

УДК 621.791.722

МИКРОСТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ VT1-0, VT6 И VT14, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ПРОВОЛОЧНОЙ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

© 2022 г. А. В. Панин^{a, b, *}, М. С. Казаченок^a, Л. А. Казанцева^a,
С. А. Мартынов^a, А. А. Панина^b, Т. А. Лобова^b

^aИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН,
Томск, 634055 Россия

^bНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, 634050 Россия

*e-mail: pav@ispms.ru

Поступила в редакцию 14.04.2022 г.

После доработки 30.05.2022 г.

Принята к публикации 30.05.2022 г.

Методами оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также дифракции обратно рассеянных электронов показано, что микроструктура образцов технического титана VT1-0 и титановых сплавов VT6 и VT14, полученных методом электронно-лучевой проволочной аддитивной технологии, состоит из столбчатых первичных зерен β -фазы титана, содержащих кристаллы пакетной и пластинчатой мартенситных фаз. Согласно результатам рентгенофазового анализа, содержание остаточной β -фазы в образцах VT6 и VT14 составляет 2.9 и 10.5% соответственно. Методом энергодисперсионного анализа измерено содержание легирующих элементов в α - и β -фазах титановых сплавов. Продемонстрировано влияние легирующих элементов на параметры решетки α -фазы образцов. Различное содержание остаточной β -фазы в титановых сплавах VT6 и VT14 объяснено на основе рассмотрения электронной структуры атомов легирующих элементов. Установлено, что в образцах VT1-0 присутствуют растягивающие остаточные напряжения, в то время как остаточные напряжения в образцах VT6 и VT14 являются сжимающими. Показано, что наличие алюминия в титановых сплавах влияет на знак и величину остаточных напряжений в образцах титановых сплавов.

Ключевые слова: технической титан VT1-0, титановый сплав VT6 (Ti–6Al–4V), титановый сплав VT14 (Ti–5Al–3Mo–1.5V), электронно-лучевая проволочная аддитивная технология, микроструктура, фазовый состав, электронная микроскопия, рентгеновская дифракция, дифракция обратно рассеянных электронов, остаточные напряжения.

DOI: 10.31857/S1028096022110188

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует большой интерес к проведению фундаментальных, поисковых и прикладных исследований в области аддитивного производства металлических деталей и элементов конструкций [1–3]. Для получения изделий с контролируемой микроструктурой и геометрическими размерами более подходит технология Bed Deposition, по которой формирование нового слоя осуществляют путем предварительного нанесения порошкового материала на платформу, его разравнивания с целью получения тонкого слоя и последующего его селективного расплавления электронным или лазерным лучом [4]. В случае, когда точные геометрические размеры

не являются критичным параметром, более подходит технология Direct Deposition, при которой исходный материал (порошок или проволока) подают непосредственно в место подведения энергии [5]. Преимуществами технологии Direct Deposition являются высокая скорость 3D-печати и высокая эффективность использования расходного материала, поэтому данная технология наиболее востребована при 3D-печати крупногабаритных изделий, а также при восстановлении изношенных деталей. Достоинством проволочной аддитивной технологии также является относительная простота оборудования и широкая номенклатура проволочных материалов. В зависимости от химической активности, температуры

плавления и других физико-химических характеристик материала, послойное плавление присадочной проволоки осуществляют лазерным [6] или электронным лучом [7], а также электрической дугой [8]. При этом 3D-печать происходит в вакууме или в среде инертного газа.

Среди конструкционных материалов особое место занимают титановые сплавы, широко применяемые в различных областях промышленности благодаря их превосходным свойствам, таким как высокое отношение прочности к весу, высокая ударная вязкость, превосходная коррозионная стойкость и биосовместимость. Для аддитивного производства изделий из титановых сплавов наиболее часто используют методы электронно-лучевого и селективного лазерного плавления. Следует отметить, что структура и фазовый состав изделий из титановых сплавов, полученных традиционными методами литья и штамповки, и аддитивным методом, существенно отличаются. Так, вследствие быстрой кристаллизации и направленного охлаждения микроструктура титановых заготовок, полученных методом 3D-печати, как правило, состоит из столбчатых первичных зерен β -фазы титана, содержащих мартенситную α' -фазу [9]. Кроме того, титановые сплавы, полученные данным методом, часто характеризуются низкой объемной долей остаточной β -фазы, поскольку быстропротекающая кристаллизация затрудняет сегрегацию легирующих элементов в процессе полиморфного превращения $\beta \rightarrow \alpha$ [10].

В случае, когда узлы и детали конструкций из титановых сплавов применяют в условиях, где не требуются высокие прочностные свойства, для их 3D-печати более подходящим методом является электронно-лучевая проволоочная аддитивная технология [11]. В процессе электронно-лучевого плавления титановой проволоки толщиной 1–2 мм ширина и глубина ванны расплава могут достигать 16 и 3 мм соответственно [12], в то время как размеры ванны расплава в процессе электронно-лучевого и лазерного плавления металлических порошков оказываются существенно меньше. Вследствие относительно низкой скорости охлаждения ванны расплава поперечный размер эпитаксиальных столбчатых первичных зерен β -фазы в образцах титановых сплавов, полученных методом электронно-лучевой проволоочной аддитивной технологии, может превышать 1 мм. При охлаждении ванны расплава ниже температуры полиморфного $\beta \rightarrow \alpha$ превращения в первичных зернах β -фазы образуется реечная мартенситная фаза. В титановых сплавах мартенситные рейки α -фазы толщиной от 0.2 до 2.0 мкм разделены прослойками остаточной β -фазы, собранные в пакеты и содержат высокую плотность дислокаций [13, 14]. Поскольку в процессе послойного роста нижележащие слои испытывают многократные циклы нагрева-охлаждения, то при последующем

многократном $\beta \rightarrow \alpha$ превращении в первичных зернах β -фазы может образовываться видманштеттенова структура. Пластинчатая и реечная морфология α -фазы характерна для титановых образцов, подвергнутых обработке непрерывными [15] или импульсными электронными пучками [16, 17], электроимпульсной обработке [18], электронно-лучевой сварке [19] и т.п. Кроме того, в локальных областях с высоким содержанием ванадия как стабилизирующего β -фазу элемента (содержание ванадия, однако, оказывается недостаточным для стабилизации β -фазы) могут образовываться наноразмерные кристаллиты орторомбической α'' -фазы. В общем случае, объемная доля вторых фаз (β и α'') в титановых сплавах, полученных методом 3D-печати, зависит как от концентрации легирующих элементов, так и параметров 3D-печати, оказывающих влияние на степень сегрегации стабилизаторов α - и β -фаз в твердом растворе на основе α - и β -титана.

