МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ МАШИНОСТРОЕНИЯ_

(наименование института полностью)

Кафедра «Сварка, обработка материалов давлением и родственные

<u>процессы</u>»

(наименование кафедры)

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов_

(код и наименование направления подготовки, специальности)

<u>«Сварка и пайка новых металлических и неметаллических неорганических</u>

материалов»

(направленность (профиль)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: Исследование процессов наплавки сплавов системы титанмедь____

Студент

А.М. Острянко

Научный руководитель Консультанты (И.О. Фамилия) А.И. Ковтунов (И.О. Фамилия)

В.Г. Виткалов

(И.О. Фамилия)

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

(личная подпись)

(личная подпись)

(личная подпись)

(личная подпись)

«____»____20___г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой <u>д.т.н., профессор, В.В. Ельцов</u> (ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

«<u>»</u> 20 г.

Тольятти 2018

СОДЕРЖАНИЕ

| ВВЕДЕНИЕ |
|--|
| 1 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ТИТАН-МЕЛЬ |
| 1 1 Система титан-мель и ее лиаграмма состояния 6 |
| 1.2 Анализ способов получения покрытий на основе куприлов титана 7 |
| 1.2.1 Лиффурионная металлизация |
| 1.2.1 Диффузионная металлизацияо |
| 1.2.2 Метод электроискрового осаждения с последующеи лазернои обработкой |
| 1.2.3 Метод электролитического осаждения с последующим |
| диффузионным отжигом14 |
| 1.2.4 Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза 16 |
| 1.2.5 Сварка взрывом |
| 1.2.6 Аргонодуговая наплавка неплавящимся электродом |
| 1.3 Покрытия для защиты рабочих поверхностей медных кристаллизаторов |
| |
| 2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ЭКСПЕРИМЕНТОВ. 26 |
| 2.1 Методика исследования процессов аргонодуговой наплавки |
| неплавящимся электродом сплавов системы Ti-Cu 26 |
| 2.2 Методика исследования химического состава наплавленных покрытий |
| |
| 2.3 Методика исследования механических и эксплуатационных свойств |
| наплавленных покрытий 29 |
| 2.3.1 Методика исследования механических свойств наплавленных |
| покрытий |
| 2.3.2 Методика исследования эксплуатационных свойств наплавленных |
| покрытий |

| З ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВ |
|---|
| НАПЛАВЛЕННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ті-Си |
| 3.1 Исследование процессов наплавки и свойств сплавов системы Ti-Cu с |
| применением присадочной проволоки CuAl8 33 |
| 3.2 Исследование процессов наплавки и свойств сплавов системы Ti-Cu с |
| применением присадочной проволоки CuMn13A17 43 |
| 3.3 Исследование процессов наплавки и свойств сплавов системы Ti-Cu с |
| применением присадочной проволоки CuSi3 51 |
| 3.4 Исследование процессов наплавки и свойств сплавов системы Ti-Cu с |
| применением присадочной проволоки из технически чистой меди М1 55 |
| 3.5 Исследование процессов наплавки и свойств сплавов системы Cu-Ti с |
| применением присадочной проволоки из технически чистого титана BT1-0 |
| |
| 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НАПЛАВКИ |
| СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Си-Ті |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ |

ВВЕДЕНИЕ

«Повышение срока службы деталей из меди и титановых сплавов, работающих в условиях повышенного износа и высоких температур, является актуальной задачей для металлургической промышленности.

Одним из перспективных способов решения данной проблемы является нанесение на поверхность деталей покрытий на основе купридов титана. Сплавы на основе купридов титана обладают высокой жаростойкостью и износостойкостью, а также способны работать в условиях агрессивных сред» [1].

«Существует несколько способов получения покрытий на основе купридов титана, а именно: самораспростроняющийся высокотемпературный синтез [1], насыщение в порошковых средах [2], лазерная обработка [3], контактное эвтектическое плавление [4], электролитическое осаждение с последующей термической обработкой и электроискровое осаждение с лазерной обработкой [5,6]. Перечисленные способы позволяют получить качественное интерметаллидное покрытие на основе купридов титана на поверхности изделий». Однако способы медных данные являются дорогостоящими, требуют наличия сложного технологического оборудования, а также имеют ограниченные способности к формообразованию в пределах готового изделия [1, с.33].

