

- Разрядное напряжение на мишени необходимо выбирать в соответствие с процентом асимметричного импульса, для поддержания реверсивного позитивного импульсного напряжения в диапазоне 20-80 В. Предпочтительно использовать более длительное время возврата при относительно низких импульсных частотах (например, 100-200 кГц) для импульсного реактивного распыления, с целью получения подходящих значений импульсной ионной энергии и увеличения ионного потока.

- Поскольку импульсная плазма уже обеспечила относительно высокие значения ионной энергии в плазме, предлагается использовать относительно небольшое смещение подложки (не более -50 В), чтобы избежать чрезмерной ионной бомбардировки.

*\* Публикация подготовлена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по проекту № 941 «Методологические основы разработки и создания функциональных наноструктур поверхностей и покрытий деталей ГТД, инструмента и технологической оснастки» в рамках базовой части государственного задания.*

Литература.

1. Кожина, Т.Д., Непомилуев, В.В., Сергеев, А.Е. Асинхронные дуальные импульсные магнетронно-распылительные системы для синтеза наноструктурированных покрытий [Текст]/Сергеев, А.Е. – Вестник РГАТУ им. П.А. Соловьева №2 (20), 2011. – С. 115-120
2. Курочкин, А. В. Исследование работоспособности многослойного износостойкого покрытия AlSiTiN [Текст] / А. В. Курочкин, М. О. Мезенцев // Справочник. Инженерный журнал. – 2009. – № 4 (145). – С. 62 – 64.
3. Сергеев, А.Е. Механические и трибологические свойства пленок Al-Ti-N [Текст] / Сергеев, А.Е., Ерошков, В.Ю. – Вестник РГАТА им. П.А. Соловьева №1 (19), 2011. – С. 87-91/
4. Курочкин, А. В. Технологические особенности многофункциональных наноструктурированных покрытий для режущего инструмента [Текст] / А. В. Курочкин // Вестник РГАТА имени П. А. Соловьева. – Рыбинск: РГАТА, 2010. – № 3 (18). – С. 166 – 172.
5. Alan Richter. Aluminum-titanium-nitride tool coatings continue to evolve. Cutting tool engineering. – 2003. – Vol.55. – №1.
6. Alan Richter. Recipe for enhancement. Cutting tool engineering. – 2005. – Vol.57. – №1.
7. Jianliang Lina, John J. Moorea 1, Brajendra Mishraa, Malki Pinkasa,d, William D. Sproulb, J.A. Reesc Surface & Coatings Technology 202 (2008) 1418 –1436.

## **КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРОШКИ «КАРБИД ТИТАНА – ТИТАН» ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПОРОШКОВОЙ НАПЛАВКЕ**

*М.Г. Криницын, аспирант*

*Томский политехнический университет*

*634050, г. Томск пр. Ленина, 30, тел. (3822)-60-63-33*

*E-mail: krinmax@gmail.com*

Хорошо известно, что композиционные материалы и покрытия со структурой из дисперсных твердых частиц, заключенных в металлическую матрицу (связку), обладают уникальным сочетанием твердости, прочности, пластичности и износостойкости при абразивном износе и в контактных парах. Характерным примером таких материалов являются инструментальные твердые сплавы, получаемые спеканием порошковых смесей из дисперсных карбидов и металлической связки. Хорошо известно также, что физико-механические и триботехнические свойства композиционных материалов и покрытий помимо свойств дисперсных включений и металлической связки во многом определяются структурой (объемная доля, дисперсность и морфология упрочняющей фазы).

Известно, что титан и его сплавы обладают низкой износостойкостью из-за склонности к схватыванию в контактных парах практически со всеми металлическими материалами [1]. Для повышения износостойкости деталей, подвергающихся интенсивному износу, широко применяются покрытия, наносимые на изнашиваемые поверхности наплавкой или напылением. Для получения «толстых» износостойких покрытий на титан и его сплавы 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. Наибольший интерес в качестве твердой и тугоплавкой упрочняющей фазы в металломатричных композитах на основе титана представляет карбид титана. Для наплавки композиционных покрытий «TiC-Ti» обычно используются механические смеси порошков титана, карбида титана и графита в различных сочетаниях [2-5].

