

ЗМІЩЕННЯ

НАУКОВА РОБОТА
НА ТЕМУ: «ПОВЕРХНЕВЕ ЗМІЩЕННЯ НА ТИТАНОВИХ СПЛАВАХ
ПРИ НЕСТАЦІОНАРНИХ ТЕМПЕРАТУРНИХ УМОВАХ»

2019/2020

ЗМІСТ

Вступ	3
1 Особливості формування захисних покриттів на титанових сплавах	4
2 Експериментальна частина	7
2.1 Термодинамічний аналіз	
2.2 Методика проведення експериментів	11
3 Результати експериментів	13
4 Властивості багатокomпонентних захисних покриттів, які отримані в умовах теплового самозапалювання	20
Висновки	23
Перелік посилань	24

ВСТУП

Титан та його сплави, володіючи необхідними для високотемпературних конструкційних матеріалів експлуатаційними характеристиками, все більше привертають увагу розробників оборонної техніки у зв'язку з можливістю розширення сфери їх практичного використання. На сьогоднішній день титанові сплави застосовують в ракетно-космічній техніці, зокрема для виготовлення лопаток турбін ГТД і лопаток компресора газоперекачувальних апаратів. Їх високі жароміцні властивості широко використовують в техніці високих температур. Однак разом з високими фізико-механічними властивостями титанові сплави мають низькі показники зносостійкості і жаростійкості (вже при температурах вище 500°C), низьку корозійну стійкість в спеціальних агресивних середовищах та швидке знеміцнення металу з підвищенням температури, що обмежує широке використання таких матеріалів в окислювальних середовищах.

Тому виникає необхідність захисту титанових сплавів від окислення та підвищення показників зносо- і жаростійкості. Враховуючи вищевикладене та передбачуване використання титанових сплавів в умовах впливу високих температур, проблему захисту титанових сплавів, можна вирішити шляхом створення комплексних багатокомпонентних легованих покриттів. Проте усі відомі методи характеризуються ресурсо- та енергоємністю, а також тривалістю процесу. У зв'язку з цим для України є актуальною розробка нових способів хіміко-термічної обробки, що дозволяють регулювати склад і структуру покриттів, забезпечувати необхідні експлуатаційні характеристики, при мінімальному часі їх формування. Такими технологіями і можуть служити способи, що базуються на явищі саморозповсюджувального високотемпературного синтезу (СВС).

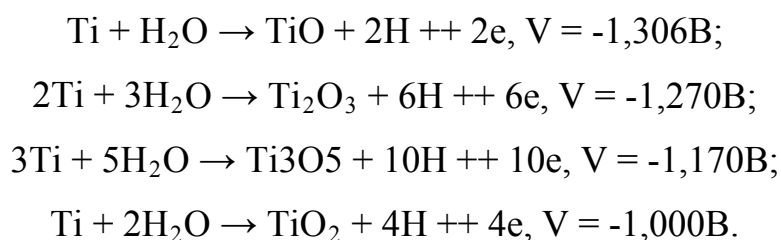
1 ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ТИТАНОВИХ СПЛАВАХ

Титан відноситься до хімічних елементів IVA групи Періодичної системи елементів, перебуваючи поряд з цирконієм, гафнієм і торієм. Він має атомний номер 22, атомну масу 47,9 і відноситься до перехідних металів з недобудованою d-оболонкою. Електронна структура вільного атома титану $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$. Температура плавлення титану дорівнює 1668 ± 5 °С, температура кипіння 3260 ± 5 °С, коефіцієнт лінійного розширення при 24 °С дорівнює $8,15 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, щільність 4500 кг / м³ [1-3].

При температурі $885,2 \pm 0,5$ °С в титані відбувається поліморфне перетворення: α -титан з гексагональної плотноупакованої (ГПУ) кристалічної решіткою переходить в β -титан з об'ємно-центрованою (ОЦК) кристалічною решіткою. Низькотемпературна модифікація титану має наступні параметри ГПУ решітки: $a = 0,29503 \pm 0,00004$ нм, $c = 0,46831 \pm 0,00004$ нм. Слід зазначити, що відношення параметрів ГПУ решітки α -тітана c/a становить 1,587, що нижче аналогічної відносини для ідеальної ГПУ решітки, рівного 1,633. Цим фактом пояснюється більш висока пластичність α -тітана в порівнянні з пластичністю магнію, цинку, кадмію, у яких це співвідношення більше 1,633. Для β -тітану період ОЦК решітки при температурі 900 °С становить $0,33065 \pm 0,00004$ нм [1,3,4].

В електрохімічному ряді напруг титан займає положення між берилієм і магнієм. Нормальний потенціал реакції $Ti \rightarrow Ti_2 + 2e$, віднесений до нормального водневого електроду, дорівнює -1,75 В. Виходячи з негативних значень термодинамічних потенціалів іонізації атомів слід, що титан термодинамічно нестабільний, а отже, повинен мати низьку корозійну стійкість. Однак Ti є корозійностійким елементом, що пояснюється утворенням на його поверхні пасивної щільної плівки. Тип плівки і її пасивність залежать від середовища. Найбільше значення в утворенні захисної плівки мають оксиди

титана. Залежно від температури, значний РН, концентрації і перемішування розчину утворюються оксиди з різними кристалічними ґратами, маючі різні електрохімічні потенціали, а отже, і різну пасівіруємость. Найбільш стійким є діоксид титану TiO_2 , менш стійки Ti_3O_5 , Ti_2O_3 і TiO . Утворення цих оксидів відбувається за такими реакціями [1,4]:



Захисна плівка може складатися з декількох оксидів, включаючи гідриди, при цьому на поверхні металу знаходяться більш стійкі оксиди, а ближче до поверхні захисної плівки - менш стійкі. Крім того, титан володіє унікальною здатністю самоорганізації порушеною сплошності захисної плівки.

Таким чином, титан володіє комплексом властивостей, які дозволяють ефективно використовувати його в якості конструкційного матеріалу, що працює в хімічно активних середовищах.

Висока корозійна стійкість, ерозійно-кавітаційна стійкість, питома міцність, нехладноламкість і ряд інших унікальних фізико-механічних властивостей, сприяють широкому застосуванню титанових сплавів в сучасній техніці. Сьогодні використання титанових сплавів як конструкційних матеріалів в авіакосмічній, суднобудівній, хімічній та інших галузях промисловості можна вважати традиційним.

