

УДК 621.793

Исследование физико-химических процессов на межфазных границах диффузионных соединений титановых сплавов с медью, танталом и цирконием

А.А. Михеев, Г.М. Зеер*,
О.Ю. Фоменко, М.Ю. Кучинский,
Д.С. Райпольд, О.Н. Ледяева
Сибирский федеральный университет
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹

Received 3.06.2011, received in revised form 10.06.2011, accepted 17.06.2011

В данной работе исследованы диффузионные процессы на межфазных границах соединений титановых сплавов с тугоплавкими или пластичными материалами, изготовленных методами диффузионной сварки. Получены экспериментальные данные, позволившие определить ширину переходной зоны и рассчитать коэффициенты взаимной диффузии при температуре диффузионной сварки.

Ключевые слова: коэффициент взаимной диффузии, переходная зона, диффузионная сварка, титановые сплавы.

Введение

Титан и его сплавы обладают уникальным сочетанием химических и физико-механических свойств, вследствие чего широко используются для изготовления различных деталей электроники, авиационной и ракетно-космической промышленности и др. [1–7]. Титановые сплавы, модифицированные алюминием и ванадием, марок ВТ14, ВТ6 имеют структуру $\alpha(\text{ГПУ})+\beta(\text{ОЦК})$; благодаря пластичной β -фазе эти сплавы более технологичны и хорошо обрабатываются давлением. Устойчивая оксидная пленка, которую образует титан и его сплавы, при нагреве легко растворяется в основном металле, что способствует образованию качественного диффузионного соединения [2]. Поэтому соединения этих сплавов с тугоплавкими или пластичными материалами методами диффузионной сварки (ДС) широко используются в ответственных деталях летательных аппаратов.

Целью данной работы является исследование диффузионных процессов на межфазных границах разнородных сварных соединений титановых сплавов для получения новых экспери-

* Corresponding author E-mail address: g-zeer@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

ментальных данных по фазообразованию в переходной зоне и коэффициентам взаимной диффузии при температуре сварки.

Эксперимент

Для исследования сварных соединений разнородных материалов были изготовлены партии образцов: титановый сплав ВТ6 и медь М1; ВТ14 и тантал; ВТ14 и сплав ZrRe. Технологические режимы ДС приведены в табл. 1.

Режимы ДС рассчитаны с учетом температуры плавления более легкоплавкого материала в сварочной сборке [1, 8, 9].

Результаты исследований и обсуждение

Микроструктура диффузионных соединений исследована на микроскопе JEOL JSM 7001F, химический состав определен с помощью энергодисперсионного спектрометра Oxford Instruments методом рентгеноспектрального микроанализа [10]. Для определения ширины переходной зоны на прямых шлифах диффузионно-сварных соединений были сняты характеристические рентгеновские спектры по линии и сетке, при этом длину линии и шаг сканирования выбирали индивидуально для каждого типа образца (табл. 2).

По данным рентгеноспектрального микроанализа в программе Microsoft Office Excel были построены концентрационные кривые распределения химических элементов в диффузионных соединениях и определена ширина переходной зоны (табл. 2).

При диффузионном соединении титановых сплавов с пластичной медью Ti и Cu, обладая ограниченной взаимной растворимостью, могут образовать гамму хрупких интерметаллидов (Ti_2Cu , $TiCu_4$) и легкоплавкие эвтектики [7]. Чтобы ограничить образование интерметаллидов

Таблица 1. Технологические режимы диффузионной сварки

№	Свариваемые образцы	Режимы диффузионной сварки		
		температура, Т, К	сварочное давление, Р, МПа	время изотермической выдержки, t, мин
1	ВТ6–М1	1123	5	15
2	ВТ14–Та	1073–1373	14	12
3	ВТ14–ZrRe	1273–1373	5–10	10–20

Таблица 2. Ширина переходной зоны ДС

№	Диффузионное соединение	Увеличение, крат	Шаг сканирования, мкм	Длина сканирования, мкм	Ширина переходной зоны, мкм
1	ВТ6–М1	1500	1	81	70
2	ВТ14–Та	15000	0,1	3,5	2,0
3	ВТ14–ZrRe	1000	1	120	36,0

