

УДК 661.882

doi 10.18101/978-5-9793-0803-6-19-26

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Ti-B-C-Si-O, СИНТЕЗ,
СТРОЕНИЕ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СЛОЕВ БОРИДОВ
И КАРБИДОВ ТИТАНА НА ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ VT-1
ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ В ВАКУУМЕ**

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке
РФФИ 14-08-31412-мол-а и РФФИ 15-48-04217 р_сибирь_a

© *Смирнягина Наталья Назаровна*, доктор технических наук, доцент
Института физического материаловедения СО РАН
Россия, г. Улан-Удэ
E-mail: smirnyagina09@mail.ru

© *Будаева Ольга Алексеевна*, аспирант
Института физического материаловедения СО РАН
Россия, г. Улан-Удэ
E-mail: olgabudaeva1107@mail.ru

© *Халтаров Зуртан Михайлович*, старший специалист
Института физического материаловедения СО РАН
Россия, г. Улан-Удэ

© *Полуконова Анна Евгеньевна*, аспирант
Института физического материаловедения СО РАН
Россия, г. Улан-Удэ
E-mail: anna2-11-90@mail.ru

В данной работе рассматривается получение слоев боридов титана на титановом сплаве VT-1, сформированных различными методами: при диффузионном насыщении в вакууме и при электронно-лучевой наплавке самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) продуктов. Выполнено термодинамическое исследование фазовых равновесий в системах Ti-B₄C и Ti-B-C в условиях высокого вакуума. Исследованы термодинамика, механизмы формирования сверхтвердых слоев диборида титана, кинетики электронно-лучевого борирования титанового сплава VT-1 из насыщающих обмазок и кинетики процесса СВС боридов титана и электронно-лучевой наплавки продуктов. Исследованы и сопоставлены фазовый состав, строения и микроструктуры слоев боридов титана на поверхности титанового сплава VT-1 при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе, а также при твердофазном борировании под воздействием интенсивных электронных пучков импульсного и непрерывного действия в вакууме.

Ключевые слова: титан, титановые сплавы, модификация поверхности, боридные слои, карбид титана, борид титана, фазовые равновесия, фазовый состав, СВС.

THERMODYNAMIC MODELING
OF PHASE EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM Ti-B-C-Si-O,
SYNTHESIS, STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION
OF THE TITANIUM CARBIDE
AND BORIDE LAYERS OF TITANIUM ALLOYS VT-1
AFTER ELECTRON BEAM TREATMENT IN A VACUUM

Natalia N. Smirniagina, Doctor of Engineering Sciences, Associate Professor,
Institute of Physical Material Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Ulan-Ude, Russia

Olga A. Budaeva, Postgraduate Student, Institute of Physical Material Science,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Ulan-Ude, Russia

Zurtan M. Khaltarov, Senior Specialist, Institute of Physical Material Science,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Ulan-Ude, Russia

Anna E. Polukonova, Postgraduate Student, Institute of Physical Material Science,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Ulan-Ude, Russia

The paper considers the production of titanium borides layers of titanium alloys VT-1, formed by various methods, such as the diffusion saturation in vacuum and electron beam welding of SHS products. Thermodynamic study of phase equilibria in systems Ti-B₄C and Ti-B-C under high vacuum has been carried out. The thermodynamics, the formation mechanisms of super-hard titanium diboride layers, the kinetics of electron beam boriding titanium alloy VT-1 of saturating plasters and the kinetics of SHS of titanium borides and electron-beam welding products have been investigated. The phase composition, structure and microstructure of the titanium boride layers on the surface of the titanium alloy VT-1, obtained by self-propagating high temperature synthesis, as well as solid phase boration under the influence of intense continuous or pulsed electron beams in vacuum have been studied and compared.

Keywords: titanium, titanium alloys, surface modification, boride layers, titanium carbide, titanium boride, phase equilibria, phase composition, SHS.

В настоящее время в различных отраслях современной промышленности широко используются титановые сплавы. Применение конструкций из титановых сплавов связано с их высокой удельной прочностью ($\sigma_b = 400\text{--}450$ МПа), малой плотностью ($\rho = 4,5 \times 10^{-3}$ кг/м³) и хорошей коррозионной стойкостью, высокой технологичностью при обработке давлением и неограниченной свариваемостью, а также хладостойкостью [1].

В данной работе выполнено термодинамическое исследование фазовых равновесий в системах Ti-B₄C и Ti-B-C в условиях высокого вакуума и сформированы слои боридов титана на титановом сплаве VT-1.