До сих пір не знайдено матеріалу в парі з незміцненим титаном. Ряд проведених досліджень [5,6] показали, що титан і його сплави при роботі з іншими металами або переносяться (налипають) на поверхні більш твердого металу, після чого тертя протікає як в парі титан-титан, або на поверхню титану відбувається перенесення більш м'якого металу і тертя протікає як в однойменній парі з м'якого металу.

Існуючі сплави на основі титану багато в чому задовольняють широкому спектру вимог, що пред'являються до сучасних конструкційних матеріалів. Велика розмаїтість титанових сплавів обумовлено, перш за все, необхідністю відповідності матеріалу конкретних умов експлуатації.

Існуючі сплави на основі титану багато в чому задовольняють широкому спектру вимог, що пред'являються до сучасних конструкційних матеріалів. Велика розмаїтість титанових сплавів обумовлено, перш за все, необхідністю відповідності матеріалу конкретних умов експлуатації.

Згідно з даними [1-3], основна класифікація титанових сплавів здійснюється по структурному принципом, згідно з яким вони діляться на три основних типи α , $(\alpha + \beta)$, β - сплави.

До α -сплавів відносяться сплави з кількістю α -твердого розчину до 95%. До числа даних сплавів відноситься і технічний титан [7]. Для підвищення механічних і службових характеристик до складу цих сплавів вводять легіруючі елементи, що підвищують температуру поліморфного перетворення, розширюючи область існування α -твердого розчину (α -фази) і звані α -стабілізаторами (алюміній, азот, кисень, олово, індій і галій), а також елементи які не впливають істотно на точку поліморфного перетворення - нейтральні зміцнювачі (цирконій, гафній і торій). Основою α -сплавів є α -фаза з ГПУ ґратами, яка дає можливість отримати жаропрочність на 20 ... 50% і модуль пружності на 10 ... 20% більше, в порівнянні зі сплавами на основі β -фази [7, 8]. Сплави даного класу термічно стабільні, що не потребують додаткової термічної обробки після зварювання, для них характерна висока опірність газової корозії при незначному вмісті легіруючих елементів [7,9-10].

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Дослідження проводилися у лабораторних умовах на лабораторно-промисловій установці, яка складається із наступних функціональних систем: реакційного обладнання, системи контролю та регулювання технологічними параметрами, системи утилізації газів.

У якості досліджуваних матеріалів були обрані титанові сплави марок ВТ1-0, ВТ20 та ВТ3-1, структури, що істотно різняться по коефіцієнту β -стабілізації сплаву (K_{β} -стаб).

Для складання СВС сумішей використовувались порошкові суміші дисперсністю 100 – 250 мкм таких матеріалів: Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Al, Si, Ti, Cu, NaF, NH_4Cl , K_3SiF_6 , Na_3AlF_6 , NaSiF_6 , AlF_3 , NH_4F .

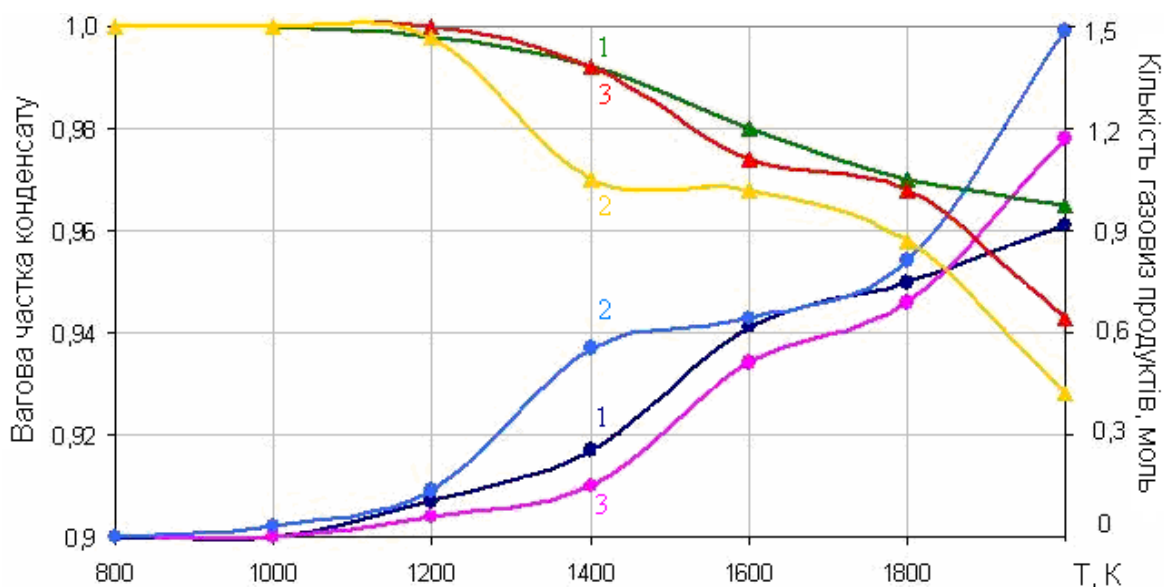
2.1. Термодинамічний аналіз

Досліджено залежності впливу складу порошкових СВС-сумішей на теплові характеристики процесу. Встановлено, що зі збільшенням хромистої складової відбувається збільшення максимальної температури і зниження температури samozapalювання. Оптимальний вміст ХС становить 20-22%, при цьому температура процесу становить 1050°C .

На підставі термодинамічного аналізу реакцій СВС-процесу було отримано залежності рівноважного складу продуктів від температур в режимі теплового samozapalювання. Із приведених розрахунків встановлено, що в інтервалі температур 800-1200 К частина конденсованої фази зменшується, що пов'язано з розкладенням носія AlF_3 . Водночас, відбувається його розпад, що підтверджується появою в системі продуктів розкладення та збільшення молів газу. В результаті горіння порошкових СВС-сумішей з газотранспортним агентом (ГТА) утворюються газові фази, в яких є сполуки з F. Із підвищенням температури збільшується кількість фторидів, що підтверджує можливість

перенесення легуючих елементів для формування захисних шарів. Передбачувана кінетична схема хімічних перетворень має 6 реакцій: теплового samozапалювання, розпаду газотранспортних носіїв, відновлення, хімічні транспортні реакції, реакції обміну з підкладкою та реакція з'єднання. При проведенні хімічних – транспортних реакцій утворюються сполуки: SiF_3 , AlF , CrF_2 , CrF_3 , SiF_2 , SiF_4 , CrF_4 та інші [11-13].