Учитывая недостатки существующих способов получения покрытий на основе сплавов системы Ti-Cu, был предложен способ аргонодуговой наплавки купридов титана. Данный способ позволяет управлять геометрическими параметрами, а также химическим и фазовым составом наплавленных слоев. Кроме того данный метод не требует наличия сложного технологического оборудования.

Актуальность исследований данного направления заключается в недостаточной изученности структурно-фазовых превращений, а также недостаточным объемом сведений о влиянии формирующихся структур на свойства покрытий.

Таким образом, целью работы является разработка технологии наплавки покрытий на основе купридов титана за счет исследования процессов формирования и свойств наплавленных сплавов системы Ti-Cu.

1 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ТИТАН-МЕДЬ

1.1 Система титан-медь и ее диаграмма состояния

B системе титан-медь образуется два конгруэнтно плавяшихся соединения Ti₂Cu (γ) и TiCu (δ). Температура плавления соединения Ti₂Cu составляет 1005°C, а температура плавления соединения ТіСи составляет 982°С. Образование соединений Ti_3Cu_4 (ε), Ti_2Cu_3 (θ), $TiCu_2$ (λ), $TiCu_4$ (ζ) происходит по перетектическим реакциям. Соединение Ti₃Cu₄ (ε) образуется при взаимодействии жидкой фазы с δ-фазой TiCu при 925°C. Образование соединения Ti₂Cu₃ (θ) является результатом взаимодействия жидкой фазы с єфазой Ti₃Cu₄ при 890°C. Соединение TiCu₂ (λ) образуется при взаимодействии жидкой фазы с θ-фазой Ti₂Cu₃ при 870°C. Образование ζ-фазы TiCu₄ происходит при температуре 875°С при взаимодействии жидкой фазы и λ-фазы TiCu₂. Помимо перечисленных шести соединений в системе титан-медь имеют место три эвтектических превращения [1].

При взаимодействии титана с медью образуется ряд химических интерметаллидных соединений, а именно Ti_2Cu , TiCu, Ti_3Cu_4 , Ti_2Cu_3 $TiCu_2$, $\beta TiCu_4$ [1].

Помимо образования интерметаллидных соединений в системе титан медь при концентрации меди 43 и 73 ат. % образуются две легкоплавкие эвтектики. Температура плавления данных эвтектик составляет 960°С и 875°С соответственно. [1].



Рисунок 1 – Диаграмма состояния титан-медь [8]

«Применение многокомпонентных сплавов в качестве покрытий позволяет значительно повысить физико-механические и трибологические свойства поверхности изделий» [1].

1.2 Анализ способов получения покрытий на основе купридов титана

«Исходя из высокой разницы в температуре плавления и электропроводности титана и меди, получать интерметаллидные покрытия обычными газотермическими (расплавление и распыление под действием горючего газа и сжатого воздуха) и гальваническими (осаждение одного металла на поверхности другого с помощью электрического тока) методами довольно трудно» [14].

«Поэтому интерметаллидные покрытия на основе купридов титана получают преимущественно диффузионными методами, к которым относится:

самораспростроняющийся высокотемпературный синтез [1], насыщение в порошковых средах [2], лазерная обработка [3], контактное эвтектическое плавление [4]. Также существуют комбинированные методы, а именно: электролитическое осаждение с последующей термической обработкой и электроискровое осаждение с лазерной обработкой» [5,6].

1.2.1 Диффузионная металлизация

Основу покрытий получаемых данным способом на поверхности медных изделий составляет порошковая смесь хлорида аммония, титана и оксида алюминия в пропорции 5, 7 и 89% соответственно. После нанесения порошковой смеси на поверхность медного изделия производится диффузионная металлизация при температуре 800°C в течение 6 часов [2].

Микроструктура получаемого покрытия представлена на рисунке 2.



Рисунок 2 – Микроструктура Си-Ті покрытия, полученного методом диффузионной металлизации

В работах [2, 15] сообщается, что «микротвердость полученного покрытия (рис. 3) возрастает в направлении от подложки к поверхности покрытия. Такое повышение микротвердости обусловлено образованием интерметаллидов TiCu₄, TiCu и Ti₂Cu, и твердого раствора».



