

7. Ширяева Л.С., Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В. Исследование физико-механических свойств электроосаждаемого композиционного материала никель – нанокарбонитрид хрома // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 62 – 67.
8. Ширяева Л.С., Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В. Применение нанокарбонитрида хрома в композиционных гальванических покрытиях на основе никеля // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2014. № 3(9). С. 48 – 52.
9. Ноздрин И.В. Особенности свойств композиционного материала никель-нанодисперсный диборид хрома / И.В. Ноздрин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Заготовительные производства в машиностроении. – 2011. - №9. – С. 46-48.
10. Полях О.А., Руднева В.В., Галевский Г.В. Плазмометаллургическое производство карбида кремния для композиционного никелирования и хромирования. М. : Флинта : Наука, 2006. 188 с.
11. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. М. : Техносфера, 2006. 216 с.

СВС КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРОШКИ «TiC – ТИТАНОВАЯ СВЯЗКА» ДЛЯ НАПЛАВКИ И НАПЫЛЕНИЯ

М.Г. Криницын, магистрант ТПУ, Г.А. Прибытков, д.т.н., г.н.с. ИФПМ СО РАН,*

*М.А. Корчагин**, д.т.н., в.н.с. ИХТТМ СО РАН*

Томский политехнический университет

634050, пр. Ленина, 30, e-mail: krinmax@gmail.com

Введение

Износостойкие покрытия на титановые сплавы представляют большой практический интерес, так как титан и его сплавы обладают низкой износостойкостью из-за склонности к схватыванию в контактных парах практически со всеми металлическими материалами [1]. Толщина покрытий, наносимых на поверхность титана и его сплавов методами азотирования, оксидирования, хромирования, никелирования, вакуумно-дугового и магнетронного осаждения слишком мала, чтобы обеспечить необходимый ресурс работы деталей с покрытиями. Кроме того, в большинстве перечисленных выше методов существует проблема адгезии - надежного сцепления покрытия с подложкой.

Для получения «толстых» износостойких покрытий на титан и его сплавы широко используется порошковая наплавка, причем состав порошковой присадки подбирают таким образом, чтобы получить композиционное покрытие, имеющее структуру матричного композита с дисперсными включениями частиц тугоплавких соединений (карбидов, боридов, силицидов) в титановой матрице. Особый интерес в качестве твердой и тугоплавкой упрочняющей фазы в металломатричных композитах на основе титана представляет карбид титана. Для получения наплавленных композиционных покрытий «TiC-Ti» обычно используются механические смеси порошков титана, карбида титана и графита в различных сочетаниях [2-7]. Характерно, что практически во всех описанных случаях лазерной или электронно-лучевой наплавки частицы карбида титана выпадают из расплава-раствора титан-углерод на стадии его кристаллизации при охлаждении. Поэтому контролировать морфологию, дисперсность и объемную долю карбидных включений в структуре металломатричного композита очень трудно.

Эта проблема контроля структуры наплавленного покрытия легко решается применением для наплавки композиционных порошков «TiC – титановая связка» с заранее заданными вышеперечисленными характеристиками структуры. Необходимо только подобрать такие технологические режимы наплавки, при которых не происходит перегрева гранул порошка с растворением карбидных включений в расплаве. В настоящей работе исследована структура и фазовый состав композиционных порошков, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) в порошковых смесях титан – углерод.

Материалы и методики.

Композиционный порошок с расчетным содержанием связки от 30 до 60 об% был получен полойным горением на воздухе прессовок из не подвергнутой предварительной механоактивации (МА) порошковой смеси титана ТПП-8 и сажи П-803. Горение инициировали нагревом поджигающей таблетки молибденовой спиралью. Сразу после прохождения фронта горения, полученный спек СВС продукта охлаждали в воде. Для четырех составов, на которых реализуется СВС без предварительной МА реакционных смесей, были измерены максимальные температуры T_r и скорости движения фронта реакции v (скорости горения). Фактическое содержание связки в СВС продуктах оказалось значительно меньше расчетного из-за образования нестехиометрического карбида титана. Ком-

позиционный порошок с расчетным содержанием связки 90 об% (фактически 81,17%) был получен в режиме теплового взрыва в механоактивированной реакционной смеси. Механическая активация реакционной смеси из титана ПТОМ-2 и сажи ПМ-15 проводилась в планетарной шаровой мельнице АГО – 2 с водяным охлаждением [8]. Объем каждого из двух стальных барабанов мельницы 160 см³. Диаметр шаров 8 мм, масса шаров в каждом барабане 200 грамм, масса образца 10 г. Центробежное ускорение шаров 400 м с⁻² (40 g). Для предотвращения окисления во время МА барабаны с образцами заполнялись аргоном. После МА образцы выгружались из барабанов в боксе с аргоновой атмосферой.