Дослідження сумарної залежності зміни частки конденсованих фаз і молярного змісту газофазних продуктів від температури при різному вмісті газотранспортного носія (рис. 1) показало, що до 1200 К і понад 1600 К частки як конденсованих, так і газових фаз слабо залежать від вмісту в суміші носія. В температурній області 1200-1600 К найбільший вихід газофазних продуктів спостерігається при використанні носія в кількості 2%. Водночас з цим спостерігається найменший вихід конденсованих фаз. Для суміші зі вмістом носія 1 і 3% мас. ці продукти виділяються приблизно в рівній кількості.



1 - 24%XC + 10%Si + 65%Al₂O₃ + 1%AlF₃;

2 - 22%XC + 11%Si + 65%Al₂O₃ + 2%AlF₃;

3 - 23%XC + 9%Si + 65%Al₂O₃ + 3%AlF₃

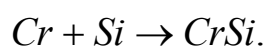
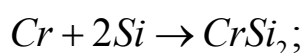
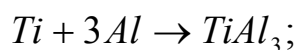
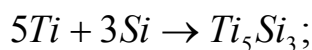
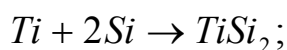
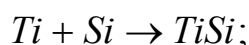
Рисунок 1 – Зміна частки конденсованої фази та кількості молей газової фази від температури

В результаті розрахунку параметрів теплового самоzapалювання можна визначити критичну температуру запалювання в циліндричних тілах різних розмірів для сумішей з різним тепловим ефектом реакції. Встановлено, що чим більше екзотермічна суміш та чим більше розмір реактора, тим меншу величину має критична температура запалювання.

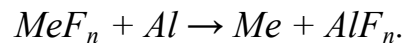
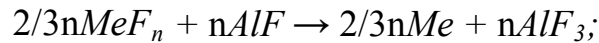
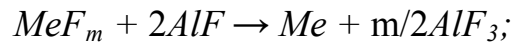
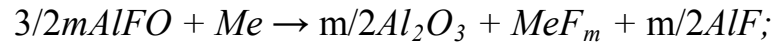
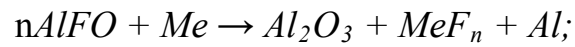
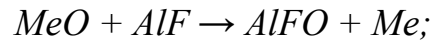
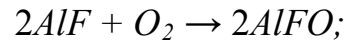
Доведено, що в умовах зовнішнього прогріву величина температури запалювання залежить не тільки від розміру реактору та енергоємності легуючої суміші, але і від темпу зовнішнього нагріву. Проведені експерименти показали, що найкращу якість (рівномірність по товщині, суцільність, твердість) мають покриття, які отримані в діапазоні темпу нагріву від 10 до 20° С/хв., що є наслідком проведення процесу в тій області самоzapалювання, де система має мінімальні температурні градієнти по радіусу і висоті реактору.

Термодинамічний аналіз розглянутих екзотермічних систем дозволяє зробити висновок про можливість зміцнення титанових сплавів в області температур не перевищують температури поліморфного перетворення. Проведений термодинамічний аналіз дозволяє також запропонувати кінетичну схему хімічних перетворень, що протікають в досліджуваній реакційній системі:

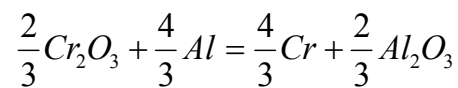
1) Реакції теплового самоzapалювання:



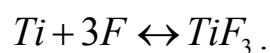
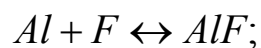
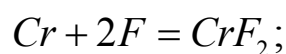
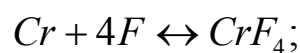
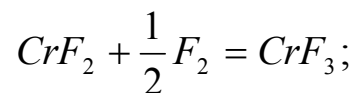
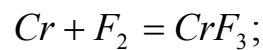
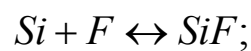
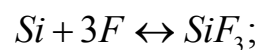
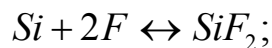
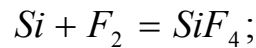
2) Реакції розпаду газотранспортного носія:



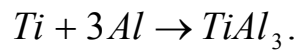
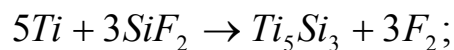
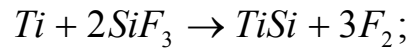
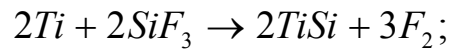
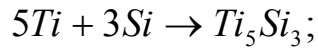
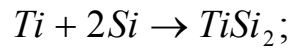
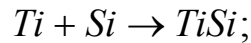
3) Реакція відновлення:



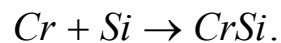
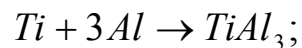
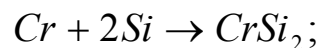
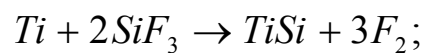
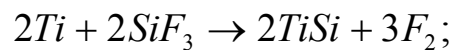
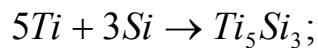
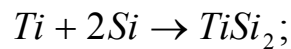
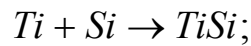
4) Хімічні транспортні реакції (диспропорціонування, терморозпад):



5) Реакції обміну з підкладкою:



6) Реакції з'єднання:



2.2. Методика проведення експериментів

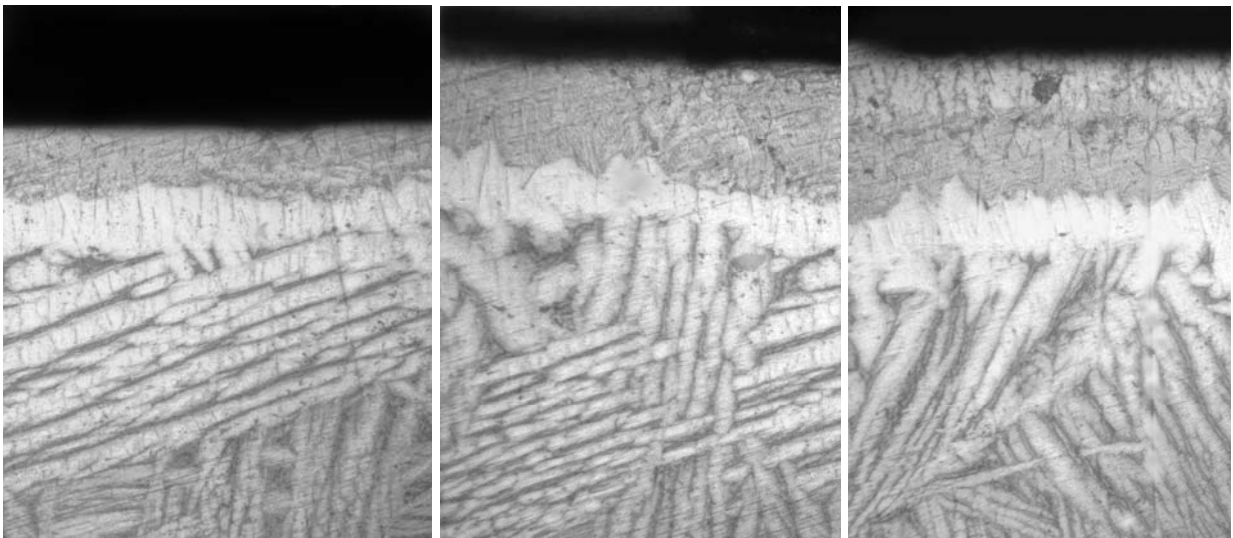
Товщини шарів визначали на поперечних шліфах на металографічному мікроскопі «Neophot – 2». Мікрорентгеноспектральний аналіз здійснювали на рентгенівському мікроаналізаторі SUPRA 40PDS за допомогою програми