Рисунок 3 – Распределение значений твердости по сечению покрытия [2]

Также отмечается значительное повышение износостойкости (рис. 4) образцов с покрытием по сравнению с медными образцами. Высокая износостойкость покрытия достигается благодаря высокой твердости интерметаллидных соединений и благодаря низкому коэффициенту трения [2].



Рисунок 4 – Изменение веса образцов с покрытием и без покрытия при испытании на износостойкость [2]

Несмотря на высокие показатели твердости и износостойкости, данное покрытие обладает существенным недостатком – образование микротрещин в подповерхностном слое покрытия (рис. 5, а). При длительном износе данные микротрещины распространяются по покрытию с последующим образованием обломков и расслоений покрытия (рис. 5, б).



a)

б)

 а) – микротрещины под поверхностью покрытия; б) – образование обломков и расслоений при длительном износе покрытия

Рисунок 5 – Микроструктура подповерхностного слоя покрытия [2]

В работе [32] для получения покрытий производился отжиг порошковой смеси Cu-Ti при различных температурах. Полученные экспериментальные результаты показали, что было получено интерметаллическое соединение TiCu со средним размером зерна 8 нм и высоким значением твердости 634 HV. Отжиг измельченного порошка при разных температурах привел к образованию основных TiCu и Ti₂Cu₃, а также незначительных нанокристаллических фаз Ti₂Cu и TiCu₄, высвобождению внутренней деформации и огрублению зерен [32]. Количество фазы ТіСи и размер зерна увеличивались с увеличением температуры отжига. Максимальное значение твердости 765 ΗV регистрировалось, когда измельченный порошок Ті-Си отжигался при 850°С [32]. Данное повышение твердости может быть связано с образованием большого количества фазы TiCu.

Таким образом, к недостаткам метода диффузионной металлизации можно отнести расслоение получаемого покрытия, высокую трудоемкость и низкую производительность.

1.2.2 Метод электроискрового осаждения с последующей лазерной обработкой

При нанесении покрытий данным методом в первую очередь необходимо на поверхность изделия нанести слой легирующего компонента. После нанесения данного слоя лазерный луч проплавляет его вместе с основным металлом [16]. Толщина получаемого покрытия составляет 35 мкм, а микротвердость находится в районе 5,5 ГПа. В составе покрытия наблюдаются интерметаллиды TiCu₃, Ti₂Cu, Ti₃Cu и TiCu [3].

Повышения твердости покрытия, получаемого лазерной обработкой, можно достичь путем изменения скорости прохождения лазерного луча и изменением толщины предварительно нанесенной меди. Также повышения твердости покрытия можно добиться путем введения таких легирующих элементов как Ni и Cr [3].

По данным работы [3], максимальное значение микротвердости покрытия 6300 МПа достигается при значениях скорости прохождения лазерного луча 1,6 м/с и толщины предварительно нанесенной меди 10 мкм. При дополнительном легировании покрытия хромом удается повысить микротвердость до 9200 – 9400 МПа с последующим значительным снижением пластичности покрытия.

«Помимо легирования поверхности лазерную обработку можно применять для повышения свойств Cu-Ti покрытий, полученных способом электроискрового осаждения» [17]. «Покрытия, полученные электроискровым осаждением без лазерной обработки, достигают толщины 8 – 10 мм. Данные покрытия имеют неоднородную по химическому составу мелкозернистую структуру (рис. 6). Также на поверхности таких покрытий наблюдаются дефекты, а именно микротрещины и поры» [17].



Рисунок 6 – Микроструктура Си-Ті покрытия, полученного электроискровым осаждением [17]

Лазерная обработка Cu-Ti покрытий, полученных способом электроискрового осаждения, позволяет выровнять химический состав, «залечить» дефекты и увеличить толщину защитного слоя (рис. 7) [17]. Кроме того, после лазерной обработки уменьшается шероховатость поверхности покрытия, однако снижается коррозионная стойкость [1].



Рисунок 7 – Микроструктура Сu-Тi покрытия, полученного электроискровым осаждением, после лазерной обработки [17]

«В обоих типах покрытий наблюдается высокая твердость по сравнению с основным материалом и что после лазерной обработки электроискровое покрытие Cu-Ti обладает более высокими значениями твердости, чем покрытие, полученное без применения лазерной обработки (рис. 8)» [17].