Целью настоящей работы являлся сравнительный анализ влияния стабилизирующих α - и β -фазы элементов на структуру и фазовый состав образцов титановых сплавов, полученных методом электронно-лучевой проволоочной аддитивной технологии. Для сравнения были выбраны однофазный технический титан ВТ1-0 и двухфазные титановые сплавы ВТ6 и ВТ14, имеющие близкий химический состав.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Заготовки ВТ1-0, ВТ6 и ВТ14 с размерами $25 \times 25 \times 70$ мм были получены путем электронно-лучевого плавления проволоки соответствующего состава на установке для проволоочного электронно-лучевого аддитивного производства (ИФПМ СО РАН, Томск, Россия). Толщина проволоки ВТ1-0, ВТ6 и ВТ14 составляла 2.0, 1.6 и 2.0 мм соответственно. Химический состав титановых проволок, измеренный методом энергодисперсионного анализа, представлен в табл. 1. Плавление проволок ВТ1-0, ВТ6 и ВТ14 осуществляли в вакууме (1.3×10^{-3} Па) с помощью электронной пушки с плазменным катодом при ускоряющем напряжении 30 кВ. Ток пучка был равен 22 мА (при плавлении проволоки ВТ1-0) и 20 мА (при плавлении проволок ВТ6 и ВТ14). Расстояние между электронной пушкой и титановой опорной плитой составляло 630 мм. Подача проволоки осуществляли со скоростью 2 м/мин под углом 35° к поверхности опорной плиты. Стратегия 3D-печати образцов заключалась в перемещении опорной плиты относительно электронного луча по меандровой траектории с зеркально наплавленными слоями со скоростью 2.2 мм/с. Расстояние между соседними треками в пределах одного слоя составляло ~ 2 мм. После наплавки каждого слоя опорная плита опускалась

на 1.5 мм. Для дальнейших исследований из центральной части заготовок титановых сплавов с помощью электроискровой резки были вырезаны образцы $10 \times 10 \times 1$ мм.

Микроструктуру образцов BT1-0, BT6 и BT14 изучали с помощью оптического микроскопа Zeiss Axiovert 40 MAT, растрового электронного микроскопа (РЭМ) Argeo 8 и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM 2100, а также методом дифракции обратно рассеянных электронов с использованием приставки Oxford Instruments Nordlys. Для металлографических исследований шлифованную и полированную поверхность титановых образцов подвергали предварительному травлению в реагенте Кролла (2% HF, 2% HNO₃ и 96% H₂O). Исследование элементного состава образцов проводили методом рентгено-спектрального анализа с использованием спектрометра INCA X-Act. Фольги для ПЭМ исследований получали с использованием системы прецизионной ионной полировки (PIPS) MODEL 1051 TEM Mill (Fischione Instruments, Inc.).

Рентгенофазовый анализ 3D-напечатанных образцов BT1-0, BT6 и BT14 проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Дифрактограммы получали с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (длина волны 1.540598 Å). Величину остаточных напряжений определяли по смещению дифракционного пика (103) α -Ti. В качестве эталона использовали прокатанные образцы BT1-0, BT6 и BT14, подвергнутые отжигу для снятия внутренних напряжений, параметр кристаллической решетки определяли экстраполяционным методом: первоначально с использованием двух пиков 002 и 004 определялся параметр c , а затем с использованием остальных пиков — параметр a ГПУ-структуры α -Ti. Определение объемной доли α - и β -фаз рассчитывали по сумме интенсивностей линий, относящихся к каждой из фаз.

Таблица 1. Химический состав проволок из сплавов BT1-0, BT6 и BT14, вес. %

Сплав	Ti	Al	V	Mo	Остальные примеси
BT1-0	99.2	—	—	—	0.8
BT6	89.6	5.3	4.2	—	0.9
BT14	89.1	5.7	1.6	3.2	0.4

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Структурные исследования

Микроструктура образцов BT1-0 состоит из столбчатых первичных зерен β -фазы, ориентированных вдоль направления роста заготовки (рис. 1а). Средние продольные и поперечные размеры столбчатых зерен составляют 30 и 2 мм соответственно. Внутри зерен обнаружены тонкие пластины α -Ti, собранные в разориентированные пакеты (рис. 1б, в). Поперечные размеры пластин α -Ti варьируются в пределах 1–2 мкм.

Структура образцов BT6 также состоит из столбчатых первичных зерен β -фазы, внутри которых располагаются разориентированные колонии пластин α -Ti (рис. 2а, б). Поперечные размеры столбчатых первичных зерен β -фазы и пластин α -фазы в образцах BT6 аналогичны размерам таковых в образцах BT1-0. По данным дифракции обратно рассеянных электронов, на границах пластин α -фазы выделяются мелкие глобулярные зерна остаточной β -фазы, объемная доля которой не превышает 1% (рис. 2в). Детальные ПЭМ исследования микроструктуры образцов BT6 продемонстрировали наличие тонких прослоек остаточной β фазы между α пластинами (рис. 2г). Плотность дислокаций внутри пластин α -Ti составляет $\rho = (6-7) \times 10^9 \text{ см}^{-2}$. Элементный состав образцов BT6, измеренный методом энергодисперсионного анализа, представлен в табл. 2. Видно, что содержание ванадия внутри пластин