ІНКА-350 в різних точках і за спектрами на поперечних шліфах, встановлених у спеціальні оправки. Мікротвердість покриттів визначали на приладі ПМТ-3 (ГОСТ 23.208-79) при навантаженні на індентор 1 Н. Для дослідження фазового складу покриттів, використовували рентгенівські установки «ДРОН-3» і «ДРОН-1» в мідному монохроматичному випромінюванні із застосуванням нікелевого фільтру, що працюють спільно з обчислювальним комплексом за програмою «АРФА». Рентгенографіювання проводили в автоматичному режимі запису дифракційних ліній на діаграмній стрічці зі швидкістю переміщення лічильника 1 град/хв. в діапазоні кутів $2\theta = 15-163^\circ$. Випробування на зносостійкість здійснювали на циліндричних зразках діаметром $10,0 \pm 0,2$ мм і висотою $20,0 \pm 0,5$ мм (ГОСТ 23.211-80) на машині тертя МТ-5, проводили при зворотно-поступальному русі контр тіла, щодо рухливо закріпленого титанового зразка, до якого прикладається навантаження; на машині тертя СМТ-1, що здійснювалося за схемою "диск-диск" з мастилом И-20А, в умовах тертя ковзання і тертя кочення. Випробування на корозійну стійкість здійснювали на циліндричних зразках діаметром $10,0 \pm 0,2$ мм і висотою $20,0 \pm 0,5$ мм (ГОСТ 28052-97) в концентрованій соляній кислоті, 80%-ної сірчаної і в середовищі 3%-й щавлевої кислоти. Випробування на жаростійкість здійснювали на циліндрових зразках діаметром $10,0 \pm 0,2$ мм і заввишки $20,0 \pm 0,5$ мм (ГОСТ 6130-71) на повітрі в інтервалі температур 800-1000°C з подальшим зважуванням на аналітичних вагах.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

Дослідження кінетики процесів силіціювання титанових сплавів показало, що вона підпорядковується параболічній часовій залежності, а температура має експоненціальний характер. Це свідчить про те, що визначальними ланками процесу є дифузія атомів кремнію через шар відповідних хімічних сполук.

Мікроструктури силіційованих покриттів приведені на рисунку 2. Покриття, отримані в умовах СВС, складаються з плівки продукту (як результат газофазного осадження), що наноситься, і дифузійної зони. Вони характеризуються рівномірністю по товщині і високою міцністю зчеплення з підкладкою.



a

б

в

a – 900° С та часу витримки 90 хв.,

б – 950° С та часу витримки 90 хв.,

в – 1000° С та часу витримки 90 хв.

Рисунок 2 – Мікроструктури силіційованих покриттів на титановому сплаві VT1-0, $\times 200$

Металографія і фазовий рентгеноструктурний аналізи показали, що в процесі силіціювання на поверхні покриття формується зона, яка складається з дисиліциду титану (TiSi_2). В покриттях на α -сплаві ВТ20 при насиченні при температурах, що не перевищують температуру поліморфного перетворення, під зоною дисиліциду формується зона силіциду титану TiSi , а за нею зона твердих розчинів.

У випадку силіціювання при температурах вище температур поліморфного перетворення під зоною дисиліциду титану формується зона нижчого силіциду Ti_5Si_3 . При силіціюванні ($\alpha+\beta$)-сплаву ВТ3-1 незалежно від температури процесу під зоною TiSi_2 формується зона Ti_5Si_3 .

Для збільшення насичуючої можливості порошкових середовищ на основі кремнію в процесі насичення на поверхні насичуючих зразків для формування в суміші рідкометалевої фази, що активізує процес дифузійного силіціювання, в суміш вводили мідь. Товщина дифузійних силіцидних шарів, що утворилися, задається вмістом міді в суміші, товщина зростає по мірі збільшення її вмістом.

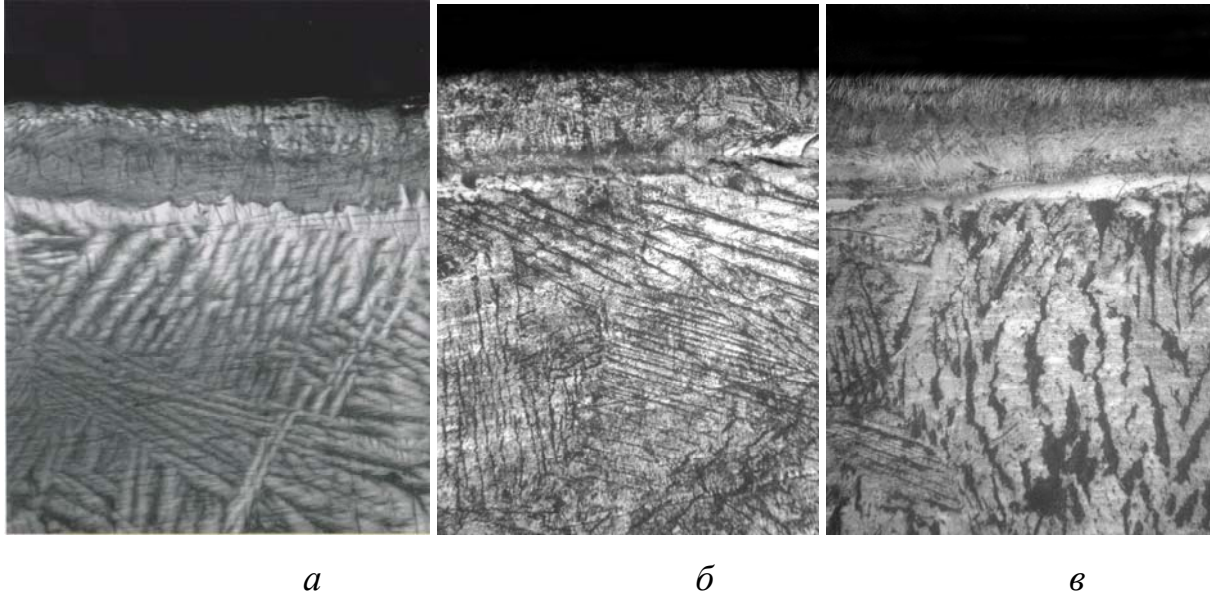
На процес силіціювання в суміші, що містить порошки кремнію та міді, суттєво впливає склад насичуючого титанового сплаву. Легуючі елементи, які присутні в сплавах, впливають на збільшення швидкості процесів формування шарів. Більш суттєве значення, в цьому випадку, має дія ванадію, котрий є основним легуючим елементом сплаву ВТ20.