Таблица 3. Химический состав материалов свариваемых образцов и переходной зоны диффузионного соединения ВТ6–М1

№ спектра	Концентрация химического элемента, атом. %			
	Al	Ti	V	Cu
326	11,70	84,60	3,70	–
327	–	1,02	–	98,98
328	3,93	57,95	1,61	36,51
329	11,34	73,21	5,84	9,61
330	–	33,99	6,88	59,13
331	–	20,07	–	79,93

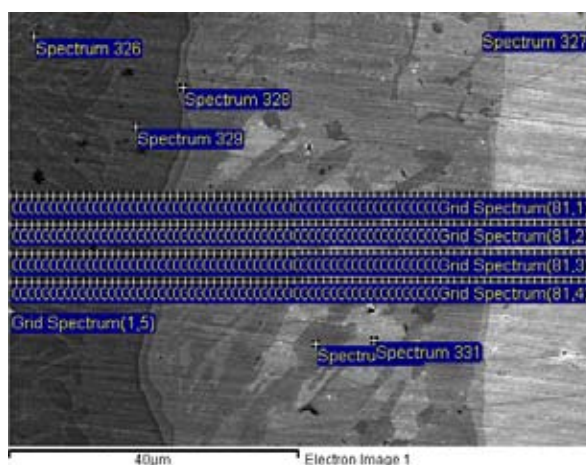
и получить качественное соединение, процесс ДС следует проводить в узком температурно-временном диапазоне: $T_{св} = 1123 \text{ K}$, $t = 15 \text{ мин}$ [1, 8, 9].

Микроструктура диффузионно-сварного соединения ВТ6–М1, выявленная методом химического травления, приведена на рис. 1, а. На снимках микроструктура сплава ВТ6 – двух-фазная, зерна α -фазы, стабилизированной алюминием, имеют темно-серый цвет, зерна β -фазы, стабилизированной ванадием, светло-серые. Точечные характеристические рентгеновские спектры, полученные методом энергодисперсионного микроанализа, дают полное представление о химическом составе свариваемых материалов и фаз, формирующих переходную зону (табл. 3).

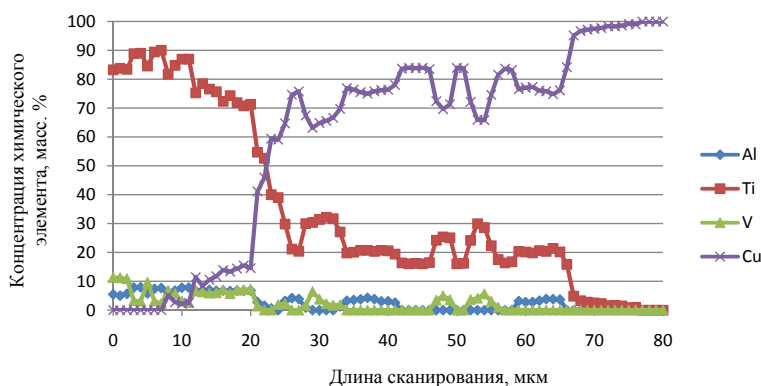
Характеристический рентгеновский спектр 327 показывает состав М1, спектр 326 – ВТ6, спектры 328, 329, 330, 331 – отдельных фаз переходной зоны. Данные характеристического рентгеновского спектра 331 показывают образование химического соединения TiCu_4 , зерна которого не контактируют друг с другом и имеют микронные размеры (рис. 1, а), из чего можно сделать вывод о незначительном отрицательном влиянии их на прочность диффузионного соединения. Спектры 328, 329 выявили наличие в переходной зоне всех основных химических элементов свариваемых материалов, что свидетельствует об образовании диффузионно-сварного соединения.

По концентрационным кривым распределения химических элементов в диффузионном соединении ширина переходной зоны для сборки ВТ6–М1 составляет 70 мкм, причем в процессе ДС максимальный вклад в формирование переходной зоны вносят Cu и Ti (рис. 1, б). На участке диффузионно-сварного соединения, представленном на снимке микроструктуры (рис. 1, а), было проведено методом энергодисперсионного микроанализа картирование, которое дает визуальное представление о распределении элементов по площади диффузионной зоны (рис. 2, а-г). Построенные карты распределения химических элементов приведены с наложением профиля интенсивности спектров Cu, Ti, V и Al, подтверждают наличие широкой переходной зоны.