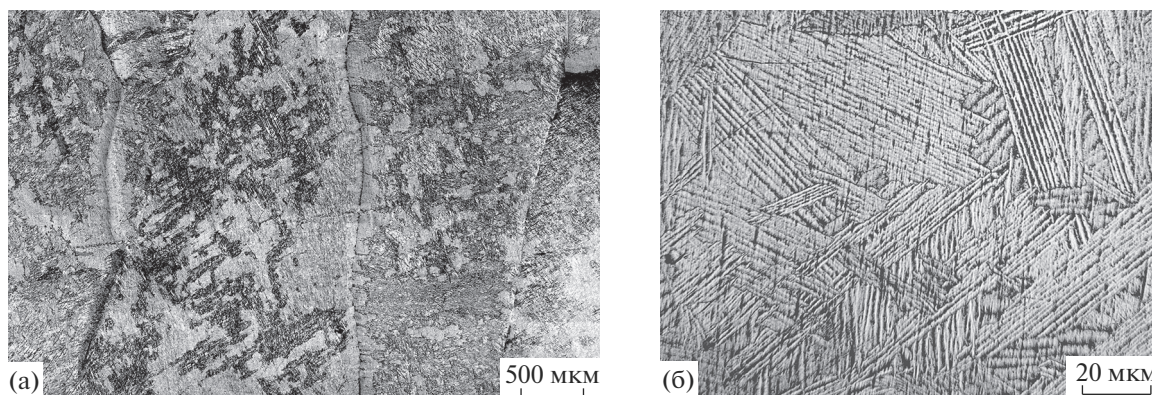


Рис. 1. Оптические изображения микроструктуры образцов BT1-0.

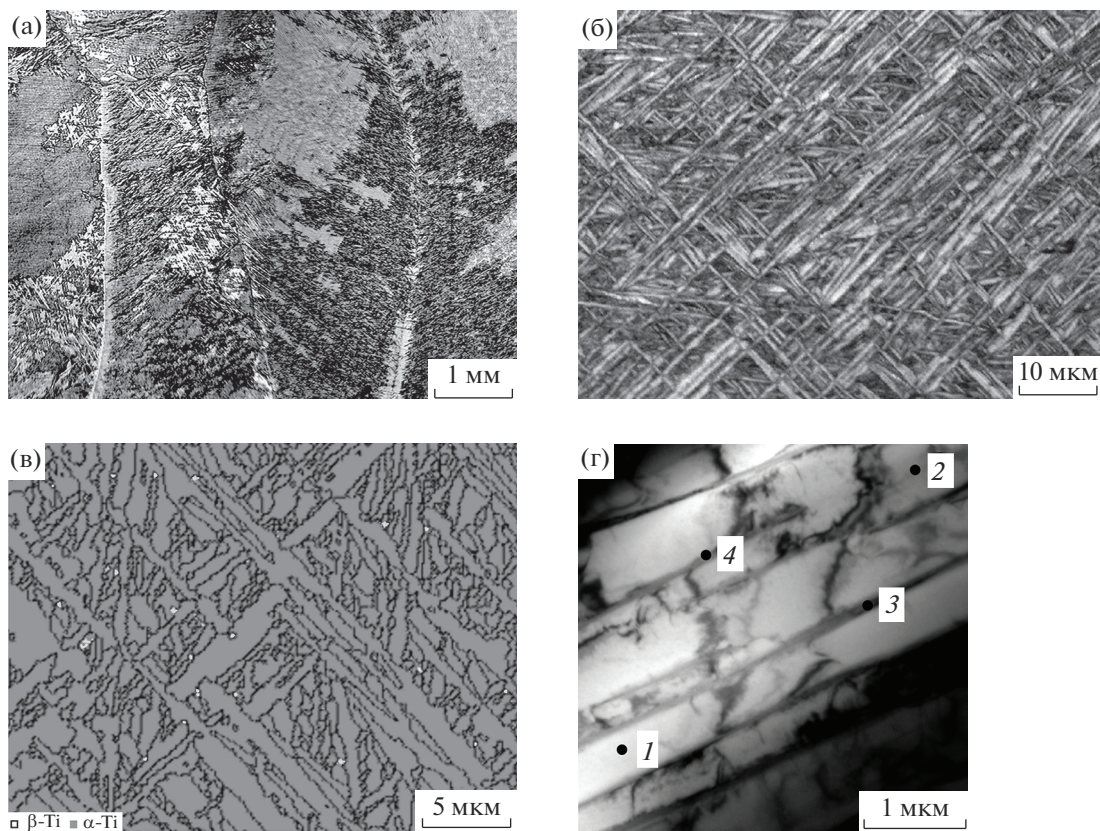


Рис. 2. Оптическое (а), РЭМ- (б) и ПЭМ-изображения (г) микроstructures, а также карта распределения фаз, полученная методом дифракции обратно рассеянных электронов (в) в образцах ВТ6.

α -фазы и прослойка β -фазы не превышает 2.6 и 23.1% соответственно.

На рис. 3а приведена зеренная микроstructure образцов ВТ14. Внутри столбчатых первичных зерен β -фазы, средний поперечный размер которых составляет 1 мм, располагаются разориентированные пластины α -Ti с поперечными размерами от 0.3 до 1.5 мкм (рис. 3б, в). Между пластинами α -фазы обнаружена остаточная β -фаза, имеющая пластинчатую или глобулярную морфологию. Согласно данным дифракции обратно рассеянных электронов, объемная доля остаточной β -фазы составляет 5%. Содержание ванадия и молибдена внутри прослойки β -фазы не превышает 5.3 и 18.9% (табл. 3).