Прискорення зростання шару починається при вмісті міді в суміші більше 4% (за масою) при темпі нагріву 15°C/хв . Зі збільшенням її вмісту товщина дифузійних силіцидних шарів зростає. За характером впливу на товщину силіцидних шарів, мідь як і температурний фактор, впливає на енергію активації процесів дифузійного силіціювання, яка зменшується зі збільшенням кількості міді в суміші.

Однак при вмісті міді більше 10% значно погіршувалася якість поверхні насичуючого сплаву через утворення важковидальємих наліпів. Так при вмісті міді в суміші, що дорівнює 12% (по масі), на зразках зі сплаву ВТ1-0 (завдяки

інтенсифікації процесів насичення) відбувалося збільшення їх товщини в 2 рази, але якість поверхні була дуже поганою.

Мікроструктури дифузійних силіційованих шарів, отриманих при насиченні в порошках кремнію та міді, приведені на рисунку 3.



a – титановий сплав ВТ1-0, *б* – титановий сплав ВТ20, *в* – титановий сплав ВТ3-1

Рисунок 3 – Мікроструктури силіційованих покриттів легованих міддю при температурі насичення 950° С та часу витримки 90 хв., ×200

Дослідження фазового складу покриттів методами рентгеноструктурного аналізу показало, що основною фазою дифузійних шарів є дисиліцид титану $TiSi_2$.

Зміна концентрації і розподіл компонентів покриттів показало, що дифузійні процеси на титані менш розвинені, чим в інших матеріалах, тому глибина проникнення металопокриття не перевищує 100 мкм. Це, у свою чергу, приводить до формування щільнішого поверхневого шару. Концентрація алюмінію на поверхні підложки змінюється від 6%, а хрому від 10% до 2% залежно від температури і часу витримки. Встановлено, що кремній досить добре дифундує вглиб титану. Концентрація кремнію на поверхні підложки змінюється від 25% до 5%. Час насичення практично не вплинув якісні

показники дифузії. Після 50 мкм відбувається зрівняння концентрацій кремнію та складає 5-10 %.

В результаті досліджень дифузійних покриттів встановлено присутність в покриттях поряд з титаном, хромом, алюмінієм і кремнієм- міді. Її вміст був максимальним при силіціюванні при температурі насичення 1100° С - 20%. До 10 мкм відбувається високе насичення поверхневого шару (до 15%), що обумовлено прискореними поверхневими реакціями у зв'язку з градієнтом температури і перегріву в поверхневому шарі. Тому, подальша дифузія протікає практично за рахунок градієнта концентрації, під впливом температури з низькими швидкостями. За товщиною шару мідь розподілена нерівномірно, в основному вона спостерігалася на поверхні шару, в зоні розділу між дисиліцидом $TiSi_2$ і нижчим силіцидом $TiSi$ і в перехідній зоні від силіцидів до основи. Методами рентгеноструктурного аналізу встановити фазовий склад цієї зони не вдалося, за нашим припущенням мідь знаходиться в складі потрійних сполук системи Ti-Si-Cu, найімовірніше у вигляді з'єднання $TiSi_{1,9}Cu_{0,1}$, існування якого підтверджується аналізом діаграм стану потрійної системи Ti-Si-Cu. З підвищенням температури насичення кількість міді в дифузійному шарі збільшується з одночасним її перерозподілом по товщині, що призводить до підвищення її вмісту на поверхні шару та в зоні розділу дисиліциду і нижчого силіциду, та до зменшення її кількості в перехідній зоні, де вона знаходиться у вигляді твердого розчину в α -Ti. Встановлено, що більш високі параметри СВС-процесу призводять до посилення даних закономірностей.

Встановлено, що при силіціюванні на різних марках титанового сплаву характерні різні показники мікротвердості покриття. Найбільш високі показники мікротвердості (до 12 ГПа) характерні для силіціювання покриттів на сплаві VT1-0, а найменші на сплаві VT3-1. Це можна пояснити тим, що основним легуючим елементом даних титанових сплавів є алюміній (до 6%), який надає пластифікаційну дію на зміцнені зони.

За результатами металографічного, рентгеноструктурного та мікрорентгеноспектрального аналізів була розроблена модель отримання

захисних покриттів на титанових сплавах в умовах теплового самозапалювання (рисунок 4).