Продукты синтеза были исследованы методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-4, Cu K_α излучение и дифрактометр ДРОН-7, Co K_α излучение) и оптической металлографии (AXIOVERT-200MAT Zeiss, Германия).

Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ СВС продуктов показал, что на рентгенограммах (рис. 1) составов с расчетным содержанием связки 30 и 40 об% (рис. 1 а, б) отсутствуют отражения от титана, а параметр решетки карбида титана значительно меньше, чем известное значение $a = 0,4327$ нм для карбида стехиометрического эквиатомного состава. Карбид титана TiC_X имеет широкую область гомогенности. Содержание углерода в карбиде при температурах в окрестности температуры плавления титана на двойной равновесной диаграмме изменяется от эквиатомного состава (стехиометрический коэффициент $X = 1$) до $X=0,5$. Так как все исследованные нами реакционные смеси имеют избыток титана, то карбид титана во всех случаях должен иметь нестехиометрический состав в соответствии с равновесной диаграммой. Мы вычислили содержание титановой связки (несвязанный титан) для различных значений стехиометрического коэффициента X , в том числе для $X = 1$. Для расчета использовали значения стехиометрического коэффициента, определенные по параметрам решетки карбида в композитах различного состава и известной зависимости параметра решетки от содержания углерода в карбиде. Дополнительно оценили содержание титановой связки в композитах по сумме интенсивностей линий титана и карбида титана на рентгенограммах (рис. 1). Результаты этой оценки (табл. 1) близки к результатам расчетов содержания титановой связки, основанных на параметрах решетки карбида.

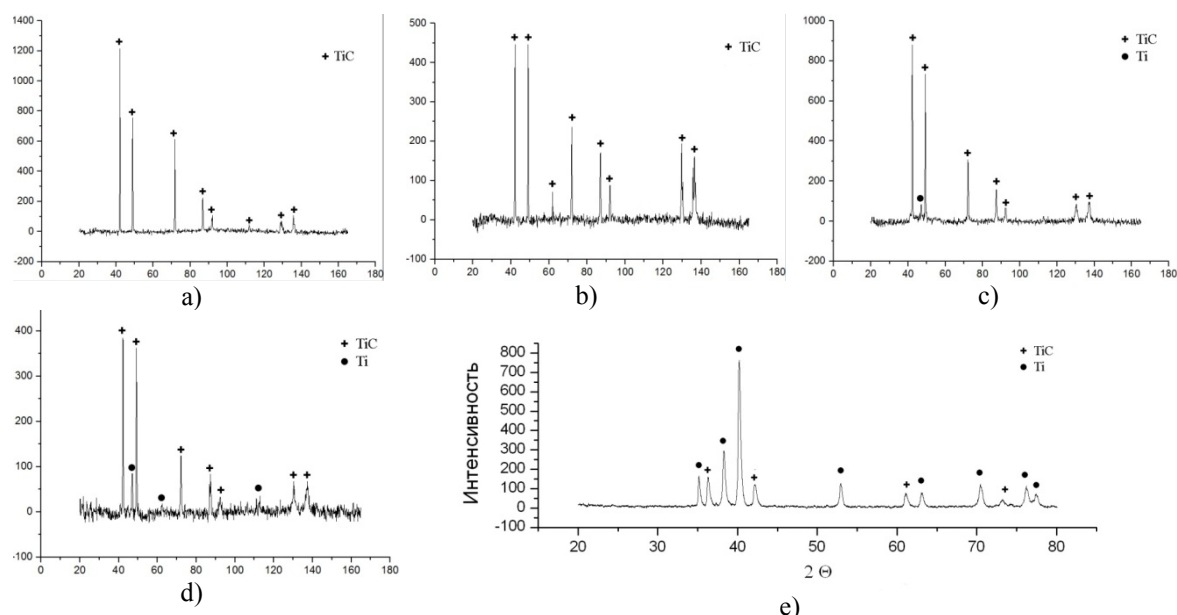


Рис. 1. Рентгенограммы СВС-порошков TiC+Ti с расчетным (при $X=1$) содержанием титановой связки 30об.% (а), 40об.% (б), 50об.% (с), 60об.% (д), 90об.% (е)

Таблица 1

Содержание титановой связки (об %) в СВС композитах и в реакционной смеси (масс. %).