Таблица 2. Элементный состав образцов ВТ6, измеренный в точках, указанных на рис. 2г

Элемент	Точка 1, вес. %	Точка 2, вес. %	Точка 3, вес. %	Точка 4, вес. %
Ti	87.1	87.2	72.8	73.0
Al	11.2	10.2	4.1	3.9
V	1.7	2.6	23.1	23.1

Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ показал, что соотношение интенсивностей дифракционных линий в образцах ВТ1-0 (рис. 4, кривая 1) близко к соотношению интенсивностей соответствующих линий в надлежащем стандартном образце (эталоны). При этом, как видно из табл. 4, параметр a незначительно превышает, а параметр c оказывается существенно ниже табличного значения низкотемпературной α -фазы ($a = 2.9511 \text{ \AA}$, $c = 4.6843 \text{ \AA}$ [20]). Величина растягивающих остаточных напряжений в образце ВТ1-0 достигает 1.2 ГПа.

На дифрактограммах образцов ВТ6 присутствуют пики, соответствующие различным кристаллографическим плоскостям α -Ti, а также выраженный дифракционный пик, соответствующий β -Ti (110) (рис. 4, кривая 2). Объемная доля β -фазы в образцах ВТ6 составляет 2.9%. Образцы ВТ6 обладают преимущественной ориентацией зерен α -фазы в направлении (101), а параметры решетки α -Ti оказываются существенно ниже табличных значений. Необходимо отметить, что в отличие от образцов ВТ1-0, в образцах ВТ6 присутствуют остаточные сжимающие напряжения 0.6 ГПа (табл. 4).

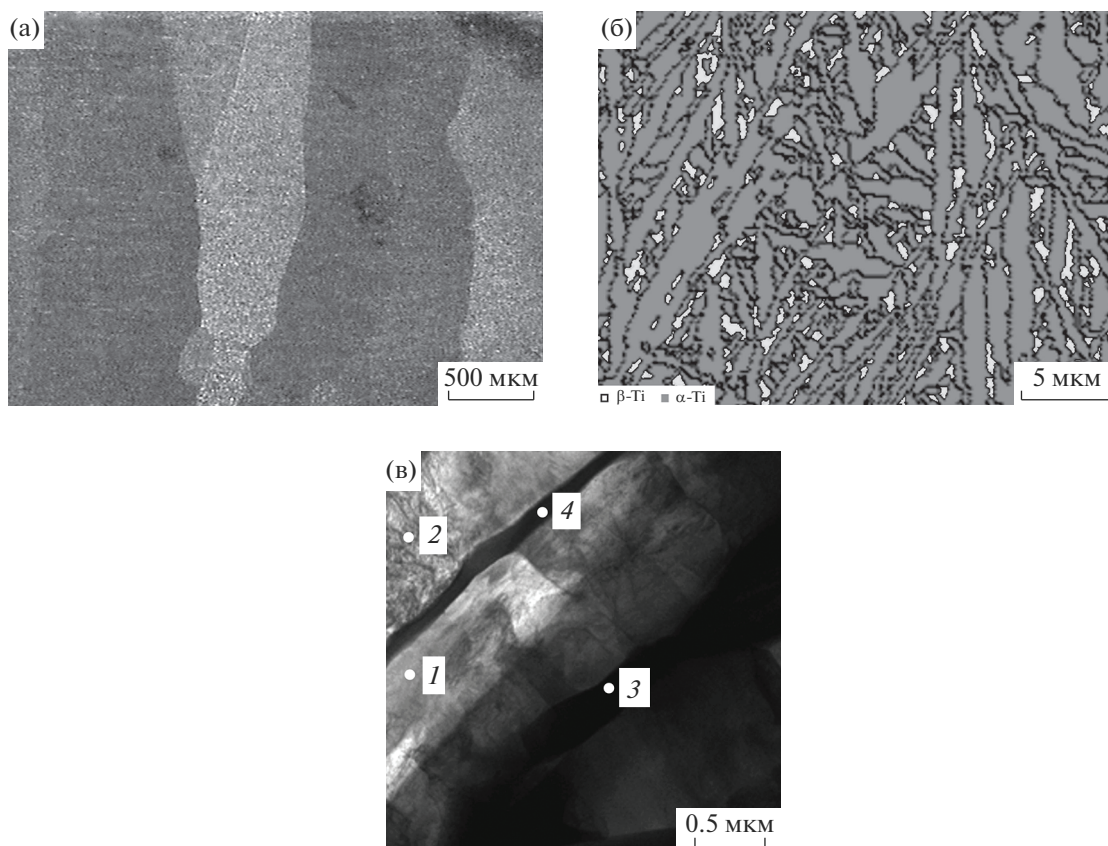


Рис. 3. Оптическое (а) и ПЭМ-изображения (в) микроstructures, а также карта распределения фаз, полученная методом дифракции обратно рассеянных электронов (б) в образцах VT14.

Как и образцы VT6, образцы VT14 имеют ярко выраженную текстуру в направлении (101) (рис. 4, кривая 3). На рентгенограмме образцов VT14 также присутствует пик, соответствующий β -Ti (110), объемная доля β -фазы достигает 10.5%. Остаточные напряжения в образцах VT14 являются сжимающими, их величина достигает 1.4 ГПа (табл. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе 3D-печати образцов VT1-0, VT6 и VT14, при кристаллизации наплавленного слоя имеет место эпитаксиальный рост столбчатых первичных зерен β -фазы, размеры которых зависят от скорости охлаждения ванны расплава. Когда температура наплавленного слоя оказывается меньше температуры $\beta \rightarrow \alpha$ превращения, на границах первичных зерен β -фазы образуются зародыши α -фазы, которые прорастают в объем зерен β -фазы по определенным ориентационным соотношениям Бюргерса. Вследствие относительно низкой скорости охлаждения ванны расплава в первичных зернах β -фазы образуются колонии, которые содержат пластины α -фазы с одинаковыми ориентационными соотношениями между β - и α -фазами. При наличии стабилизирующих

β -фазу элементов в титановом сплаве пластины α -фазы разделены прослойками остаточной β -фазы. Естественно ожидать, что образцы технического титана VT1-0 и титановых сплавов VT6 и VT14, полученные в одинаковых условиях, характеризуются близкими размерами как столбчатых первичных зерен β -фазы, так и мартенситных пластин α -фазы.