В настоящей работе исследована структура и фазовый состав композиционных порошков, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) в порошковых смесях титан – углерод.

#### Фазовый состав продуктов синтеза

На рис 1 приведены рентгенограммы с порошков, синтезированных в аргоне и на воздухе, а в таблицах 1 и 2 – результаты расшифровки рентгенограмм.

Рентгенофазовый анализ показал, что фактическое содержание титановой связки, рассчитанное по сумме интенсивностей рентгеновских линий, во всех СВС продуктах значительно меньше значений, рассчитанных в предположении образования карбида титана эквиатомного состава (табл.1,2). Линии титана полностью отсутствуют на рентгенограммах порошка с расчетным содержанием связки 20 об %, синтезированного в аргоне (табл. 1). На рентгенограммах порошков, синтезированных на воздухе, линии титана появляются только на рентгенограмме порошка с 60 об% титановой связки (табл. 2). Кроме этого было установлено, что во всех случаях параметр решетки карбида титана значительно меньше, чем известное значение 0,4327 нм для карбида эквиатомного состава [6].

Для композитов, синтезированных в аргоне, наиболее вероятной причиной этого отличия параметра решетки является образование нестехиометрического карбида. Согласно равновесной диаграмме двойной системы титан – углерод [8] карбид титана  $TiC_x$  имеет широкую область гомогенности. Содержание углерода в карбиде при температурах, близких температуре плавления титана на двойной равновесной диаграмме изменяется в интервале значений  $X$  от 1 до 0,5. Так как все исследованные нами реакционные смеси имеют избыток титана, то карбид титана должен иметь нестехиометрический состав в соответствии с равновесной диаграммой. В таблице 1 приведены значения стехиометрического коэффициента  $X$  в формуле  $TiC_x$ , рассчитанные по параметру решетки и известным зависимостям параметра решетки от содержания углерода в карбиде.

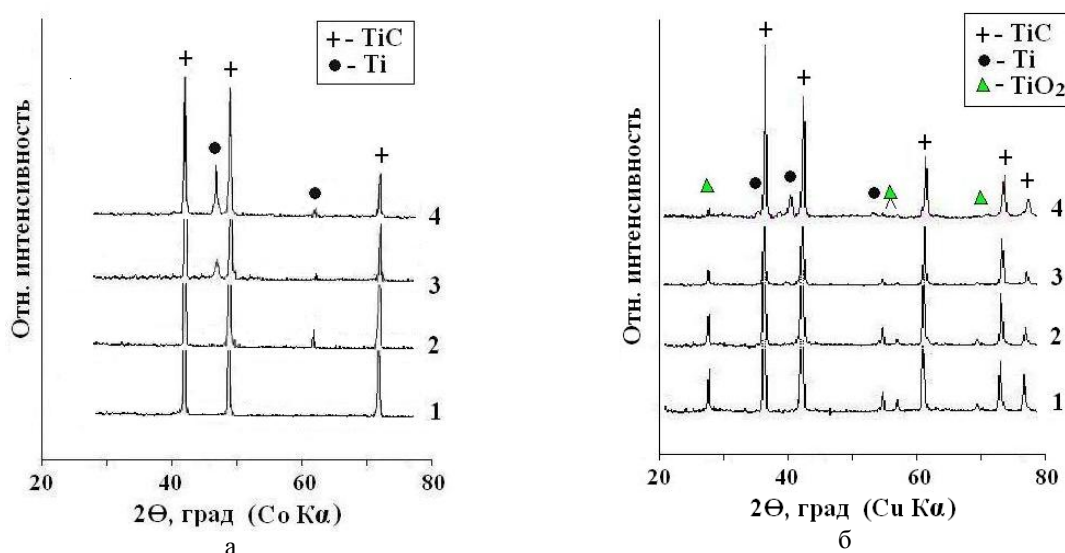


Рис. 1. Рентгенограммы СВС-порошков  $TiC_x + Ti$ , синтезированных в аргоне (а) и на воздухе (б). Расчетное (при  $X=1$ ) содержание титановой связки: 1 - 30об.%, 2 - 40об.% 3 - 50об.%, 4 - 60об.%.