Расчет для $X = 1$ (эквивалентный состав TiC)	30,00	40,00	50,00	60,00	90,00
Расчет для значений X , определенных по параметру решетки карбида, (об%Ti / X)	0/0,67	0/0,57	6,52/0,50	24,58/0,50	81,17/0,50
Оценка по сумме интенсивностей XRD пиков	-	-	5,94	18,68	79,33
Содержание титана в реакционной смеси, масс %	85,66	87,58	89,56	91,58	97,90

Из результатов расчетов и оценок, приведенных в таблице 1, следует, что максимальное содержание титановой связки в композитах, полученных в режиме СВС, не превышает 25 об%. Как показывает опыт применения композиционных порошков для электронно-лучевой наплавки [9], для обеспечения хорошей наплавляемости и минимальной пористости наплавленных покрытий с дисперсным карбидом титана содержание металлической связки должно превышать 50 об%. Для этого применяют разбавление СВС порошков порошком связки с доведением состава присадочной порошковой смеси до требуемого. Операция разбавления нежелательна из-за возникающей неоднородности структуры покрытия, в которой области связки, свободной от карбида, чередуются с нерасплавившимися гранулами композиционного порошка. Для получения однородного распределения карбидных включений в металлической связке наплавленного покрытия необходимо повысить содержание связки в композиционных порошках до его значений в наплавленном покрытии. Для расширения концентрационного интервала горения в сторону повышения содержания инертной в тепловом отношении металлической связки применяют механическую активацию реакционных смесей [9]. В нашей работе этим методом удалось довести содержание свободного титана в СВС композитах до 79,33 об% (см. табл. 1). Композит такого состава был получен в режиме теплового взрыва, а не послышного горения, однако этот пример показывает широкие возможности механической активации порошковых смесей для синтеза композиционных порошков с большим содержанием металлической связки.

Ранее [9, 11] мы показали, что содержание металлической связки сильно влияет на размер карбидных включений в СВС композиционных порошках «карбид титана - инертная металлическая связка». Было установлено также, что увеличение содержания связки понижает T_2 и v . Кратное уменьшение среднего размера частиц с увеличением содержания связки объясняется понижением температуры горения, которое приводит к сокращению времени пребывания продукта СВС при высоких температурах, при которых посредством твердофазной диффузии возможно укрупнение карбидных частиц по механизму «растворение – осаждение» или срастанием смежных частиц.

Мы построили зависимости максимальной температуры и скорости горения прессовок из смесей титана и сажи от расчетного (в предположении образования стехиометрического карбида титана)

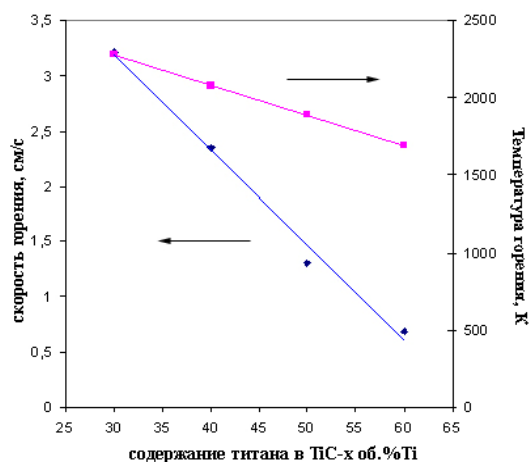


Рис. 2. Зависимость максимальной температуры и скорости горения Ti-C смесей от расчетного содержания Ti связки в TiC+Ti композите (в предположении стехиометричности TiC)

содержания титановой связки в СВС композите. Характер зависимостей (рис. 2) аналогичен полученному ранее на СВС композитах «TiC – чугунная связка» [11], однако причины монотонного уменьшения T_2 и v с увеличением содержания металлической связки могут отличаться. В реакционных смесях с порошком чугуна чугун не участвует в реакции синтеза и является истинно инертной в тепловом отношении добавкой. Поэтому чугунная связка присутствует во всех СВС композиционных порошках в количествах, пропорциональных содержанию чугунного порошка в реакционных смесях. В реакционных смесях титана с сажей роль инертной добавки играет только титан, не участвующий в реакции синтеза нестехиометрического карбида, то-есть несвязанный титан, который появляется в СВС продуктах, синтезированных из реакционных смесей с

содержанием титанового порошка в количестве 89,56 масс. % и более (см. табл. 1). Для составов с меньшим содержанием титана (87,58 и 85,66 масс. % Ti) в СВС продукте несвязанный титан отсутствует, а понижение T_2 и v по-видимому связано с зависимостью энтальпии карбида от содержания углерода, то-есть от величины стехиометрического коэффициента X .