Содержание остаточной β -фазы в титановых сплавах VT6 и VT14 существенно отличается. Прежде всего, необходимо отметить, что объемная доля β -фазы в образцах VT6 и VT14, определенная методом дифракции обратно рассеянных электронов, оказалась существенно меньше, чем

Таблица 3. Элементный состав образцов VT14, измеренный в точках, указанных на рис. 3б

Элемент	Точка 1, вес. %	Точка 2, вес. %	Точка 3, вес. %	Точка 4, вес. %
Ti	91.2	92.2	72.1	73.4
Al	7.2	7.3	2.2	2.0
V	0.6	0.3	4.3	3.6
Mo	1.0	0.2	21.4	21.0

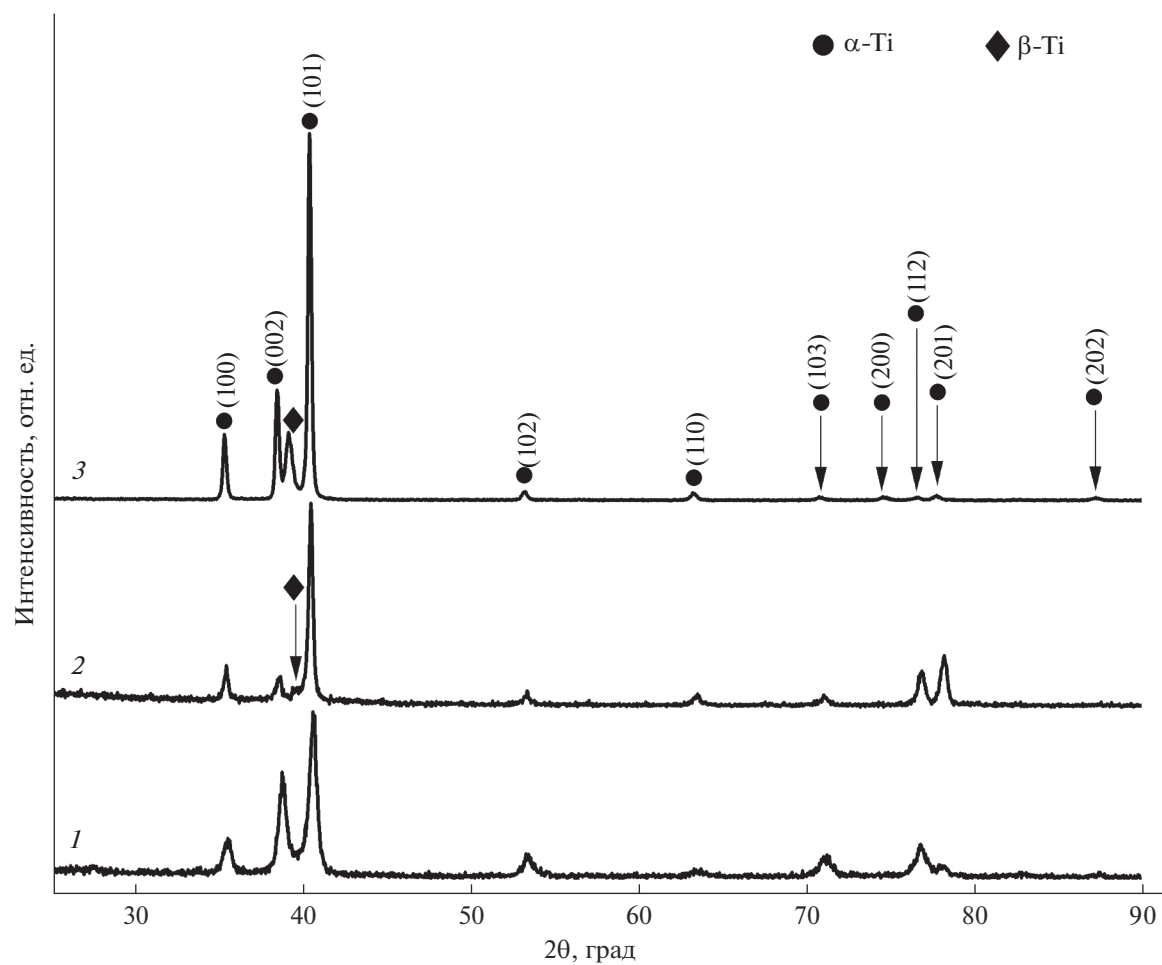


Рис. 4. Рентгенограммы образцов VT1-0 (1), VT6 (2) и VT14 (3).

аналогичная величина, определенная методом рентгеновской дифракции. Это, очевидно, связано с недостаточно высоким разрешением электронного микроскопа, которое, в свою очередь, определяет пространственное разрешение метода дифракции обратно рассеянных электронов. Необходимо отметить, что, как правило, методы дифракции обратно рассеянных электронов и рентгенофазового анализа, в том числе с исполь-

зованием синхротронного излучения, показывают одинаковое содержание β -фазы в титановом сплаве [21].

В общем случае, объемная доля остаточной β -фазы в титановых сплавах зависит от содержания стабилизирующих β -фазу элементов, а также от условий термомеханической обработки этих сплавов. Поскольку параметры 3D-печати образцов VT6 и VT14 были одинаковыми, то различное

Таблица 4. Объемная доля фаз, параметры решетки α -фазы, величина остаточных напряжений в образцах VT1-0, VT6 и VT14, определенные методом рентгеновской дифракции

		VT1-0	VT6	VT14
Объемная доля фаз, %	α -Ti	100	97.1	89.5
	β -Ti	—	2.9	10.5
Параметр решетки, Å		$a = 2.9599$ $c = 4.6369$ $c/a = 1.5666$	$a = 2.9309$ $c = 4.6692$ $c/a = 1.5907$	$a = 2.9407$ $c = 4.6786$ $c/a = 1.5988$
Остаточные напряжения, ГПа		1.2	−0.6	−1.4