Материалы и методы исследования. Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре D2 Phaser фирмы Bruker на $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении. Измерение микротвердости выполняли на микротвердомере ПМТ-3. Исследование микроструктуры поперечных шлифов образцов проводилось на металлографическом микроскопе METAM PB-21.

Слои формировали на предварительно подготовленной поверхности образцов, изготовленных из титанового сплава ВТ-1 в форме квадратных пластин размером 15x15 мм и высотой 7 мм. Использовали насыщающие или реакционные обмазки. Насыщающие обмазки содержали борирующий компонент и органическое связующее. В состав реакционных обмазок входили стехиометрические смеси оксида TiO_2 , бор, углерод и органическое связующее. В качестве органического связующего применяли раствор 1:10 клея БФ-6 в ацетоне.

Результаты и обсуждение

1. Моделирование фазовых равновесий. Были проведены термодинамические расчеты фазовых соотношений в системах Ti-B и Ti-B₄C. Моделирование фазовых равновесий выполнено с помощью программного комплекса TERRA. Расчеты проведены в температурном интервале 300–4500 К при варьировании общего давления в системе в диапазоне от 10^5 до 10^{-3} Па.

Моделирование фазовых равновесий и выявление полей кристаллизации боридов в тройной системе Ti-B-C и их анализ позволяют систематизировать и расширить представления о механизмах и закономерностях образования боридов в условиях вакуума.

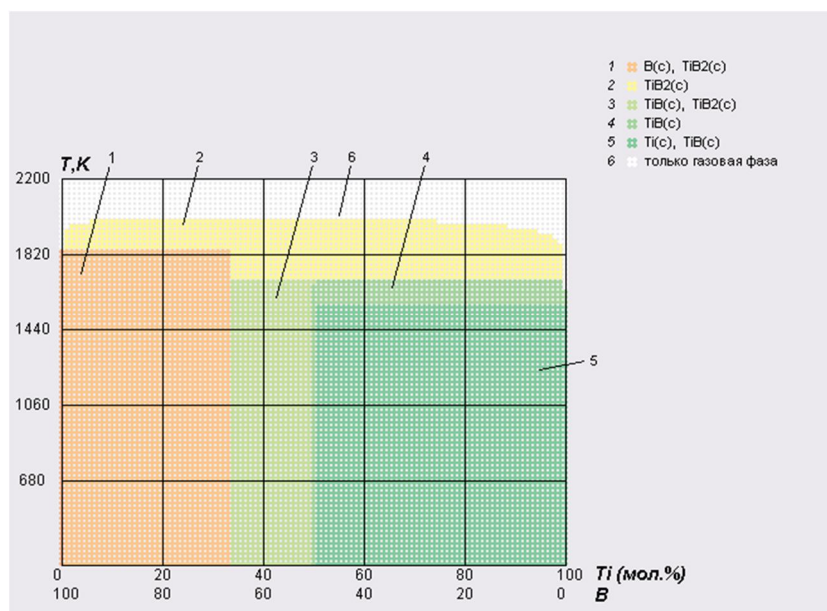


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Ti-B при $P=10^{-3}$ Па

Фазовые равновесия в системе Ti-B. Первоначально смоделировали фазовые равновесия в системе Ti-B (рис. 1). Анализ представленных термодинамических расчетов показал, что однофазные бориды титана TiB и TiB₂ в системе Ti-B в конденсированном состоянии (твердая и жидкая фазы) могут присутствовать лишь при определенном общем давлении. Борид TiB обнаруживается лишь при давлении меньше чем 1 Па в концентрационной области 50÷99 мол % Ti в температурных интервалах от 2000÷2150 К (1 Па) до 1600÷1725 К (10⁻³ Па). Диборид TiB₂ может присутствовать в качестве единственной фазы при этом общем давлении в системе.

Фазовые равновесия в системе Ti-B₄C. На рисунке 2 представлены результаты термодинамических расчетов фазовых соотношений в системе Ti-B₄C. Следует отметить, что данная система представляет интерес для рассмотрения возможного фазообразования при борировании титанового сплава ВТ-1 насыщающей обмазкой из карбида бора.