Микроструктура следующего сварного соединения – сплава ВТ14 с тугоплавким Ta, выявленная ионным травлением, приведена на рис. 3, а, б. Сварной стык не имеет грубых дефектов – пор, трещин. У переходной зоны своя микроструктура, при ее исследовании выявлено уменьшение размера и изменение формы зерен (рис. 3, а). Точечные характеристические рент-



а



б

Рис. 1. Диффузионное соединение VT6–M1: а – микроструктура с нанесенными маркерами точечных и линейных характеристических рентгеновских спектров; б – концентрационные кривые распределения химических элементов в переходной зоне

геновские спектры (рис. 3, б) дают общую информацию о химическом составе свариваемых материалов и переходной зоны (табл. 4). Спектры 1, 2, 3, 4 получены на сплаве VT14, спектры 5, 6, 9 показывают химический состав переходной зоны, спектры 7 и 8 – тантала.

По 36 линейным спектрам характеристического рентгеновского излучения были построены концентрационные кривые распределения химических элементов в переходной зоне, приведенные на рис. 4 с наложением на исследованный участок микроструктуры диффузионного соединения. Ширина переходной зоны для диффузионно-сварного соединения VT14–Ta составляет 2 мкм (табл. 3).

Формирование диффузионно-сварного соединения в паре VT14–Ta происходит вследствие диффузии всех имеющихся в соединяемых материалах химических элементов, однако главная роль принадлежит танталу и титану, которые близки по свойствам, и при взаимодействии между ними образуются твердые растворы на основе модификаций α -, β -Ti и Ta, наличие и распределение которых зависит от концентрации Ta в переходной зоне.