По аналогии с результатами на системе «TiC – чугун» [11] можно ожидать зависимости среднего размера карбидных частиц в СВС композиционных порошках от содержания титана в реакционных смесях. На рис. 3 представлена микроструктура отдельных гранул СВС композиционного порошка двух составов с большим фактическим содержанием титановой связки (примерно 20 и 80 об% соответственно). На металлографических шлифах светлые частицы карбида титана выделяются на фоне затравленной титановой связки. Определенные методом количественной металлографии средние значения размеров карбидных включений равны: $7,16 \pm 1,42$ мкм и $4,57 \pm 0,09$ мкм соответственно. Таким образом, для этих двух составов эффект влияния металлической связки на дисперсность карбидной фазы в композиционных порошках подтверждается. Для проверки проявления этого эффекта на широком концентрационном интервале требуются дальнейшие исследования.

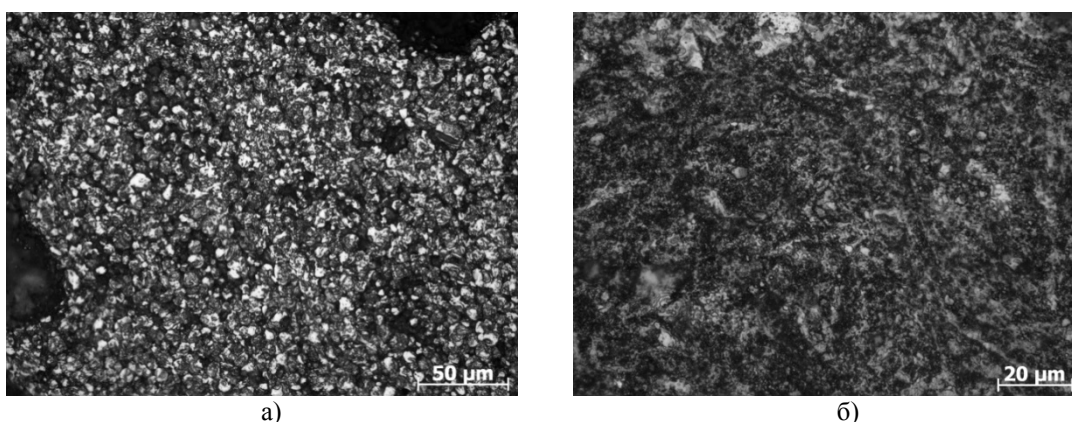


Рис. 3. Структура СВС композиционных порошков с расчетным содержанием титановой связки 60 об.% (а) и 90 об.% (б)

Выводы

1. СВС в режиме послойного горения без предварительного подогрева и механической активации реакционных смесей «титан – углерод (сажа)» реализуется при массовом содержании титана не более 91,58 %.
2. При бóльшем содержании титана требуется механоактивация реакционных смесей. Послойное горение при этом возможно в механоактивированных смесях, содержащих до 94,68 масс. % Ti, а при еще большем содержании титана (до 97,90 масс. %) синтез идет в режиме теплового взрыва.
3. Во всем исследованном концентрационном интервале синтеза образуется нестехиометрический карбид титана TiC_x в соответствии с равновесной диаграммой титан – углерод. Величина стехиометрического коэффициента X уменьшается вплоть до значения 0,5 при увеличении содержания титана в реакционных смесях.

Литература.

1. Zwicker Ulrich. Titan und Titanlegierungen. 1974. Springer-Verlag, 717 p.
2. Hamedy M.J., Torkamany M.J., Sabbaghzadeh J. Effect of pulsed laser parameters on in-situ TiC synthesis in laser surface treatment. Optics and lasers in engineering. 2011, vol. 49, pp 557-563.
3. ZHANG Ke-min, ZOU Jian-xin, LI Jun, YU Zhi-shui, WANG Hui-ping. Surface modification of TC4 alloy by laser cladding with TiC+Ti powders. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010, vol. 20, pp 2192-2197.
4. Bataev I.A., Bataev A.A., Golkovski M.G., Krivizhenko D.S., Losinskaya A.A., Lenivtseva O.G. Structure of surface layers obtained by atmospheric electron beam cladding of graphite-titanium powder mixture on to titanium surface. Applied Surface Science. 2013, vol. 284, pp 472-481.
5. Weiping Liu, J.N. DuPont. Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by Laser Engineering Net Shaping. Scripta Materialia. 2003, vol. 48, iss. 9, pp 1337-1342.
6. В.Е.Панин, С.И.Белюк, В.Г.Дураков, Г.А.Прибытков, Н.Г.Ремпе. Электронно-лучевая наплавка в вакууме: оборудование, технология, свойства покрытий. Сварочное производство. 2000, № 2, с 34-38.