Таблица 1

Содержание фаз в СВС продуктах, синтезированных в аргоне, параметр решетки  $a$  карбида титана  $TiC_x$  и значение стехиометрического коэффициента  $X$ , рассчитанное по параметру решетки

Расчетный фазовый состав СВС порошков	Фактическое содержание фаз, %		$a$ , nm	$X$ [6]	$X$ [7]
	$TiC_x$	Ti			
TiC+30 об% Ti	100	-	0,4320	0.71	0.69
TiC+40 об% Ti	95,5	4,5	0,4310	0.58	0.58
TiC+50 об% Ti	93,5	6,5	0,4302	< 0.53	0.50
TiC+60 об%Ti	75,4	24,6	0,4299	< 0.53	< 0.50

Для композитов, синтезированных в аргоне, наиболее вероятной причиной этого отличия параметра решетки является образование нестехиометрического карбида. Согласно равновесной диаграмме двойной системы титан – углерод [8] карбид титана  $TiC_x$  имеет широкую область гомогенности. Содержание углерода в карбиде при температурах, близких температуре плавления титана на двойной равновесной диаграмме изменяется в интервале значений  $X$  от 1 до 0,5. Так как все исследованные нами реакционные смеси имеют избыток титана, то карбид титана должен иметь нестехиометрический состав в соответствии с равновесной диаграммой. В таблице 1 приведены значения стехиометрического коэффициента  $X$  в формуле  $TiC_x$ , рассчитанные по параметру решетки и известным зависимостям параметра решетки от содержания углерода в карбиде.

Для СВС продуктов, синтезированных на воздухе, можно предполагать другую возможную причину уменьшения параметра решетки карбида: вхождение атомов атмосферных газов (кислород или азот) в решетку карбида с образованием оксикарбида или карбонитрида. Параметр кубической решетки этих сложных соединений значительно меньше параметра решетки эквивалентного карбида титана [9, 10]. Согласно результатам рентгенофазового анализа в продуктах синтеза на воздухе присутствует двуокись титана (табл. 2), что свидетельствует об окислении продуктов синтеза.

Таблица 2

Содержание фаз в СВС продуктах, синтезированных на воздухе, параметр решетки кубической фазы и значение стехиометрических коэффициентов карбида и оксикарбида титана

Расчетный фазовый состав	Содержание фаз, %			$a$ , nm	Стехиометрические коэффициенты		
	TiC	Ti	TiO <sub>2</sub>		$X$ [7]	$TiC_xO_y$ [9]	$TiC_xO_y$ [10]
TiC+30%Ti	91,3	-	8,7	0,4308	0.56	X=0.57 Y=0.42	X=0.73 Y=0.22
TiC+40%Ti	91,3	-	8,7	4.301	< 0.50	X=0.49 Y=0.50	X=0.44 Y=0.50
TiC+50%Ti	95,3	-	4,7	4.292	< 0.50	X=0.48 Y=0.51	X=0.43 Y=0.50
TiC+60%Ti	74,4	23,2	2,4	4.311	0.58	X=0.75 Y=0.24	X=0.33 Y=0.59

Этот факт является дополнительным доводом в пользу образования оксикарбида титана. Однако подтвердить или опровергнуть предположение о замещении вакансий в решетке карбида титана атомами кислорода или азота на основе только дифракционных исследований невозможно по причине совпадения параметров решетки нестехиометрического карбида титана и оксикарбидов (табл. 2).

#### **Морфология и структура продуктов синтеза.**

На рис. 2 представлена морфология композиционных порошков, синтезированных в аргоне из реакционных смесей с различным содержанием титана. Порошковый продукт синтеза, не содержащий титановой связки (рис. 2а), представляет собой сrostки карбидных зерен или отдельные крупные частицы. Структура СВС продуктов, содержащих титановую связку (рис. 2б, 2в, 2г), более дисперсная, причем дисперсность зависит от фактического содержания связки.