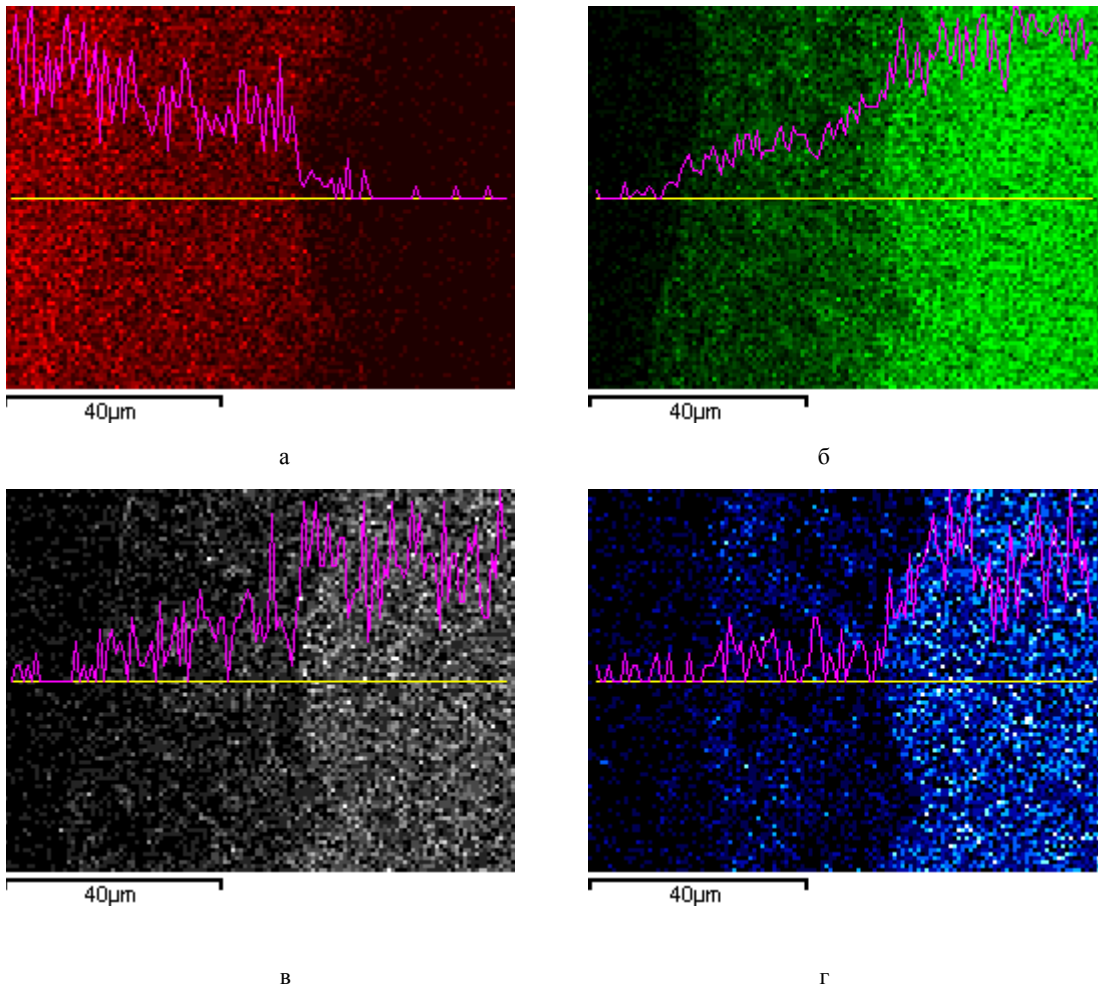


Рис. 2. Карты распределения химических элементов в переходной зоне диффузионного соединения VT6–M1: а – Cu; б – Ti; в – V; г – Al

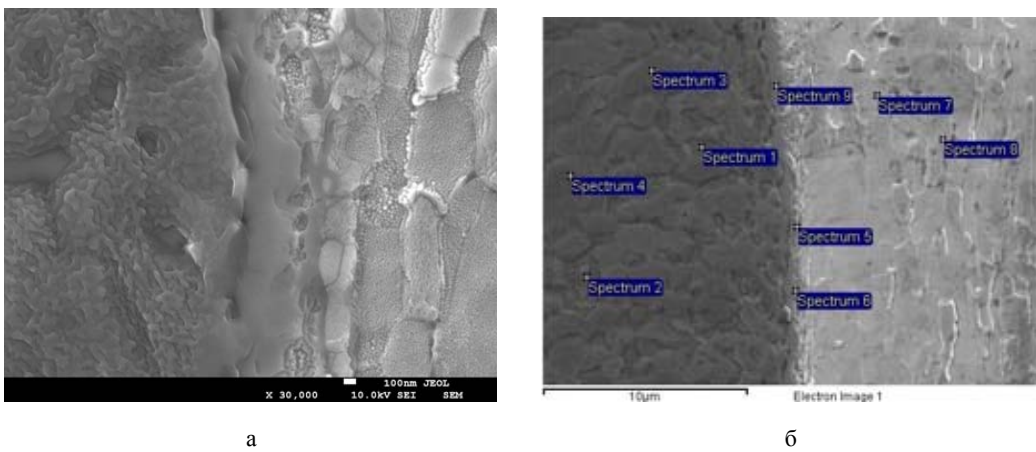


Рис. 3. Микроструктура сварного соединения VT14–Ta: а – сварной стык после ионного травления; б – диффузионное соединение с маркерами точечных характеристических рентгеновских спектров

Таблица 4. Химический состав материалов свариваемых образцов и переходной зоны диффузионного соединения ВТ14–Та

№ спектра	Концентрация химического элемента, масс. %					
	Al	Ti	V	Mo	Ta	сумма
1	5,27	90,83	3,89	–	–	100,00
2	5,06	87,70	–	7,23	–	100,00
3	6,83	93,17	–	–	–	100,00
4	6,98	93,02	–	–	–	100,00
5	0,80	25,48	–	–	73,72	100,00
6	1,35	33,56	–	3,79	61,30	100,00
7	–	–	–	–	100,00	100,00
8	–	–	– <td –	100,00	100,00	
9	0,97	31,39	–	–	67,65	100,00