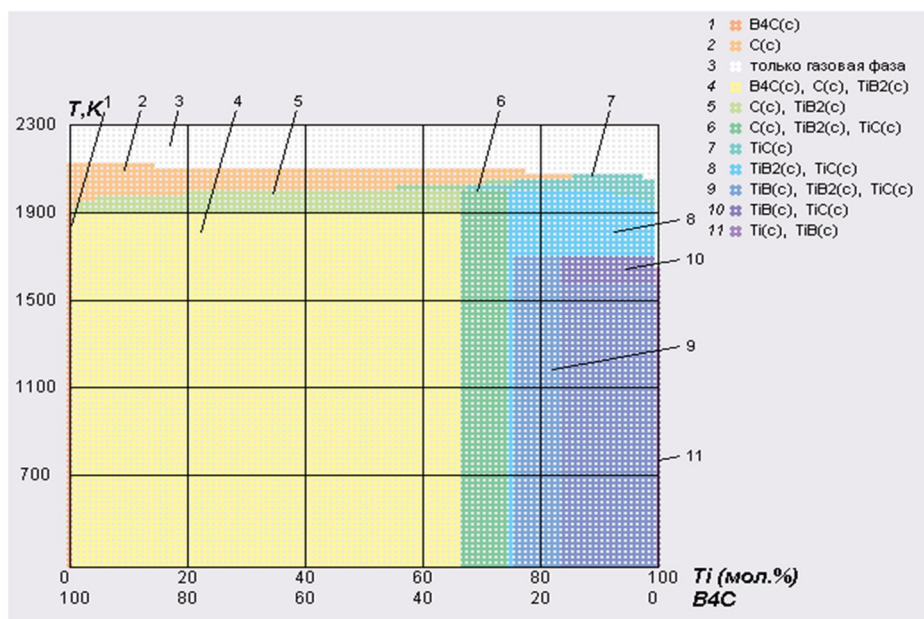


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы Ti-B₄C при P=10⁻³ Па

Фазовые равновесия в системе Ti-B-C. В этой системе разрез Ti-B₄C не является квазибинарным. В нем могут присутствовать различные фазы из тройной системы Ti-B-C. Фазовые равновесия (изотермические сечения при 1000 К) в тройной системе Ti-B-C представлены на рисунках 3 и 4 при давлении 10⁻³ и 10⁵ Па, кроме того, на рисунках 5 и 6 представлены и изотермы этой системы при обсуждаемом давлении. Образование тройных соединений (карбориды или борокарбиды) не обнаружено [2].