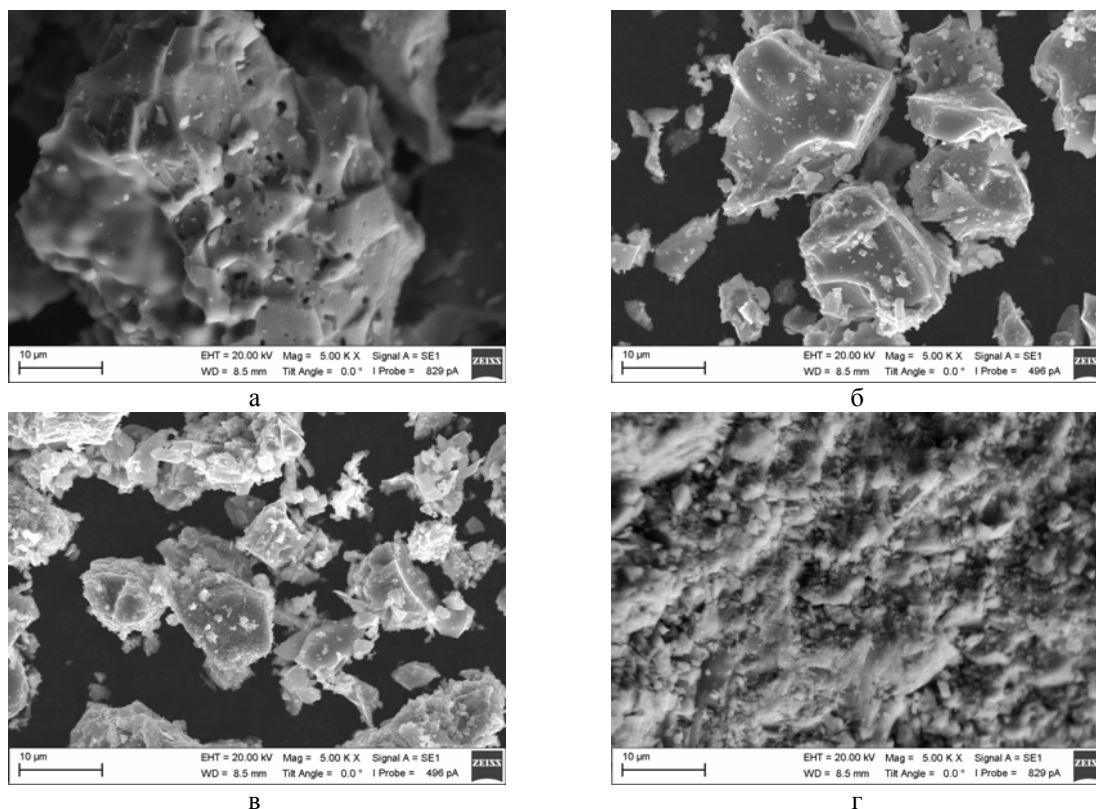


Рис. 2. Морфология СВС продуктов, синтезированных в аргоне, с различным расчетным (фактическим) содержанием титановой связки (об%): а) – 30 (0); б) – 40 (4,5); 50 (6,5); 60 (24,6).

Наблюдается корреляция между дисперсностью карбидной фазы в продуктах синтеза (рис. 2) и термокинетическими характеристиками послыонного горения в реакционных смесях с различным содержанием титана (рис. 3). Чем больше титана в реакционных смесях, тем меньше максимальная температура и скорость движения фронта горения. Подобные зависимости размера карбидных частиц в СВС продуктах от содержания инертной в тепловом отношении металлической связки являются типичными для СВС процессов в реакционных смесях с инертном. В частности, ранее мы обнаружили кратное уменьшение среднего размера частиц карбида титана в СВС композитах «карбид титана – чугунная связка» при увеличении содержания чугунного порошка в реакционных смесях [11].