Рисунок 8 – Значения твердости покрытий, полученных электроискровым осаждением с последующей лазерной обработкой [17]

К недостаткам метода лазерной обработки можно отнести высокую энергоемкость процесса. Также данный метод нанесения покрытий является достаточно сложным и требует наличия дорогостоящего технологического оборудования.

1.2.3 Метод электролитического осаждения с последующим диффузионным отжигом

Нанесение защитных покрытий данным способом производится преимущественно на изделия из титана. Сначала на титановую поверхность наносят слой меди толщиной 30–40 мкм. Затем производят диффузионный отжиг в среде инертного газа при температуре 820°C. Инертная среда необходима для предотвращения процесса окисления титана. Время отжига можно изменять исходя из необходимой толщины защитного слоя.

На рисунке 9 представлена структура титанового сплава IMI 318 с Си-Ті покрытием [18]. Данное покрытие состоит из четырех слоев. Внешние слои покрытия содержат интерметаллиды TiCu₃ + Ti₃Al и TiCu. Другие два слоя содержат в себе α-Ti и интерметаллид Ti₂Cu [18].



Рисунок 9 – Структура титанового сплава IMI 318 с Си-Ті покрытием [18]

«Твердость данного четырехслойного покрытия зависит от толщины покрытия (рис. 10)» [18].



Образец №0 – 13 мкм; Образец №1 – 20 мкм; Образец №2 – 40 мкм Рисунок 10 – Зависимость твердости от толщины покрытия [18]

«Повышение твердости обусловлено наличием легирующих элементов в сплаве IMI 318. Легирующие элементы влияют на образование соединений и укрепляют твердые растворы. Повышение твердости при диффузии меди в титан возможно и с технически чистыми сплавами, но из-за отсутствия легирующих элементов повышение твердости не будет столь значительным» [18].

Преимуществами метода электролитического осаждения с последующим диффузионным отжигом можно назвать отсутствие дефектов (поры, микротрещины) в покрытие. Также при довольно высокой твердости сохраняется удовлетворительная пластичность покрытия.

К недостаткам способа можно отнести необходимость в выполнении большого количества подготовительных операций и низкую производительность процесса. Также данный метод довольно токсичен – в процессе меднения выделяются пары хлора и различных кислот.

1.2.4 Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Данная технология позволяет наносить тонкие покрытия (5–150 мкм) на поверхность меди и ее сплавов. Основу получаемого покрытия составляет порошковая смесь, которая наносится на поверхность медного изделия и содержит в себе следующие компоненты: титан, кремний, алюминий, оксиды хрома и алюминия, хлорид аммония и йод. После нанесения порошкой смеси проводится высокотемпературная термическая обработка при температуре 800 – 1000°C [19, 20, 21]. Во время обработки нанесенный порошок начинает гореть, и часть продуктов горения образует на медной поверхности тонкое покрытие.

Управлять структурой и свойствам таких покрытий можно путем изменения скорости охлаждения СВС-продуктов, а также с помощью изменения концентраций реагентов в порошковых смесях [19].

Полученное данным методом покрытие имеет сплошную ровную поверхность светло-серого цвета. Фазовый состав зоны насыщенной титаном может быть различным, так как он напрямую зависит от состава порошковой смеси и условий термической обработки. На рисунке 11 представлена микроструктура покрытия полученного на поверхности бронзы БрХ08. Данное покрытие имеет слой TiCu толщиной 30 – 50 мкм твердостью 4565 МПа и слой α-Ti толщиной 15 – 20 мкм твердостью 6223 МПа [19].



Рисунок 11 – Микроструктура покрытия на поверхности бронзы БрХ08 [19]

На поверхности латуни ЛМцЖ-55-3-1,5 удалось получить покрытие (рис. 12), содержащее фазы α-Ті, ТіСи, Ті₂Си₃. Слой покрытия насыщенный Ті имеет толщину 20 – 35 мкм и твердость 5664 МПа. Слой с меньшей концентрацией Ті имеет толщину 55 – 70 мкм и твердость 4518 МПа [19].