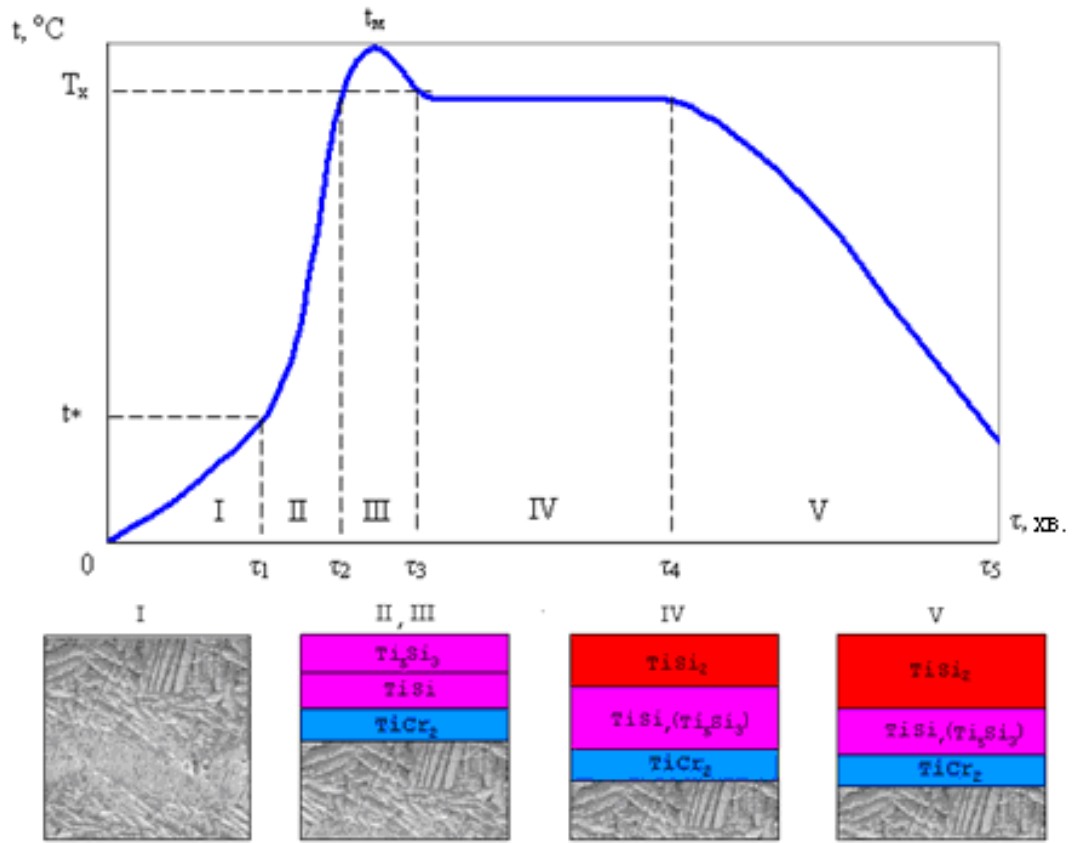


Рисунок 4 – Модель отримання захисних покриттів на титанових сплавах в умовах теплового самозапалювання

Процес формування захисних покриттів в режимі теплового самозапалювання умовно можна розділити на п'ять стадій.

На початковій стадії (стадія I) відбувається інертне прогрівання суміші, захисний шар не формується. На стадії II – стадії теплового самозапалювання, відбувається підйом температури самозапалювання зі швидкістю $200\text{-}400^\circ\text{C}/\text{c}$ до максимального значення. На III стадії – стадії прогрівання виробів ($\tau_2 - \tau_3$), відбувається падіння температури до T_x за рахунок прийому тепла, що виділилося, виробами. Використання кремнію, як постачальник дифундуючого елементу – спостерігається формування силіційованого шару, також формується діхромідна фаза, відбувається зростання силіційованого шару. На IV стадії – стадії ізотермічної витримки ($\tau_3 - \tau_4$), відбувається формування

постійного дифузійного потоку активних атомів кремнію, що утворюються. Зростання шару описується параболічним законом. На V стадії – стадії охолодження ($\tau_4 - \tau_5$), відбувається формування дифузійного шару з меншою інтенсивністю за рахунок зменшення коефіцієнта дифузії кремнію внаслідок падіння температури.

Для оптимізації СВС-сумішей в роботі було реалізовано модель по композиційному несиметричному плану другого порядку з взаємним впливом факторів. За функцію відгуку обрані: зносостійкість (Δm) і жаростійкість (ΔG).

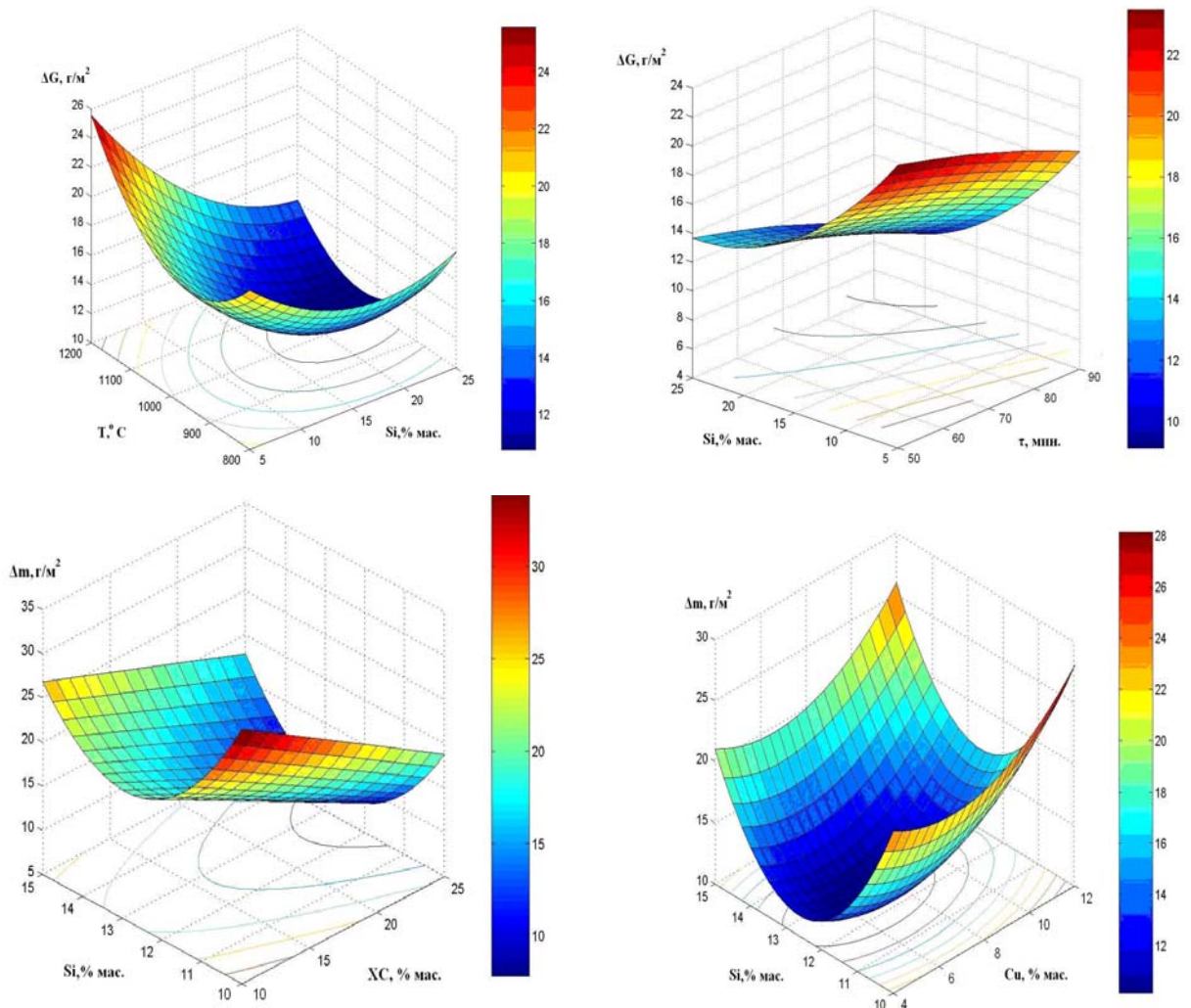


Рисунок 5 – Поверхні відгуку зносостійкості та жаростійкості покриття, отриманого в умовах теплового самоzapалювання

З аналізу рисунку 5 можна побачити, що найбільш сильно показники зносостійкості та жаростійкості покриття залежать від температури витримки та вмісту хромистої складової.