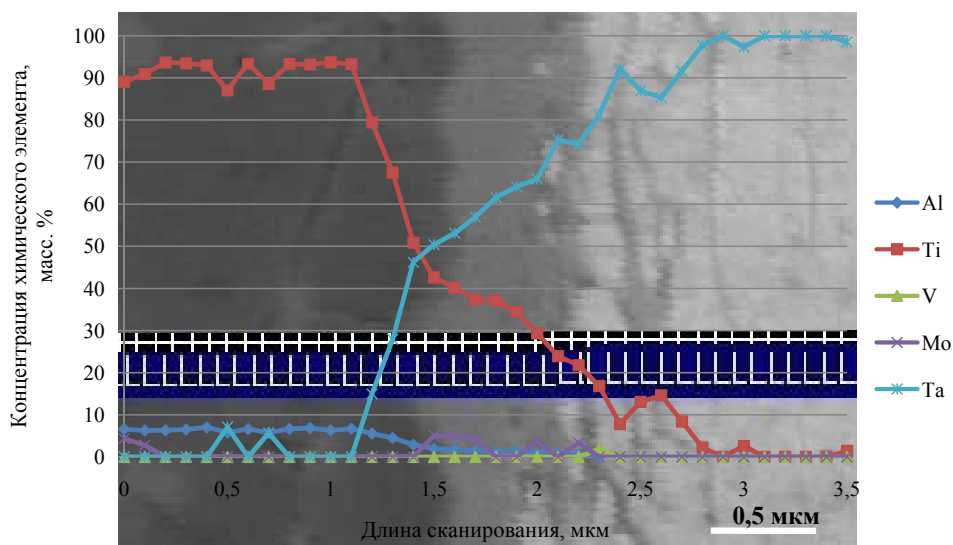


Рис. 4. Микроструктура диффузионного соединения ВТ14–Та и концентрационные кривые распределения химических элементов в переходной зоне

Микроструктура соединения сплава ВТ14 с тугоплавким сплавом ZrRe представлена на рис. 5. В результате ДС получено качественное сварное соединение, дефектов – трещин, пор – не наблюдается. Согласно двойным диаграммам состояния компонентов элементы Ti, Zr, Al, Mo, V и Re не образуют хрупких соединений. Микроструктурные исследования сварного соединения ВТ14–ZrRe, проведенные во вторичных электронах и с применением композиционного контраста, показали наличие широкой переходной зоны.

Данные характеристических рентгеновских точечных спектров по элементному составу, представляющие информацию о химическом составе свариваемых материалов и переходной зоны ВТ14–ZrRe, приведены в табл. 5. Спектры 1 и 2 представляют химический состав свариваемых образцов и переходной зоны.

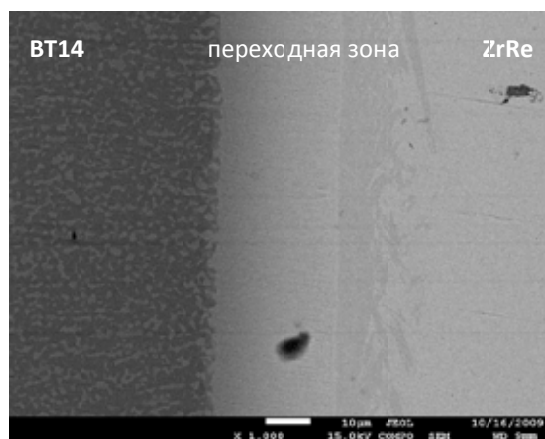


Рис. 5. Микроструктура диффузионного соединения VT14–ZrRe в счпро контрасте

Таблица 5. Химический состав свариваемых материалов и переходной зоны диффузионного соединения VT14–ZrRe

№ спектра	Концентрация химического элемента, масс. %						
	Al	Ti	V	Zr	Mo	Re	сумма
1	5,80	89,06	1,65	–	3,48	–	100,00
2	–	–	–	95,54	–	4,46	100,00
3	2,17	32,04	–	65,79	–	–	100,00

ваемых материалов – VT14 и ZrRe, спектр 3 получен в области переходной зоны и показывает наличие всех основных химических элементов, формирующих диффузионное соединение.

Сканирование химического состава переходной зоны по линии с шагом 1 мкм позволило определить ее ширину и концентрационное распределение элементов в диффузионном соединении. В данном образце титан из глубины в 13 мкм из сплава VT14 диффундирует на 23 мкм в сплав ZrRe. Зона диффузии Zr составляет 25 мкм со стороны ZrRe и 11 мкм со стороны VT14 (рис. 6).