Рисунок 12 – Микроструктура покрытия на поверхности латуни ЛМцЖ-55-3-1,5

Применение способа самораспространяющегося высокотемпературного синтеза позволяет повысить износостойкость изделия в 2,5–3 раза по сравнению с износостойкостью изделия без покрытия.

Совместное использование Ti, Al и Si при CBC методе позволяет получать покрытия, жаростойкость при температуре 800 – 900°C которых в 1,8 – 2,5 раза выше, чем жаростойкость материала подложки [20].

В качестве недостатков CBC метода можно назвать небольшую толщину наносимого покрытия (максимум 150 мкм); при горении на воздухе возможно увеличение веса из-за окисления; химическая реакция компонентов должна происходить с выделением большого количества тепла для поддержания реакции синтеза продуктов горения; высокая вероятность образования пор при нанесении покрытия.

1.2.5 Сварка взрывом

Сущность способа заключается в использовании энергии взрыва для создания неразъемного соединения, которое достигается за счет совместной

деформации свариваемых деталей. Для получения соединения сваркой взрывом свариваемые поверхности необходимо зачистить до металлического блеска и обезжирить. Затем привариваемая подвижная деталь располагается параллельно либо под углом к неподвижной детали-мишени. Привариваемая деталь приводится в движение управляемым взрывом и соударяется с неподвижной деталью, образуя неразъемное соединение вследствие совместной пластической деформации (рис. 13).



1 – подвижная деталь; 2 – сплавленная поверхность; 3 – неподвижная деталь;
 4,5 – заряд взрывчатого вещества; 6 – кумулятивная струя
 Рисунок 13 – Схема сварки взрывом

В работе [4] формировали покрытие, нанося на стальную подложку при помощи сварки взрывом медные и титановые слои разной толщины. На рисунке 14 представлены микроструктуры полученных покрытий.



Рисунок 14 – Микроструктуры покрытий полученных сваркой взрывом [4]

Наибольшей твердостью 8 – 10 ГПа (рис. 15) обладает покрытие содержащее 50 вес. % Си и 50 вес. % Ті. В основе данного покрытия содержится фаза ТіСи. Прочность на отрыв данного покрытия находится в пределах 30 – 40 МПа [4].



Рисунок 15 – Твердость покрытий, полученных сваркой взрывом [22]

Согласно данным работы [22], износостойкость покрытий полученных сваркой взрывом значительно выше износостойкости стали 40 (рис. 16).



Рисунок 16 – Износостойкость покрытий полученных сваркой взрывом [22]

Несмотря на высокие эксплуатационные свойства покрытий нанесенных сваркой взрывом, данный метод нанесения обладает рядом недостатков:

- необходимость в тщательных подготовительных операциях;

- высокая чувствительность способа к чистоте свариваемых поверхностей;

- ограниченная номенклатура изделий, к которым возможно применить данный способ;

- необходимость применения опасных взрывчатых веществ.

1.2.6 Аргонодуговая наплавка неплавящимся электродом

Сущность данного способа нанесения покрытий заключается в локальном расплавлении поверхности основного металла с помощью электрической дуги, горящей между основным металлом и неплавящимся вольфрамовым электродом в среде аргона, введении в расплавленную ванну присадочной проволоки и вступлении основного и присадочного металла в химическую связь с последующей кристаллизацией. В работе [23] описывается технология автоматической аргонодуговой наплавки алюминиевой бронзы CuAl8 на поверхность титана BT1-0. Управляя режимами наплавки (сила тока, скорость подачи присадочной проволоки, скорость наплавки) можно управлять геометрическими характеристиками наплавленных слоев и их химическим составом [23].

Исследование химического и структурного состава показали, что в составе наплавленного металла содержится пересыщенный твердый раствор меди и алюминия в титане и интерметаллид Ti₂Cu [23].

Жаростойкость наплавленного слоя Cu-Ti при температуре 800°C во много раз превышает жаростойкость чистого титана. После цикла испытаний образцы теряют не более 7% собственной массы [23].

Метод аргонодуговой наплавки неплавящимся электродом имеет ряд отсутствие необходимости преимуществ, а именно: В тщательных подготовительных операциях перед наплавкой, простота и доступность технологического оборудования, высокая производительность процесса, возможность управлять в широком спектре характеристиками покрытия изменяя параметры процесса наплавки.