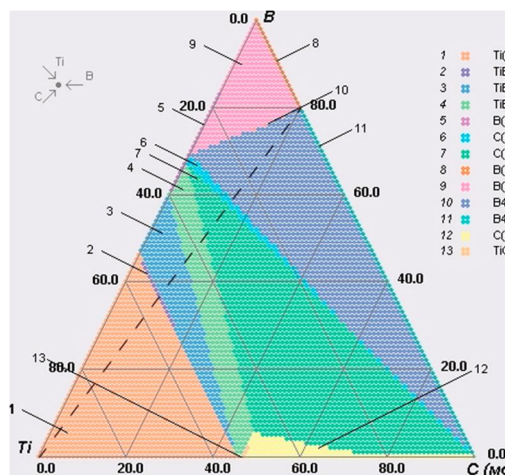


Рис. 3. Фазовые равновесия в системе Ti-B-C при $P=10^{-3}$ Па и $T=1000$ К

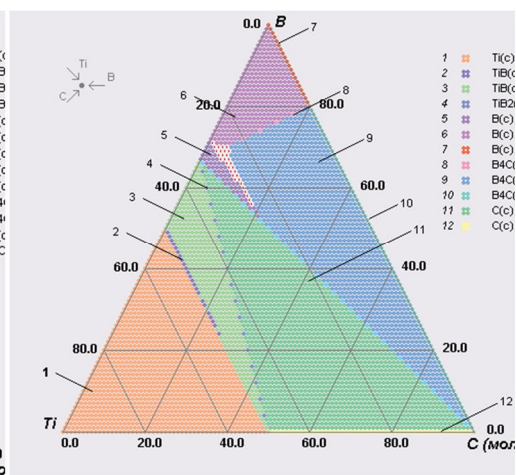


Рис. 4. Фазовые равновесия в системе Ti-B-C при $P=10^5$ Па и $T=1000$ К

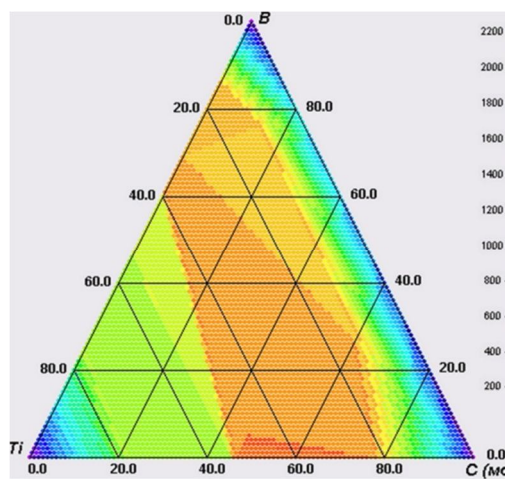


Рис. 5. Изотермы в системе Ti-B-C при $P=10^{-3}$ Па

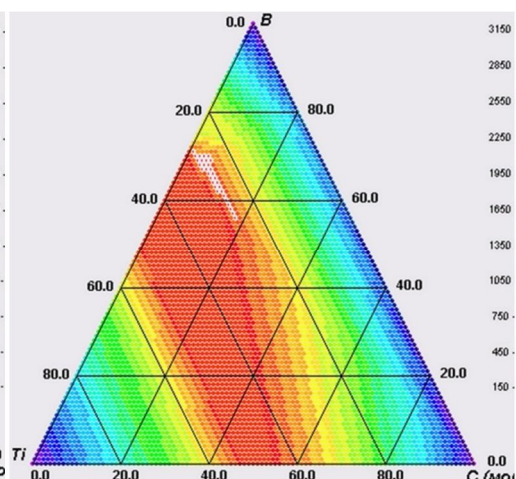


Рис. 6. Изотермы в системе Ti-B-C при $P=10^5$ Па

Согласно термодинамическим расчетам возможно сосуществование различных областей кристаллизации: B_4C ; C; $C+TiB_2$; $B_4C+C+TiB_2$; $C+TiB_2+TiC$; TiC , TiB_2+TiC , $TiB+TiB_2+TiC$; $TiB+TiC$ и $Ti+TiB$ (при давлении ниже 1 Па). При атмосферном давлении при высоких температурах (выше 3000 К) обнаруживаются области однофазных диборида TiB_2 , бора, их совместного присутствия, и трехфазная область с B, C и TiB_2 .

Процессы образования карбидов и боридов титана протекают с выделением значительного количества энергии, тем самым повышая температуру в системе до $2000 \div 2150$ К ($P=10^5$ Па) и $1600 \div 1725$ К ($P=10^{-3}$ Па).

2. Исследование фазового состава и строения слоев боридов титана на титановом сплаве ВТ-1.

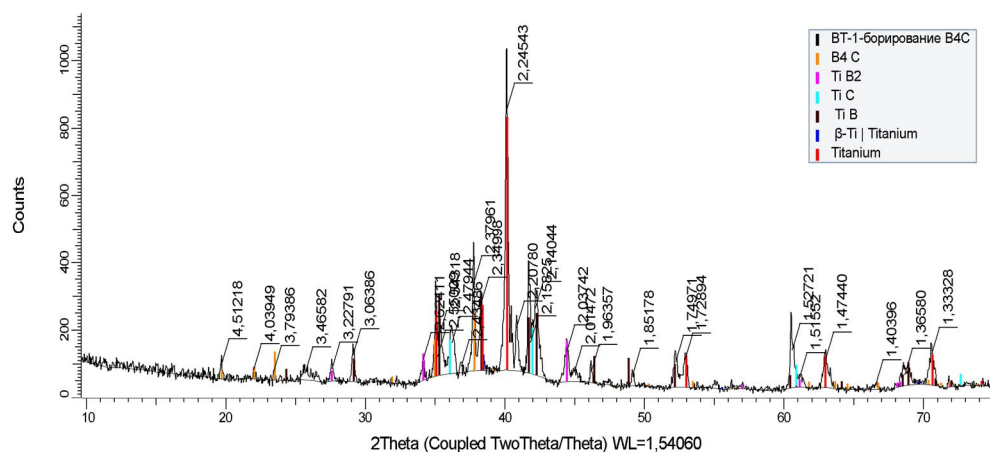


Рис. 7. Рентгенограмма сплава ВТ-1 после электронно-лучевого борирования карбидом бора

Твердофазное борирование из насыщающих обмазок бора аморфного. Рентгенографически обнаружены присутствие α -Ti с большими параметрами гексагональной ячейки и большое количество борида титана TiB. Отсутствуют рефлексы β -Ti, что свидетельствует о высоких температурах на поверхности сплава при электронно-лучевом борировании. Наблюдается значительная толщина модифицированного слоя (более 700–900 мкм).