количество β -фазы определяется исключительно различным содержанием стабилизирующих β -фазу элементов. Для оценки влияния легирующих элементов на стабильность β -фазы в титановых сплавах принято использовать молибденовый эквивалент [22]:

$$[\text{Mo}]_{\text{экв}}, \% \text{ вес.} = \% \text{Mo} + \% \text{Nb}/3.3 + \% \text{Ta}/4 + \\ + \% \text{W}/2 + \% \text{V}/1.4 + \% \text{Cr}/0.6 + \\ + \% \text{Mn}/0.6 + \% \text{Fe}/0.5 + \% \text{Co}/0.9 + \% \text{Ni}/0.8.$$

В исследованных титановых сплавах ВТ6 и ВТ14 суммарное содержание стабилизирующих β -фазу элементов, выраженное в молибденовом эквиваленте, имеет близкие значения (3.0 и 3.8 соответственно). В то же время, согласно данным рентгеновской дифракции, объемная доля остаточной β -фазы в исследованных образцах ВТ6 и ВТ14 составляет 2.9 и 10.5% соответственно. Различное содержание β -фазы в титановых сплавах можно объяснить с учетом электронной микроструктуры легирующих элементов.

Известно, что титан имеет две полиморфные модификации, а, именно, низкотемпературную ГПУ- и высокотемпературную ОЦК-решетки. Электронная конфигурация атома титана имеет вид $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$. При низких температурах внешние s -электроны экранируют электроны на внутренних орбиталях, не допуская взаимодействия (перекрывания) валентных d -орбиталей. Сферическая симметрия внешней $4s$ -орбитали обуславливает формирование плотноупакованной решетки титана. Увеличение энергии электронного газа при температурах выше 882°C приводит к тому, что один s -электрон переходит с $4s$ -орбитали на более высокоэнергетическую $3d$ -орбиталь. Изменение степени перекрывания d -орбиталей, приводит к увеличению степени ковалентной связи между атомами титана и обуславливает формирование ОЦК-решетки.

Атомы ванадия, электронная конфигурация которых имеет вид $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$, имеют на один d -электрон больше, чем атомы титана. При замещении части атомов титана атомами ванадия увеличивается количество электронов на d -орбиталях системы Ti–V, что приводит к увеличению степени ковалентности связи между атомами даже при отсутствии возбуждения электронной подсистемы, т.е. в отсутствие переходов электрона с $4s$ - на $3d$ -орбиталь. Как следствие, титановый сплав, легированный ванадием, может иметь высокотемпературную ОЦК-решетку даже при комнатной температуре. Электронная конфигурация другого стабилизатора β -фазы — молибдена — имеет вид $[\text{Ar}] 4d^5 5s^1$. Соответственно, атомы молибдена имеют еще больше валентных электронов на d -орбиталях по сравнению с атомами ванадия, а, следовательно, это приводит к еще большему увеличению степени ковалентности

связи между атомами титана. Именно поэтому сплавы ВТ14 характеризуются более высоким содержанием остаточной β -фазы.

В свою очередь, атомы алюминия Al ($[\text{Ar}] 3s^2 3p^1$) как стабилизирующего α -фазу элемента способны забирать валентные электроны у менее электроотрицательного титана, а, следовательно, обеспечивать сохранение низкотемпературной ГПУ-решетки при температурах выше 882°C . Как следствие, титановые сплавы ВТ6 и ВТ14 характеризуются близким содержанием алюминия, а, следовательно, близкими температурами полиморфного превращения.

Согласно результатам энергодисперсионного анализа, локальное содержание Al в пластинах α -фазы и прослойках остаточной β -фазы титанового сплава ВТ6 оказывается в два раза больше, чем в титановом сплаве ВТ14. Данный результат связан с тем, что молибден уменьшает диффузионную подвижность алюминия и, соответственно, препятствует его сегрегации в процессе $\beta \rightarrow \alpha$ превращения. Высокая концентрация алюминия в α -фазе образцов ВТ6 и ВТ14 проявляется в отклонении экспериментально измеренных параметров их кристаллической решетки от табличных значений низкотемпературной α -фазы. Хорошо известно, что наличие алюминия в ГПУ решетке титана приводит к уменьшению параметров a и c , при одновременном увеличении отношения c/a [23]. Как видно из табл. 4, в образцах ВТ6 с более высоким содержанием Al в пластинах α -фазы параметры a и c оказываются существенно меньше по сравнению с аналогичными параметрами в образцах ВТ14.

Отличительной особенностью образца ВТ1-0 является очень низкое значение параметра c , при этом параметр a остается близким к табличному значению α -фазы (табл. 4). Аналогичное уменьшение параметра c наблюдали в образцах ВТ1-0, подвергнутых криопротатке и последующему отжигу при температуре 250°C [24]. По аналогии с работой [23] можно предположить, что снижение параметра c обусловлено наличием большого количества деформационных двойников и двойников отжига, возникающих как в результате высоких растягивающих напряжений, так и в результате интенсивного прогрева образцов ВТ1-0 в процессе 3D-печати.

Хорошо известно, что высокие остаточные напряжения являются одним из недостатков металлических изделий, причем их величина и знак зависят, как правило, от параметров 3D-печати [25]. В настоящей работе, несмотря на близкие параметры 3D-печати, остаточные напряжения в образце ВТ1-0 являются растягивающими, в то время как в образцах ВТ6 и ВТ14 напряжения являются сжимающими.

Причиной возникновения высоких растягивающих напряжений в образцах ВТ1-0 является низкая жидкотекучесть титана, которая в чистом титане составляет 500 мм [26]. Краевой угол смачивания поверхности образцов технически чистого титана варьируется в пределах от 66° [27] до 87° [28]. Столь широкий разброс значений углов смачивания, очевидно, связан с различной шероховатостью исследованных образцов. Коагуляция жидкого металла в ванне расплава и последующая коалесценция капельной фракции сопровождается стягиванием пространства между боковыми поверхностями соседних капель посредством их упругой деформации. Степень деформации поверхности капель прямо пропорциональна расстоянию между каплями и обратно пропорциональна размеру капель [29].