1.3 Покрытия для защиты рабочих поверхностей медных кристаллизаторов

«Кристаллизатор является аппаратом, который предназначен для кристаллизации расплавленного металла [1]. Обычно кристаллизатор состоит из стального корпуса, внутри которого находится рабочая медная часть. Рабочая часть представляет собой медную гильзу либо состоит из нескольких медных пластин [1]. Для более эффективного охлаждения между стальным корпусом и медной рабочей частью предусмотрен зазор для проточной воды. Поскольку кристаллизаторы работают в условиях повышенного износа, высоких температур и различных эрозий их срок службы достаточно мал [1].

Повышения срока службы рабочих частей кристаллизаторов можно добиться путем хромирования, алитирования и напыления других защитных материалов. Также допускается применять никелевые и бронзовые сплавы либо молибденовые пластины» [29, 30, 31].

В настоящее время широкое распространение получают керамические и металлокерамические покрытия наносимые способом газотермического напыления. Данные покрытия обладают высокой эрозионной стойкостью и достаточной теплопроводностью.

На рисунке 17 представлен механизм разрушения хромированной стенки медного кристаллизатора.





Обычно причиной такого разрушения служит цинк, испаряющийся из расплавленной стали. Пары цинка при высокой температуре интенсивно диффундируют через дефекты в покрытии и достигают меди. При контакте меди с цинком начинается образование интерметаллидных хрупких альфа-, бета- и гамма-фаз латуни. Вследствие образования данных фаз начинается преждевременное растрескивание и отслаивание хромированного покрытия. Наличие высокой температуры и механическое воздействие со стороны расплавленного металла ускоряют разрушение покрытия. Также данный механизм разрушения часто встречается при недостаточном охлаждении рабочих частей кристаллизаторов.

Помимо химического состава большое значение играет вариант нанесения покрытия (рис. 18). Параллельное продляет срок службы кристаллизатора, предотвращая контакт медной стенки с расплавом и изменяя степень теплопередачи за счет толщины слоя. Многослойное покрытие аналогично параллельному покрытию увеличивает срок службы медных деталей кристаллизаторов И сглаживает температурные напряжения. Коническое покрытие способствует службы увеличению срока кристаллизаторов за счет регулировки степени теплопередачи с помощью длины кристаллизатора.



Рисунок 18 – Варианты нанесения покрытий на стенки кристаллизаторов

Поскольку интерметаллиды обладают высокими показателями твердости, износостойкости, химической стойкости и способны выдерживать воздействие высоких температур и агрессивных сред, они могут стать хорошими аналогами существующим защитным покрытиям для медных кристаллизаторов.

Анализ перечисленных способов получения купридов титана показал, что существующие методы довольно трудоемкие, требуют тщательного выполнения подготовительных операций и нуждаются в сложном и дорогостоящем технологическом оборудовании. Поэтому для проведения

дальнейших исследований предлагается получать покрытия на основе купридов титана путем аргонодуговой наплавки неплавящимся электродом.

Для достижения поставленной цели в работе были поставлены и решены следующие задачи:

1. Разработать методики исследования процессов наплавки сплавов системы Ti-Cu.

2. Исследовать влияние режимов наплавки на геометрические параметры, структуру и свойства наплавленных сплавов системы Ti-Cu.

3. На базе полученных результатов разработать технологический процесс наплавки покрытий системы Ti-Cu на поверхность медных изделий.

2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Методика исследования процессов аргонодуговой наплавки неплавящимся электродом сплавов системы Ti-Cu

«Исследования процессов наплавки купридов титана проводили на специальной автоматической двухкординатной установке, состоящей из рамы с направляющими рельсами, механизма позиционирования, оборудования для подачи присадочной проволоки, источника питания (рис. 19)» [23].



Рисунок 19 – Установка для автоматической аргонодуговой наплавки неплавящимся электродом с подачей присадочной проволоки

«Для наплавки использовали сварочную горелку AUT-TIG 400W фирмы AbicorBinzel с жидкостным охлаждением. Для изменения положения сварочной горелки использовали механизм, состоящий из специального исполнительного механизма линейного перемещения с небольшим люфтом передвижения. Рабочий ход составляет 150 мм. К механизму присоединяется кронштейн для изменения положения горелки с двумя осями, который позволяет во время подготовительных операций перед наплавкой выставить длину сварочной горелки и её положение относительно точки ввода присадочной проволоки».