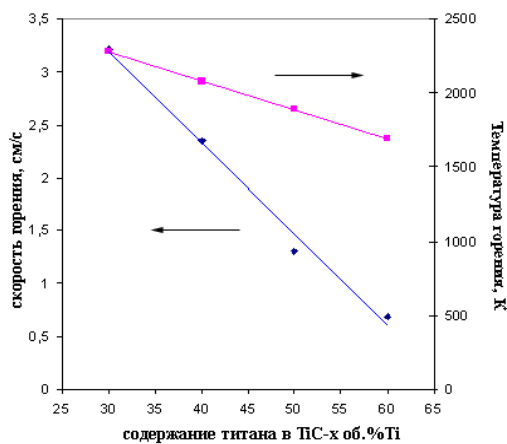


Рис. 3. Зависимость максимальной температуры и скорости горения Ti-C смесей от расчетного содержания Ti связки в TiC+Ti композите (в предположении стехиометричности TiC)

Однако, в исследованном нами концентрационном интервале послыонного горения смесей титан – углерод, содержащих избыток титана, большая часть титана расходуется на образование нестехиометрического титана. Количество оставшегося свободного титана, который служит инертном, слишком мало, чтобы объяснить сильное понижение максимальной температуры горения (рис. 3). По нашему мнению, основной причиной этого понижения является зависимость энтальпии образования карбида титана от содержания в нем углерода. Чем меньше углерода содержит карбид, тем меньше возникает парных связей «титан – углерод», ответственных за тепловыделение.

Для выяснения вопроса о возможной зависимости дисперсности и морфологии

карбидной фазы от скорости охлаждения продуктов синтеза (закалка в воду или медленное охлаждение в реакторе) методом оптической металлографии была исследована структура порошков, залитых в эпоксидную смолу.

Металлографические шлифы удовлетворительного качества удалось получить только на порошках, содержащих титановую связку (рис. 4). Из сравнения изображений на рис. 4 можно сделать вывод о том, что скорость охлаждения после завершения синтеза не влияет на структуру продуктов синтеза. По-видимому, формирование структуры (рост карбидных зародышей и срастание смежных частиц) происходит только в жидкой фазе во фронте реакции и в узкой зоне позади фронта и завершается в момент кристаллизации. Последующие диффузионные процессы в твердой фазе уже не влияют на структуру даже при относительно медленном охлаждении продуктов синтеза.