Твердофазное борирование из насыщающих обмазок карбида бора. На рисунке 7 представлена рентгенограмма образца титанового сплава после электронно-лучевого борирования из насыщающих обмазок на основе карбида бора.

Можно зафиксировать присутствие следующих фаз: карбид бора B_4C , диборид титана TiB_2 , борид титана TiB , карбид титана TiC . Металлическая основа представляет собой смесь α - и β -Ti. Масса кристаллических фаз составляет 67,4 %, а аморфных — 32,6 %. Толщина боридного слоя составляла 10–20 мкм (рис. 8). Борированный слой имеет эвтектическое строение.

In situ СВС процесс с использованием стехиометрических смесей, содержащих диоксид титана с аморфным бором и углеродом. Следует отметить, что после синтеза боридов титана и электронно-лучевой наплавки боридов в металлической матрице титанового сплава ВТ-1 наблюдается закалка его на мартенсит, что проявляется на рентгенограмме в появлении рефлексов α' - и α'' -Ti. Появление этих гексагональных фаз титана может быть связано с выделением большого количества энергии экзотермической реакции образова-

ния боридов переходных металлов, высокой температурой в зоне взаимодействия. После снятия электронно-лучевого воздействия развиваются высокие скорости охлаждения СВС продуктов с металлической матрицей, что приводит к ее закалке. На рис. 9 представлено строение борированного слоя, сформированного *in situ* электронно-лучевой наплавки курсив СВС продуктов из реакционной обмазки ZrO_2 -В-С.

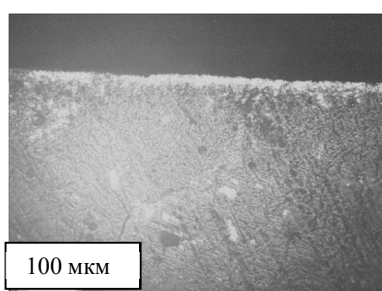


Рис. 8. Строение борированного слоя на сплаве ВТ-1 из насыщающей обмазки карбида бора B_4C

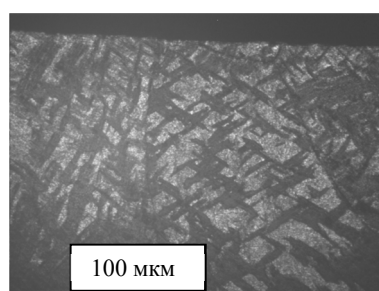


Рис. 9. Строение борированного слоя на титановом сплаве ВТ-1 из реакционной обмазки ZrO_2 +В+С после электронно-лучевой наплавки СВС продуктов

Выводы:

Впервые при электронно-лучевом борировании осуществлен самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридов переходных металлов из реакционных смесей. Получены порошки боридов переходных металлов (Ti и Zr).

Установлено, что использование высокого вакуума позволило снизить температуру начала взаимодействия в реакционных обмазках и способствовало формированию слоев на поверхности сплава, без оплавления последнего.

Исследованы и сопоставлены микроструктуры боридных слоев, сформированных различными методами, при диффузионном насыщении (электронно-лучевом борировании) в вакууме и при электронно-лучевой наплавке СВС продуктов.

Исследованы кинетика, термодинамика, механизмы формирования сверхтвердых слоев диборида титана на поверхности титанового сплава ВТ-1 под воздействием интенсивных электронных пучков импульсного и непрерывного действия в вакууме. Проведены исследования фазового состава, строения и наноструктурирования слоев диборида титана.

Литература

1. Khaltarov Z. M., Milonov A. S., Teresov A. D., Koval N. N., Semenov A. P., Smirnyagina N. N. Feature of formation, phase structure and a structure TiB_2 -layers on carbonaceous steels S20 and U8A at processing by electron beams in vacuum // 10th Inter-

national conference on modification of materials with particle beams and plasma flows. Proceedings. Tomsk: Publishing House of the IOASB RAS, 2010. P. 548–551.

2. Ивановский А. Л., Гусев А. И., Швейкин Г. П. Квантовая химия в материаловедении. Тройные карбиды и нитриды переходных металлов и элементов ШБIVб подгрупп. Екатеринбург: УрО РАН, 1996. 339 с.