Анализ концентрационных кривых показал, что диффузия остальных химических элементов – Al, V, Mo, Re – и по концентрации, и по глубине незначительна. Переходная зона соединения сплавов VT14 и ZrRe формируется преимущественно вследствие взаимной диффузии титана и циркония и состоит из непрерывного ряда твердых растворов α -Ti, α -Zr. Ее ширина, определенная графически, составляет 36 мкм (табл. 5).

Проведенное в области диффузионного соединения VT14–ZrRe (рис. 7, а) методом энергодисперсионного микроанализа картирование подтверждает наличие большой переходной зоны, карта распределения химических элементов Ti и Zr построена с наложением на изображение микроструктуры во вторичных электронах (рис. 7, б).

По данным концентрационных кривых для диффузионно-сварных соединений VT14–Ta и VT14–ZrRe с использованием графического метода Матано в программе, написанной на языке Delphi [11], был проведен расчет коэффициентов взаимной диффузии (табл. 6).

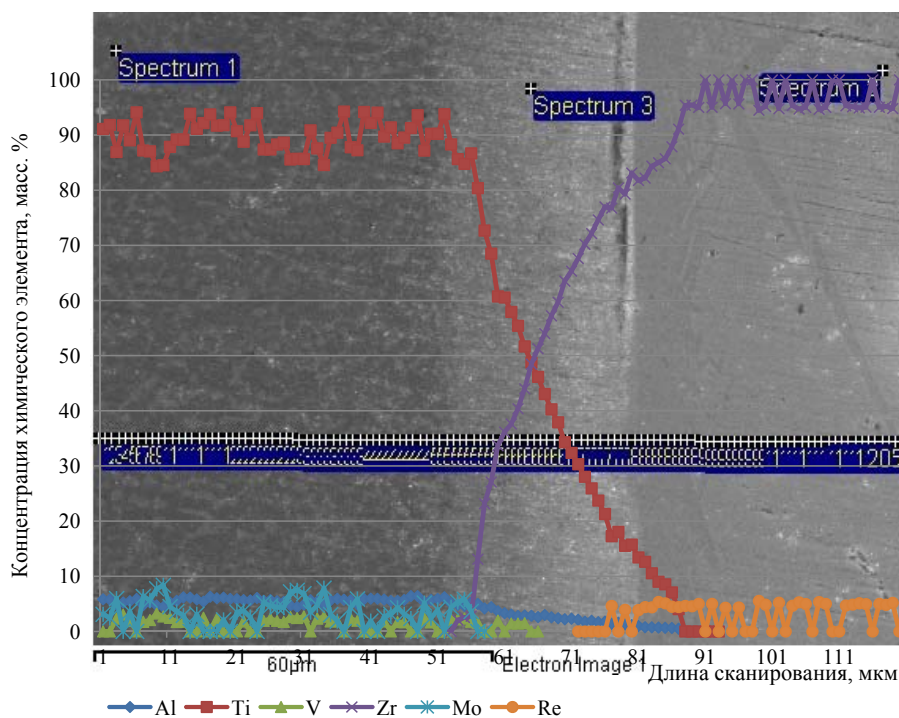


Рис. 6. Микроструктура диффузионного соединения VT14–ZrRe и концентрационные кривые распределения химических элементов в переходной зоне

