура-

вина, В.И. Мали, Е.Б. Макарова, Д.В. Павлюкова, П.С. Ярцев // Обработка металлов. 2011. № 2 (50). С. 46-48.

4. Голковский М.Г., Чакин И.К., Прозоренко П.С., Батаев А.А., Батаев В.В., Журавина Т.В. Способ формирования антикоррозионного покрытия на титановых изделиях: пат. Рос. Федерация. № 2443800; заявл. 09.07.2010; опубл. 27.02.2012. Бюл. № 6. 11 с.

5. Журавина Т.В., Руктуев А.А., Самойленко В.В. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошков титана, тантала и ниобия на технический титан ВТ1-0 // Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе: материалы 10-й Всерос. науч.-практической конференции, Новосибирск, 28 марта 2012 г. Новосибирск: изд-во НГТУ, 2012. С.177-179.

6. Механические свойства поверхностнолегированного титана ВТ1-0 / З. Б. Батаева, М. Г. Голковский, Т. В. Журавина, А. А. Разумаков // Проблемы повышения эффективности металлообработки в промышленности на современном этапе: материалы 9-й Всерос. науч.-практической конференции, Новосибирск, 16 марта 2011 г. Новосибирск: изд-во НГТУ, 2011. С.173-174.

7. Структура и механические свойства покрытий сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки на поверхности титана ВТ1-0 / Е. Д. Головин, Т. В. Журавина, В. В. Самойленко, Н. В. Шелудько // Труды XII Всерос. науч.-технической конференции "Наука. Промышленность. Оборона", Новосибирск, 20 -22 апреля 2011 г. Новосибирск: изд-во НГТУ. 2011. С. 213-214.

8. *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. Vols. 314–316. P. 23–27 [Наплавка тантала и ниобия на титан с использованием электронного пучка, выпущенного в атмосферу].*

9. Голковский М.Г., Журавина Т.В., Самойленко В.В. Структурные исследования покрытий *Ti-Ta-Nb*, сформированных методом вневакуумной электронной-лучевой обработки // Машиностроение – традиции и инновации: сборник трудов Всерос. молодежной конференции. Юрга, 30 августа 2011. г. Юрга: изд-во ЮТИ. 2011. С. 393-396.

10. Журавина Т.В., Макарова Е.Б., Руктуев А.А. Структура и прочностные свойства титана ВТ1-0 деформированного в холодном состоянии по технологии ротационной вытяжки // Современные технологии: сборник трудов XVII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 3 т. Т. 2 . 18-22 апреля 2011 г. Томск: изд-во Томского политехнического университета, 2011. С. 181-182.

11. Журавина Т.В., Руктуев А.А., Самойленко В.В. Исследование покрытий, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой обработки // XII Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металлосведомо-молодых ученых: Сборник научных трудов, 2011 с. 138-140.

12. Журавина Т.В., Руктуев А.А., Самойленко В.В. Структура и коррозионные свойства поверхностнолегированного титана ВТ1-0 // Материалы Все-

рос. научной конференции молодых ученых. Наука. Технологии. Инновации, 10 ноября 2011 г. Новосибирск: изд-во НГТУ. 2011. С. 8-10.

13. *Formation of alloyed layer of Ta-Nb-Ti system on the titanium substrate with using of focused electron beam injected in atmosphere* / I. A. Bataev M., V. A. Bataev, G. Golkovsky, T. V. Zhuravina // *10-th International Conference on Modification of Materials with Particle beams and Plasma Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS. 2010. P. 616-619* [Формирование наплавленного слоя системы Ta-Nb-Ti на титановую основу с использованием сфокусированного электронного пучка, выпущенного в атмосферу].

14. Структурные изменения в сплавах *Ti-Ta-Nb*, полученных электронно-лучевой обработкой. / Т. В. Журавина, Д. С. Терентьев // *Материалы XLVIII международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс". 10 - 14 апреля 2010 г. Новосибирск: изд-во НГУ. 2010. С. 284.*

Отпечатано в типографии Новосибирского
государственного технического университета
630092, г. Новосибирск, пр. К.Маркса, 20, тел./факс: (383)346-08-57
формат 60x84 1/16, объем 1,25 п.л., тираж 100 экз.
заказ № 765 подписано в печать 26.04.2012 г.