Увеличения жидкотекучести титана можно добиться путем снижения температурного интервала кристаллизации, а также увеличения удельной теплоты кристаллизации. Распространенным способом увеличения жидкотекучести титана, а, следовательно, увеличения его литейных свойств и свариваемости является добавление алюминия, который хотя и приводит к некоторому расширению интервала кристаллизации, однако существенно увеличивает теплоту кристаллизации. Например, добавка 10% Al увеличивает теплоту кристаллизации титана от 320 до 430 кДж/кг [25]. Согласно [30], краевой угол смачивания поверхности титанового сплава ВТ6 составляет 35.5° , то есть оказывается существенно меньше краевого угла смачивания поверхности технически чистого титана.

Увеличение жидкотекучести титановых сплавов ВТ6 и ВТ14 до 600 мм [26] по сравнению с жидкотекучестью технически чистого титана позволяет не только снизить мощность электронного пучка, а, следовательно, уменьшить скорость и время охлаждения ванны расплава, но и предотвращает развитие растягивающих напряжений, обусловленных коалесценцией капельной фракции в ванне расплава. В результате в образцах ВТ6 и ВТ14 развиваются сжимающие напряжения, связанные с возникновением температурного градиента между предыдущим и последним напечатанным слоем. Механизм формирования сжимающих напряжений в образцах ВТ6, полученных методом 3D-печати, подробно описан в [14]. Как показали наши исследования, величина сжимающих напряжений в образцах ВТ6 оказалась существенно меньше, чем в образцах ВТ14. Последнее может быть связано с тем, что отоженный прокатанный образец ВТ6, который был использован в качестве эталона при определении напряжений в образцах ВТ6, характеризуется не

только отсутствием внутренних напряжений, но и более низким содержанием ванадия в α -Ti. В свою очередь, в исследованных образцах ВТ6 содержания ванадия в пластинах α -Ti оказывается существенно выше величины его предельной растворимости в α -фазе, о чем также косвенно свидетельствует низкая объемная доля β -фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено сравнение микроструктуры и фазового состава образцов технического титана ВТ1-0 и титановых сплавов ВТ6 и ВТ14, полученных методом электронно-лучевой проволоочной аддитивной технологии. Методами оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также дифракции обратно рассеянных электронов показано, что образцы ВТ1-0, ВТ6 и ВТ14, полученные в одинаковых условиях, характеризуются близкими размерами как столбчатых первичных зерен β -фазы титана, так и пластин мартенситной α -фазы, собранных в пакеты. Поперечные размеры первичных зерен β -фазы достигают 2 мм, а поперечные размеры пластин α -Ti варьируются в пределах от 0.3 до 1.5 мкм. Объемная доля остаточной β -фазы в образцах титановых сплавов ВТ6 и ВТ14 составляет 2.9 и 10.5% соответственно.

Методом рентгеновской дифракции исследованы параметры решетки α -фазы в образцах ВТ1-0, ВТ6 и ВТ14. Показано, что образцы ВТ1-0 характеризуются низким значением параметра c , параметр a остается близким к табличному значению α -фазы. В образцах ВТ6 и ВТ14 параметры a и c решетки α -Ti оказываются существенно ниже их табличных значений. Наиболее низкие параметры a и c имеют образцы ВТ6, характеризующиеся максимальным содержанием Al в пластинах α -фазы.