7. Korosteleva E.N., Pribytkov G.A., Krinitcyn M.G. Structure and properties of powder cathode materials of titanium - titanium carbide system. Innovative technology and economics in mechanical engineering. National Research Tomsk Polytechnic University. Tomsk, 2014. pp. 273-276.
8. А.с. №975068 (СССР). Аввакумов Е.Г., Поткин А.Р., Самарин О.И.. Планетарная мельница. Бюллетень изобретений, 1982. №43.
9. G.A. Pribytkov, M.N. Khramogin, V.G. Durakov, and V.V. Korzhova. Coatings produced by electron beam surfacing of composite materials consisting of titanium carbide and a binder of high-speed R6M5 tool steel. Welding international. Vol. 22, No. 7, July 2008, pp. 465-467.
10. Korchagin M.A., Grigor'eva T.F., Bokhonov B.B., Sharafutdinov M.R., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. Solid-state combustion in mechanically activated shs systems. II. Effect of mechanical activation conditions on process parameters and combustion product composition. Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2003. Т. 39. № 1. pp. 51-58.
11. Kalambaeva S.S., Korosteleva E.N., Pribytkov G.A. Structure of composite powders "TiC – high chromium cast iron binder" produced by SHS method. IEEE conference publications. MEACS Conference Proceedings (International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems), 2014, DOI: 10.1109/MEACS.2014.6986945, Publication Year: 2014 , Page(s): 1 – 4.

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ. СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

*В.А. Клименов***, д.т.н, проф., В.А. Власов***, д.ф.-м.н. проф.,*

В.Ю. Борозна, к.т.н., доцент, А.А. Клопотов****, д.ф.-м.н. проф.*

**Томский государственный архитектурно-строительный университет
634003, г. Томск пл. Соляная, 2, тел. (3822)-65-07-23*

***Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, г. Томск пл. Ленина, 30*

****Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск пл. Ленина, 36*

E-mail: klimenov@tpu.ru, klopotova@tsuab.ru

1. Введение

В настоящее время литературе показано, что измельчение зеренной структуры до субмикро - и нанокристаллических состояний в металлах и сплавах приводит к существенному изменению физико-механических свойств (увеличению предела текучести и предела прочности, улучшение трибо-технических характеристик и др.) [1]. Например, в работах [2,3] на титановых сплавах показано монотонное возрастание микротвердости по мере увеличения дисперсности зеренной структуры. В связи с этим, создание на поверхности металлов и сплавов с субмикро - и нанокристаллическими состояниями позволяет провести создание высоких эксплуатационных свойств на поверхности деталей. Одним из перспективных методов в этом направлении является ультразвуковая поверхностная обработка [4]. Очень перспективными в этом направлении являются работы со сплавами на основе титана.

Цель работы провести структурные исследования влияния ультразвуковой обработки на физико-механические свойства и на микроструктуру титановых сплавов ВТ1-0 и ВТ6.

2. Материалы и методы исследования

Для исследования использовали сплавы на основе титана ВТ 1-0 (α - фаза) ВТ6 ($\alpha + \beta$). Образцы сплавов ВТ 1-0 и ВТ6 выдерживали в течении 1 часа при температурах 680 °С и 750 °С соответственно с последующим охлаждением на воздухе.

Ультразвуковую поверхностную обработку образцов проводили посредством ультразвукового технологического комплекта УЗТК-02. Комплект состоит из ультразвукового генератора УЗГ-02/22 и инструмента в составе: магнитострикционного преобразователя ПМС-063 и индентора. Для этого в резцедержатель станка устанавливали специальный ультразвуковой ударный инструмент (рис. 1). Технические характеристики ультразвукового оборудования: мощность 0,25 кВт; ультразвуковой преобразователь - магнитострикционный; рабочая частота 22 кГц; охлаждение преобразователя - воздушное; расход охлаждающего воздуха 30 м при давлении, не менее 0,3 МПа.