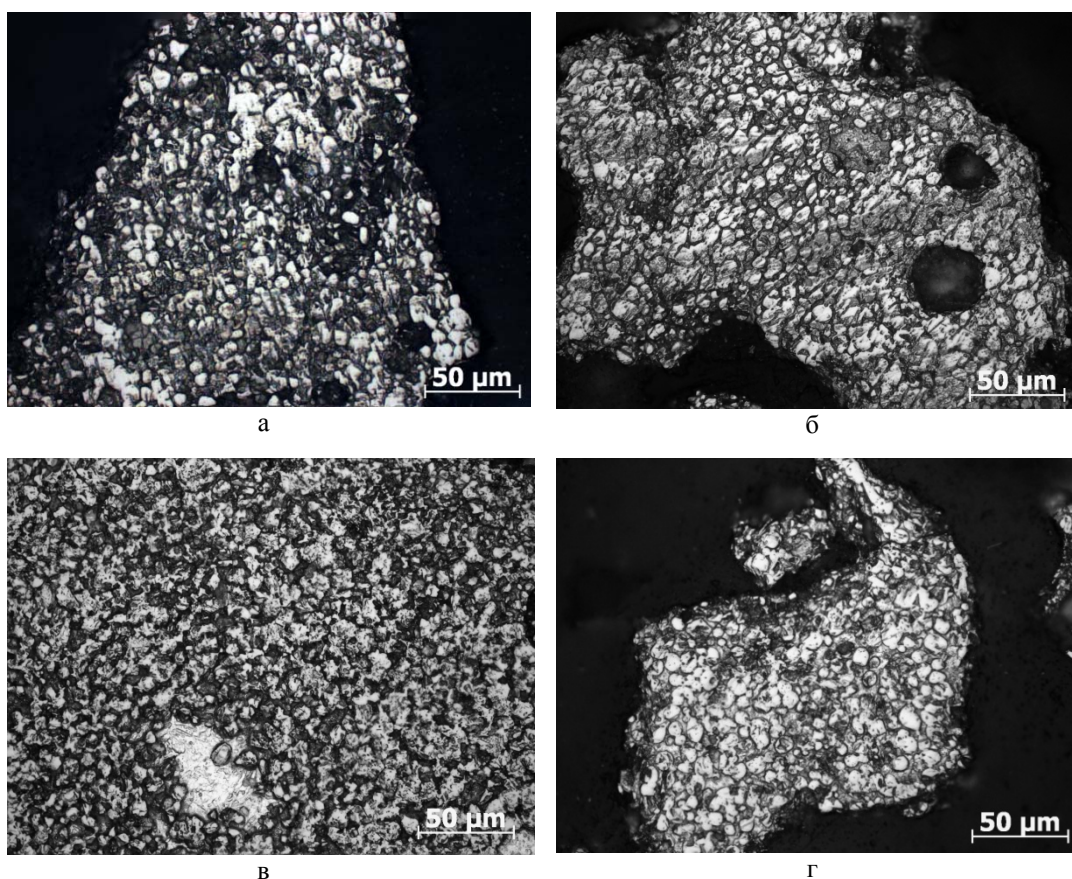


Рис. 4. Структура СВС композиционных порошков TiC+Ti, синтезированных в аргоне (а,в) и на воздухе с закалкой в воду (б,г). Расчетное (фактическое) содержание титановой связки (об. %): (а,б) – 50 (6,5); (в,г).60 (24,6).

#### Литература.

1. Zwicker Ulrich. Titan und Titanlegierungen. 1974. Springer-Verlag, 717 p.
2. Hamedy M.J., Torkamany M.J., SabbaghzadehJ.. 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. ScriptaMaterialia. 2003, vol. 48, iss. 9, pp 1337-1342.

6. Современные инструментальные материалы на основе тугоплавких соединений. Сб. трудов ВНИИТС. – М.:Мет-гия, 1985, 128с.
7. Зуев Л.В., Гусев А.И. Влияние нестехиометрии и упорядочения на период базисной структуры кубического карбида титана. – ФТТ. 1999, т.41, вып.4, стр.1134-1141
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ.в 3 т./ под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996.-том 1. 992 с.
9. В.А.Жиляев, А.П.Штин. Взаимодействие карбонитридов, оксикарбидов и оксинитридов титана с концентрированными минеральными кислотами – Журнал неорганической химии, 2003, т.48, №8, с.1402-1408.
10. Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г., Швейкин Г.П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVA и VA групп. М. Наука. 1981.
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.

### **ПОКРЫТИЯ «ТИТАН – КАРБИД ТИТАНА» ПОЛУЧЕННЫЕ ПОРОШКОВОЙ НАПЛАВКОЙ**

*М.Г. Креницын, аспирант  
Томский политехнический университет  
634050, г. Томск пр. Ленина 30, тел. (3822)-60-63-33  
E-mail: krinmax@gmail.com*

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]. 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.

#### ***Структура и свойства наплавленных покрытий***

Для улучшения наплавляемости к композиционным порошкам с различным содержанием титановой связки добавляли порошок титана в количестве, необходимом для получения порошковых смесей с интегральным содержанием связки 80%. Микроструктура покрытий, наплавленных порошковыми смесями, содержащими композиционные порошки четырех исследованных составов, приведена на рис. 1. Структура покрытий представляет собой светло-серые частицы карбида титана, окруженные титановой связкой. Размер карбидных частиц тем меньше, чем больше титановой связки было в синтезированном порошке.

В покрытиях, наплавленных композиционным порошком с расчетным содержанием связки 30об.% Наблюдается значительная разница в размере карбидных частиц – с одной стороны это крупные (>100 мкм) пористые частицы, с другой стороны мелкие (<20 мкм) частицы в титановой связке. В связи с продолговатой формой многих мелких частиц, можно предположить, что большинство из них – титановые, с характерной для титана игольчатой формой, а зерна, имеющие более округлую форму - это карбидные зерна, отделившиеся от крупных частиц в процессе наплавления покрытия. В покрытиях остальных составов разброс по размеру карбидных частиц не так велик.