В качестве основного материала использовались пластины из титана ВТ1-0 и меди М1 толщиной 9 и 10 миллиметров соответственно. Присадочные проволоки, которые выполняли роль наплавочного материала, были выбраны следующих марок: CuAl8 диаметром 0,8 мм; CuSi3 диаметром 0,8 мм; CuMn13Al7 диаметром 0,8 мм; проволока из технически чистой меди M1 диаметром 0,8 мм и проволока из технически чистого титана BT1-0 диаметром 1 мм. Химический состав проволок приведен в таблице 1.

| Марка проволоки | Cu,% | Al,% | Mn,% | Ni,% | Mg,% | Si,% | Sn,% | Ti,% | Fe,% |
|--------------------|--------|------|---------|--------|---------|------|------|--------|--------|
| CuAl8 | основа | 7,5- | 0102 | 0,1- | | | | | |
| | | 8,0 | 0,1-0,5 | 0,5 | | | | | |
| CuSi3 | основа | | 1,0 | | 4,5-5,5 | 3,0 | 0,2 | | |
| CuMn13Al7 | основа | 7,0- | 11,0- | 2,0- | | | | | 2,0- |
| | | 8,5 | 14,0 | 3,0 | | | | | 3,0 |
| M1 | основа | | | <0,002 | | | | | <0,005 |
| BT1-0 | | | | | | <0,1 | | основа | <0,25 |

Таблица 1 – Химический состав присадочных проволок

Источником питания для установки служил Сварог 315Р АС/DC (рис. 20).



Рисунок 20 – Сварочный инвертор Сварог 315Р AC/DC.

Для обеспечения стабильности формирования валика присадочная проволока с помощью подающего механизма вводилась в хвостовую часть наплавочной ванны. Исследование влияния режимов наплавки на процессы формирования наплавленных слоев производили путем изменения режимов наплавки в небольших интервалах. Скорость наплавки выбирали в интервале 0,1–0,2 м/мин с шагом 0,05 м/мин. Скорость подачи присадочной проволоки выбиралась в интервале 1–4 м/мин с шагом 0,5 м/мин. Сила тока при наплавке устанавливалась в интервале 200–300А [23]. Регулировку режимов наплавки производили с помощью панели управления источника питания и блока управления двухкоординатного портала. Наплавку титановой проволоки ВТ1-0 производили с предварительным подогревом в печи до температуры 300°С.

«Геометрические параметры наплавленных валиков измерялись при помощи программы UniversalDesktopRuler с заданием масштаба на фотографии макрошлифа и дальнейшем измерении геометрических параметров наплавленных валиков по нормативному документу РД 03-606-03 [27]».

2.2 Методика исследования химического состава наплавленных покрытий

проводился «Анализ химического состава методом растровой (РЭМ). Данный электронной микроскопии метод обладает высокой разрешающей способностью и позволяет успешно изучать структуры и элементный состав покрытий, поверхностей химического взаимодействия, отложений и так далее.

Для исследований были проведения специально подготовлены макрошлифы поперечного наплавленного сечения слоя на основе интерметаллидного сплава титан-медь. Схема выбора точек при исследовании химического состава наплавленных купридов титана представлена на рисунке 21».



1mm

Рисунок 21 – Схема выбора точек для исследования структуры и химического состава наплавленных слоев

2.3 Методика исследования механических и эксплуатационных свойств наплавленных покрытий

2.3.1 Методика исследования механических свойств наплавленных покрытий

«Твердость наплавленных образцов измерялась по методу Виккерса с применением шкалы HV и методу Роквелла с применением шкалы HRC. Метод

Виккерса основан на вдавливании алмазного наконечника в форме правильной четырехгранной пирамиды под определенной нагрузкой, приложенной в течение определенного времени, и измерении диагоналей полученного отпечатка. Метод Роквелла заключается во внедрении в поверхность образца алмазного конусного наконечника под действием прилагаемого усилия и в определении глубины внедрения наконечника после снятия основного усилия».