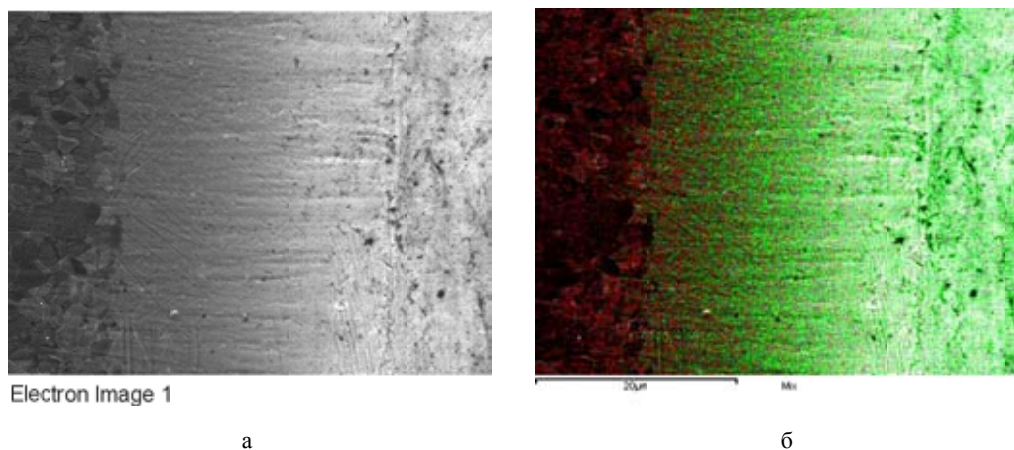


Рис. 7. Диффузионное соединение VT14–ZrRe, x2500: *а* – микроструктура переходной зоны; *б* – изображение во вторичных электронах с наложением распределения Ti и Zr; *в, г* – карты распределения Ti и Zr

На всех образцах диффузионно-сварных соединений на приборе ПМТ-3М были проведены испытания на микротвердость. Так как диаметр отпечатка пирамиды при индентировании даже при минимальной нагрузке (2 г) превышает в несколько раз ширину переходной зоны, измерение микротвердости проводили методом царапания поверхностного слоя образца четырехгранной алмазной пирамидой [12]. Общий вид царапины с нанесенными на нее размерами

Таблица 6. Коэффициенты взаимной диффузии в сварных соединениях ВТ14–Та, ВТ14–ZrRe

№	Диффузионное соединение	Коэффициент взаимной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$
1	ВТ14–Та	2,4E-16
2	ВТ14–ZrRe	8,82E-14

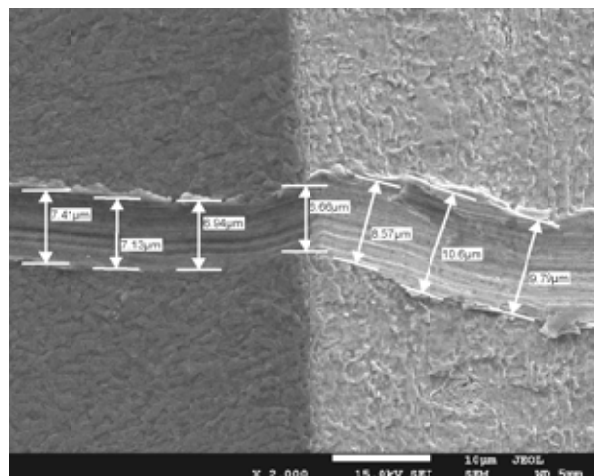


Рис. 8. Общий вид царапины для расчета микротвердости диффузионно-сварного соединения ВТ14–Та

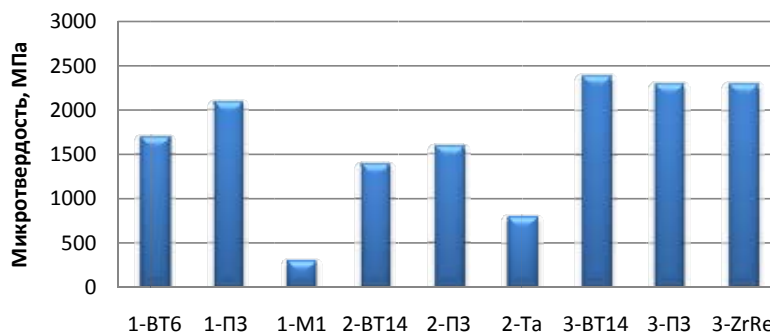


Рис. 9. Микротвердость свариваемых материалов и переходных зон диффузионно-сварных соединений: 1 – ВТ6–М1; 2 – ВТ14–Та; 3 – ВТ14–ZrRe

приведен на рис. 8, при этом отчетливо видно, что ее ширина изменяется при пересечении свариваемых материалов и переходной зоны. Микротвердость всех исследованных образцов представлена в графическом виде на рис. 9.

В соединениях тугоплавких металлов и сплавов для переходной зоны микротвердость соизмерима с микротвердостью свариваемых материалов – соединения ВТ14–Та, ВТ14–ZrRe. Значение микротвердости переходной зоны в соединении ВТ6–М1 превышает значение микротвердости более пластичного из свариваемых материалов – М1, что можно объяснить

наличием некоторого количества интерметаллидной фазы $TiCu_4$, обладающей высокой твердостью.