Після обробки експериментальних даних за допомогою регресійного аналізу були отримані наступні рівняння:

$$\Delta G = 144,49 - 0,296T + 0,08\tau - 0,064Si + 0,0001T^2 - 0,00096\tau^2 + 0,255Si^2 - 0,001T \cdot Si; \quad (1)$$

$$\Delta m = 333,74 - 2,7XC - 44,2Si + 1,22Cu + 1,68Si^2 - 0,03Cu^2 + 0,08XC \cdot Si + 0,015XC \cdot Cu. \quad (2)$$

Оптимальним є вміст кремнію 15-20% мас. (ΔG) та 12-13% (Δm), хромової складової 20-22% мас., при цьому реалізується режим виродженого теплового вибуху і температура досягає максимального значення. Оптимальним є вміст міді 6-8% мас. Оптимальним режимом протікання процесу samozapalювання є режим при температурі витримки – 950-1050° С, часі витримки – 90 хв, максимальній температурі розігрівання 1200° С.

4 ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ, ЯКІ ОТРИМАНІ В УМОВАХ ТЕПЛООВОГО САМОЗАПАЛЮВАННЯ

Термодинамічний розрахунок реакції окислення $TiSi_2$ показує, що при високотемпературному окисленні переважним буде утворення на поверхні покриттів діоксидів титану та кремнію, але не виключено утворення інших оксидів титану і нітридів кремнію. Зміна вільної енергії Гіббса ΔG_T° показує, що в процесі взаємодії дисиліцида титану з азотом можливе утворення в зоні реакції нітриду кремнію Si_3N_4 . Тип кристалічної модифікації вказаних діоксидів буде визначатися температурою випробування.

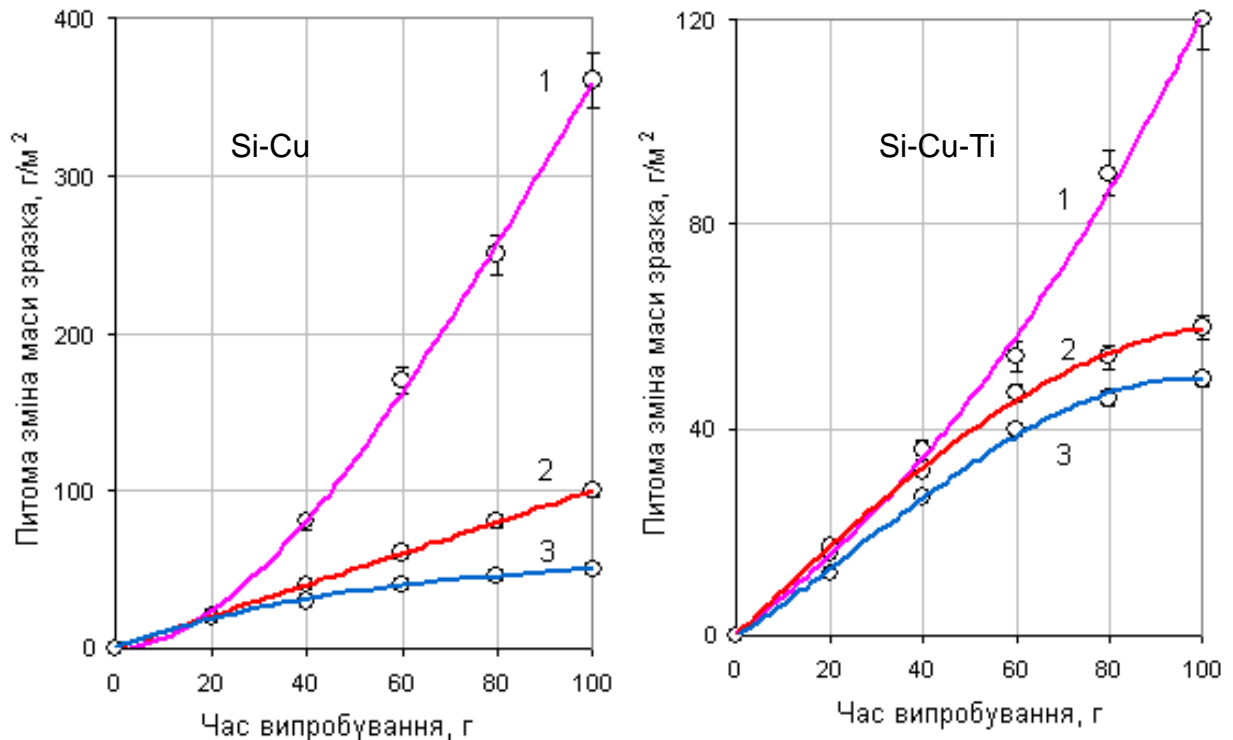
Випробування на жаростійкість проводили в електричній печі при температурі 800, 900 и 1000° С.

Результати випробувань при 1000° С зразків, силіційованих в суміші в режимі теплового samozapalювання і в тій же суміші тільки з прискореним темпом нагріву, а також зразків насичених в ізотермічних умовах, показали, що на початковій стадії окислення процес описується параболічним законом. Тривалість стадії параболічного окислення залежить від режиму обробки і становить для теплового samozapalювання 50 і 100 годин, при ізотермічних умовах 20 годин. На другій стадії спостерігається різке зростання швидкостей окислення, особливо для зразків насичених в ізотермічних умовах (рис. 6).

Результати дослідження жаростійкості захисних покриттів показали, що найбільшою стійкістю до високотемпературного окислювання після 100-годинної витримки при 900° С, характеризується силіцидні покриття, оброблені в режимі теплового samozapalювання при прискореному темпі нагрівання суміші, легованої хромом, алюмінієм і міддю. Питома зміна маси зразка склала 18 г/м², в порівнянні з 50 г/м², для покриттів, отриманих в ізотермічних умовах.