Наличие алюминия оказывает существенное влияние на величину и знак остаточных напряжений в исследованных титановых сплавах. Остаточные напряжения в образцах ВТ1-0 являются растягивающими, а их величина достигает 1.2 ГПа. Образцы ВТ6 и ВТ14 характеризуются остаточными сжимающими напряжениями величиной 0.6 и 1.4 ГПа соответственно.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-19-00795). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП "Нанотех" ИФПМ СО РАН и ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ (поддержан проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Herzog D., Seyda V., Wycisk E., Emmelmann C. // *Acta Mater.* 2016. V. 117. P. 371.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.019>
2. Sames W.J., List F.A., Pannala S., Dehoff R.R., Babu S.S. // *Int. Mater. Rev.* 2016. V. 61. P. 315.
<https://www.doi.org/10.1080/09506608.2015.1116649>
3. Lee J.Y., An J., Chua C.K. // *Appl. Mater. Today.* 2017. V. 7. P. 120.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apmt.2017.02.004>
4. Avrampos P., Vosniakos G.-C. // *J. Manuf. Process.* 2022. V. 74. P. 332.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.12.021>
5. Ahn D.G. // *Int. J. Precis. Eng. Manuf. Green Technol.* 2021. V. 8. P. 703.
<https://www.doi.org/10.1007/s40684-020-00302-7>
6. Ayed A., Bras G., Bernard H., Michaud P., Balcaen Y., Alexis J. // *Mater. Sci. Forum.* 2021. V. 1016. P. 24.
<https://www.doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.1016.24>
7. Chen Z., Ye H., Xu. H. // *J. Mater. Process. Technol.* 2018. V. 258. P. 286.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.04.008>
8. Williams S.W., Martina F., Addison A.C., Ding J., Pardo G., Colegrove P. // *Mater. Sci. Technol.* 2016. V. 7. P. 641.
<https://www.doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000073>
9. Liu S., Shin Y.C. // *Mater. Des.* 2019. V. 164. P. 107552.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matdes.2018.107552>
10. Galindo-Fernandez M.A., Mumtaz K., Rivera-Diaz-del-Castillo P.E.J., Galindo-Nava E.I., Ghadbeigi H. // *Mater. Des.* 2018. V. 160. P. 350.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matdes.2018.09.028>
11. Pixner F., Warchomicka F., Peter P., Steuwer A., Colliander M.H., Pederson R., Enzinger N. // *Materials.* 2020. V.13. P. 3310.
<https://www.doi.org/10.3390/ma13153310>
12. Hayes B.J., Martin B.W., Welk B., Kuhr S.J., Ales T.K., Brice D.A., Ghamarian I., Baker A.H., Haden C.V., Harlow D.G., Fraser H.L., Collins P.C. // *Acta Mater.* 2017. V. 133 P. 120.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.05.025>
13. Xu J., Zhu J., Fan J., Zhou Q., Peng Y., Guo S. // *Vacuum.* 2019. V. 167. P. 364.
<https://www.doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.06.030>
14. Panin A., Martynov S., Kazachenok M., Kazantseva L., Bakulin A., Kulkova S., Perevalova O., Sklyarova E. // *Metals.* 2021. V. 11. P. 1742.
<https://www.doi.org/10.3390/met11111742>
15. Panin A.V., Kazachenok M.S., Perevalova O.B., Sinyakova E.A., Krukovsky K.V., Martynov S.A. // *Phys. Meas.* 2018. V. 21. № 5. P. 441.
<https://www.doi.org/10.1134/S1029959918050089>
16. Panin A.V., Kazachenok M.S., Kretova O.M., Perevalova O.B., Ivanov Yu. F., Lider A.M., Stepanova O.M., Kroening M.H. // *Appl. Surf. Sci.* 2013. № 284. P. 750.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.166>
17. Konovalov S.V., Komissarova I.A., Kosinov D.A., Ivanov Y.F., Ivanova O.V., Gromov V.E. // *Lett. Mater.* 2017. V. 7. № 3. P. 266.
<https://www.doi.org/10.22226/2410-3535-2017-3-266-271>
18. Konovalov S., Komissarova I., Ivanov Y., Gromov V., Kosinov D. // *J. Mater. Res. Technol.* 2019. V. 8. № 1. P. 1300.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.09.008>
19. Klimenov V.A., Gnyusov S.F., Potekaev A.I., Klopotov A.A., Abzaev Yu.A., Kurgan K.A., Marzol M.R., Galsanov S.V., Tsellermayer V.Ya., Marchenko E.S. // *Russ. Phys. J.* 2017. V. 60. № 6. P. 990.
<https://www.doi.org/10.1007/s11182-017-1168-6>
20. Tonkov E.Yu. High pressure phase transformations: a handbook. Switzerland: Gordon and Breach Science Publishers, 1992. 732 p.
21. Attallah M.M., Zabeen S., Cernik R.J., Preuss M. // *Mater. Charact.* 2009. V. 60. № 11. P. 1248.
<https://www.doi.org/10.1016/j.matchar.2009.05.006>
22. Lütjering G., Williams J.C. Titanium. New York: Springer, 2007. 454 p.
23. Fitzner A., Prakash D.G.L., da Fonseca J.Q., Thomas M., Zhang S.-Y., Kelleher J., Manuel P., Preuss M. // *Acta Mater.* 2016. V. 103. P. 341.
<https://www.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.09.048>
24. Moskalenko V.A., Betekhtin V.I., Kardashev B.K., Kadomtse A.G., Smirnov A.R., Smolyanets R.V., Narykova M.V. // *Phys. Solid State.* 2014. V. 56. P. 1590.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063783414080204>
25. Chen S.-G., Gao H.-J., Zhang Y.-D., Wu Q., Gao Z.-H., Zhou X. // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 17. P. 2950.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.054>
26. Илларионов А.Г. Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов: учебное пособие / Ред. Демаков С.Л. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 137 с.
27. Herrero-Climent M., Lázaro P., Vicente Rios J., Lluch S., Marqués M., Guillem-Martí J., Gil F.J. // *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2013. V. 24. № 8. P. 2047.
<https://www.doi.org/10.1007/s10856-013-4935-0>
28. Kim K., Lee B.-A., Piao X.-H., Chung H.-J., Kim Y.-J. // *J. Periodontal Implant Sci.* 2013. V. 43. № 4. P. 198.
<https://www.doi.org/10.5051/jpis.2013.43.4.198>
29. Shugurov A.R., Panin A.V. // *Technic. Phys.* V. 65. № 12. P. 1881.
<https://www.doi.org/10.1134/S1063784220120257>
30. Ni Y.X., Feng B., Wang J., Lu X., Qu S., Weng J. // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. P. 4031.
<https://www.doi.org/10.1007/s10853-009-3562-0>

Microstructure and Phase Composition of VT1-0, VT6 and VT14 Titanium Alloys Produced by Wire-Feed Electron Beam Additive Manufacturing

A. V. Panin^{1,2,*}, M. S. Kazachenok¹, L. A. Kazantseva¹, S. A. Martynov¹, A. A. Panina², T. A. Lobova²

¹*Institute of Strength Physics and Materials Science of the SB RAS, Tomsk, 634055 Russia*

²*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia*

**e-mail: pav@ispms.tsc.ru*

Using optical, scanning and transmission electron microscopy, as well as electron backscatter diffraction, it was shown that the microstructure of commercial pure titanium VT1-0 as well as VT6 and VT14 titanium alloys samples produced by wire-feed electron beam additive manufacturing consists of columnar prior β grains containing crystals of packet and lamellar martensite. According to X-ray diffraction data the content of residual beta phase in the VT6 and VT14 samples is equal to 2.9 и 10.5% respectively. Micro energy dispersive X-ray diffraction analysis was used to measure the content of alloying elements in α and β phases of the titanium alloys. The effect of the alloying elements on the lattice parameters of the α phase of 3D printed samples is demonstrated. The different content of the residual β phase in VT6 and VT14 titanium alloys was explained by consideration of the electronic structure of the atoms of alloying elements. It was revealed that the VT1-0 samples are characterized by tensile residual stresses, while residual stresses in VT6 and VT14 samples are compressive. It was shown that the presence of aluminum in the titanium alloys affects the sign and magnitude of residual stresses developed in 3D printed titanium alloy samples.

Keywords: commercial pure titanium VT1-0, titanium alloy VT6 (Ti–6Al–4V), titanium alloy VT14 (Ti–5Al–3Mo–1.5V), wire-feed electron beam additive manufacturing, microstructure, phase composition, electron microscopy, X-ray diffraction, electron backscatter diffraction, residual stresses.