Выводы

1. Исследована микроструктура переходных зон разнородных диффузионно-сварных соединений. Выявлено, что диффузионные зоны не имеют крупных дефектов. Построены концентрационные кривые распределения химических элементов в переходных зонах диффузионно-сварных соединений, в результате чего определена ширина переходной зоны, которая варьируется от 2 до 70 мкм для исследованных разнородных соединений. По экспериментальным концентрационным кривым с использованием графического метода Матано рассчитаны коэффициенты взаимной диффузии при температуре ДС.

2. Проведено методом энергодисперсионного микроанализа картирование диффузионно-сварных соединений ВТ6–М1, ВТ14–ZrRe, наглядно представляющее распределение компонентов в переходных зонах и косвенно подтверждающее образование качественных диффузионно-сварных соединений данных композитов.

3. Исследована микротвердость диффузионно-сварных соединений титановых сплавов с медью, танталом и цирконием. Для переходной зоны микротвердость соизмерима с микротвердостью свариваемых материалов – соединения ВТ14–Ta, ВТ14–ZrRe. Значение микротвердости переходной зоны в соединении ВТ6–М1 превышает ее значение для более пластичного из свариваемых материалов – М1, что можно объяснить наличием некоторого количества интерметаллидной фазы $TiCu_4$, обладающей высокой твердостью.

Список литературы

1. Конюшков, Г.В., Мусин Р.А. Специальные методы сварки. Саратов: Ай Пи Эр Медиа, 2009. – 632 с.
2. Казаков, Н.Ф. Диффузионная сварка материалов. – М.: Машиностроение, 1981. – 271 с.
3. Бондарь, А.В., Пешкова В.В. Диффузионная сварка титана и его сплавов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1998. – 256 с.
4. Диффузионная сварка титана / Э. С. Каракозов, Л. М. Орлова, В.В. Пешков, В. И. Григорьевский. М.: Металлургия, 1977. – 272 с.
5. Братухин, А.Г., Редчиц В.В., Лукин, В.И. Проблемы создания сварных конструкций летательных аппаратов// Сварочное производство. 1994. №10. С. 2-5.
6. Гельман, А. А. Диффузионная сварка титана (обзор зарубежной литературы за 1981–1986 гг.) // Сварочное производство. 1987. № 12. С. 39-41.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т. / Н. П. Лякишев. М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
8. Люшинский, А.В. Диффузионная сварка разнородных материалов. М: Издательский центр «Академия», 2006. – 208 с.
9. Люшинский, А.В. Диффузионная сварка вольфрама, молибдена, титана и меди между собой через промежуточные слои// Сварка и диагностика. 2009. С. 42-44.
10. Исследование переходной зоны диффузионных соединений бронзы БрХ08 и меди М1 / А.А. Михеев, Г. М. Зеер, О. Ю. Фоменко, Д. С. Райпольд// Сварочное производство. 2010. № 9. С. 18-21.

11. Графические методы Матано и Холла для расчета коэффициентов взаимной диффузии в композиционных соединениях / А. А. Михеев, Г. М. Зеер, О. Ю. Фоменко, Д. С. Райпольд, Ю. П. Королева// Вестник ассоциации выпускников КГТУ. 2008. Вып. 17. С. 55-59.

12. ГОСТ 21318-75 Измерение микротвердости царапанием алмазными наконечниками.

The Investigation of Physico-Chemical Processes at the Interfaces of Diffusion Joints of Titanium Alloys with Copper, Tantalum and Zirconium

**Anatoly A. Miheev, Galina M. Zeer,
Oksana Yu. Fomenko, Mihail Yu. Kuchinsky,
Dmitry S. Raipold and Olga N. Ledyeva**
*Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

In this work we investigate diffusion processes at the interfaces of diffusion joints of titanium alloys with refractory or plastic materials, fabricated by diffusion welding. The experimental data allowed to determine the width of a transition zone and to calculate the interdiffusion coefficients at the temperature of diffusion welding.

Keywords: titanium alloys, diffusion welding, transition zone, interdiffusion coefficient.