Результати дослідження зносостійкості захисних покриттів показали, що залежно від часу випробування і тиску величина питомої зміни маси зразка

змінюється від 15 до 45 г/м² для зміцненого титанового сплаву і від 15 до 120 г/м² для зміцненого в ізотермічних умовах. Це в 2-3 рази перевищує зносостійкість оброблених зразків.



1- покриття отримані в ізотермічних умовах; 2- покриття отримані в режимі теплового самоzapалювання з темпом нагріву 5° С/хв.; 3-темп нагріву 15° С/хв.

Рисунок 6 – Дослідження жаростійкості титанових сплавів з захисними покриттями

Обробка титанових сплавів в режимі теплового самоzapалювання сприяє утворенню в зміцненому шарі залишкових напруг стиснення. Встановлено, що зі збільшенням температури обробки залишкові напруги зростають (при T = 900° С - σ = 140 МПа, при T = 1000° С - σ = 160 МПа), а зі збільшенням товщини шару рівень залишкових напружень знижується в 1,5 рази.

Встановлено, що розроблені покриття на титанових сплавах, особливо силіційовані покриття, леговані міддю, володіють досить високими захисними властивостями від корозійного впливу соляної та сірчаної кислот, у порівнянні із захисними властивостями силіцидних покриттів, отриманих насиченням в ізотермічних умовах. Доведено, що силіціювання титанових сплавів при

температурі 1050°C протягом 60 хвилин дозволило значно підвищити їх корозійну стійкість. Стійкість силіційованих зразків залежить від марки титанового сплаву. Найменші втрати спостерігалися на зразках технічно чистого титану, у якого втрати маси становили тільки 20 г/м^2 в порівнянні з 700 г/м^2 у незахищеного сплаву, для сплаву ВТ20 втрати становили 45 г/м^2 , а для сплаву ВТ3-1 - 110 г/м^2 .

ВИСНОВКИ

Результати аналізу виконаних раніше досліджень показують, що отримання захисних покриттів на титанових сплавах є одним з актуальних питань матеріалознавства. Додаткове легування цих покриттів дозволяє підвищити їх службові властивості. Головним недоліком покриттів, отриманих в ізотермічних умовах, є тривалість і енергоємність проведення процесу ХТО. Це робить актуальним і економічно доцільним отримання багатокомпонентних захисних покриттів в умовах високотемпературного синтезу.

В результаті проведених теоретичних і експериментальних досліджень:

1) Визначено закономірності впливу легуючих елементів багатокомпонентних захисних покриттів титанових сплавів на структуру і властивості захисних шарів, отриманих в умовах СВС. Доведено, що оптимальне сполучення фізико-механічних і функціональних властивостей забезпечує вміст в суміші: 20-25% хромистої складової, 6-10% міді, 15% кремнію, 6-8% титану, 50-60% Al_2O_3 , 1-3% газотранспортного агенту.

2) Проаналізовано залежності впливу складу порошкових СВС-сумішей на теплові характеристики процесу. Визначено оптимальний режим процесу теплового самозапалювання для отримання максимальної зносостійкості і жаростійкості: температура витримки - 1050°C, час витримки - 90 хв.

3) Запропоновано спосіб інтенсифікації силіціювання шляхом введення в насичуючу суміш легкоплавких елементів або евтектичних композицій. Встановлено, що додаткове легування силіційованих покриттів міддю, в кількості 6-10%, в умовах СВС, дозволяє в 1,7-2,3 рази підвищити жаростійкість в порівнянні з покриттями, отриманими в ізотермічних умовах, які підвищують експлуатаційні властивості.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Цвикер У. Титан и его сплавы. Москва : Металлургия, 1979. 510 с.
2. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедения и термическая обработка цветных металлов и сплавов : учебник для вузов. 3-е изд. Москва : МИСиС, 1999. 480 с.
3. Титановые сплавы. Metallographia титановых сплавов / Е.А. Борисова, Г.А. Бочвар, М.Я. Брун и др. Москва : Металлургия, 1980. 464 с.
4. Легкие цветные металлы и сплавы : справочник / Л.Н. Дорохина, З.А. Таужнянская, Л.Ф. Никерова, Г.Н. Кручер. Москва : ЦГШИцветмет. Т.2, 1999. 368 с.
5. Аношкин Н.Ф. Титан в условиях конверсии. Металловедение и обработка титановых и жаропрочных сплавов. Сб. тр., ВИЛС. Москва : Металлургия. 1991. С. 6-16.
6. Ишунькина А.Н., Лебедева Е.С., Родионов В.Л. Состояние и перспективы производства в ВИЛСе полуфабрикатов высокопрочных титановых сплавов для авиации, химии и энергетики. *Технология легких сплавов*. 997. №2. С. 7-11.
7. Титановые сплавы в машиностроении / Б.Б. Чечулин, С.С. Ушков, И.Н. Разуваева, В.Н. Гольдфайн; Под. ред. Г.И. Капырина. Ленинград: Машиностроение, 1977. 248 с.
8. Глазунов С.Г., Моисеев В.Н. Титановые сплавы. Конструкционные титановые сплавы. Москва : Металлургия, 1974. 366 с.
9. Климов В.Т., Садков В.В. Титановые сплавы в конструкциях пассажирских самолетов. *Титан*. 1998. №1(10). С. 10-14.
10. Ананьев СВ., Кочетков Ф.В., Вайсеров В.А. Использование титана для возведения новых дымовых труб ТЭС. *Теплоэнергетика*. 1998. №6. С. 59-60.

11.Середа Б.П., Кругляк І.В., Жеребцов А.А., Белоконь Ю.А. Обробка металів тиском при нестационарних температурних умовах : монографія – Запоріжжя : ЗДІА, 2008. 250 с.

12. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. ДАН, 1972. Т.204. №2.

13.Самораспространяющийся высокотемпературный синтез : теория и практика / Под. редакцией А.Е. Сычева. Черноголовка : Территория, 2001. 432с

14. Kasthuber M., Rashkova B., Clemens H., Mayer S. Tailoring microstructure and composition of advanced γ -TiAl bases alloys for improved creep resistance. *Intermetallics*. 2015. №63. P. 27-33.

15. Liu B., Liu Y., Zhang W., Huang J.S. Hot devormation ehavior of TiAl alloys prepared by blended elemental powders *Intermetallics*. 2011. №19. P. 154-159.