2.3.2 Методика исследования эксплуатационных свойств наплавленных покрытий

«Износостойкость наплавленных покрытий при абразивном изнашивании определялась способностью его поверхностных слоев противостоять внедрению абразивных частиц [23]. Испытание на износостойкость проводили на выточенных образцах с одинаковой площадью поверхности, которая состояла из наплавленного металла». Для сравнения степени износа были подготовлены эталонные образцы из титана BT1-0 и меди M1 с такой же площадью поверхности как и у испытуемых образцов.

Исследование износостойкости наплавленного металла производилось на специально сконструированной установке (рис. 22). Данная установка обеспечивает неподвижное закрепление образца и приложение к нему стабильной нагрузки.



Рисунок 22 – Экспериментальная установка для испытания образцов на износостойкость

Износостойкость при абразивном изнашивании выражается в виде относительной износостойкости:

)

$$\varepsilon = \frac{\Delta l_{\mathfrak{I}}}{\Delta l_{\mathsf{M}}'} \tag{1}$$

где:

 Δl_{2} – линейный износ эталона;

 Δl_{M} – линейный износ испытываемого материала.

«Жаростойкость наплавленного металла определялась по относительному изменению массы образцов с одинаковой площадью поверхности по ГОСТ 9.312-89 [28], выдерживаемых в печи сопротивления при 800°С, в течение длительного вермени. Температуру испытаний выбирали исходя из максимальной температуры эксплуатации купридов титана. Массу образцов

измеряли через каждые 100 часов выдержки с предварительным удалением окислов с поверхности образцов».

Термостойкость наплавленного металла определялась путем циклического нагрева до температуры 600°С и охлаждения образцов в различных средах. Время нагрева и время охлаждения образцов составляли 30 минут. Образцы охлаждались в двух средах – в воде и на воздухе. Испытания проводили до появления дефектов на поверхности наплавленного металла.

Испытание на смачивание алюминием поверхности наплавленного слоя Ti-Cu проводили при температуре 720°C. Для испытания был выбран алюминий A7. В качестве флюсов для испытания был выбран флюс системы KF-AIF₆ NOCOLOK и флюс системы NaCl-Na₃AlF₆-NaF. На предварительно зачищенную наплавленную поверхность образца тонким слоем наносили флюс и устанавливали небольшое количество алюминия. Затем образец помещали в печь на короткий промежуток времени. Степень смачивания поверхности образца алюминием оценивали визуально.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВ НАПЛАВЛЕННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ТІ-СИ

3.1 Исследование процессов наплавки и свойств сплавов системы Ti-Cu с применением присадочной проволоки CuAl8

Проведенные исследования показали, что изменяя режимы наплавки можно управлять химическим составом наплавленного слоя за счет изменения доли основного и наплавленного металла в объеме металла наплавленного валика [23].

Увеличение силы тока приводит к увеличению ширины и глубины проплавления валика и к уменьшению высоты валика (рис.23).



Рисунок 23 – Зависимость геометрических параметров наплавленного валика от силы тока (*Vn/np* =1,5 м/мин; *Vн*=0,15 м/мин) [23]

Увеличение скорости подачи проволоки способствует уменьшению ширины наплавленного валика и глубины проплавления. Величина усиления, при этом, увеличивается (рис. 24).



Рисунок 24 – Зависимость геометрических параметров наплавленного валика от скорости подачи присадочной проволоки (*I*=270 A; *Vн*=0,15 м/мин) [23]

Изменение скорости наплавки в большую сторону приводит к уменьшению ширины и глубины проплавления наплавленного слоя, в то время как высота наплавленного слоя увеличивается (рис. 25).



Рисунок 25 – Зависимость геометрических параметров наплавленного валика от скорости наплавки (*I*=270 A; *Vn/np*=1,5 м/мин) [23]

Уравнения регрессии (2-4) описывают влияние режимов наплавки на геометрические размеры наплавленных слоев [23].

$$L = 13.2339-0.435 V_{n/np} -52.491 V_{H} + 0.04462 I$$
(2)

$$e = 1.4771 + 0.2192 V_{n/np} + 0.6766 V_{H} -0.00466 I$$
(3)

$$h = -1.6264 + 0.1135 V_{n/np} -14.1416 V_{H} + 0.02568 I$$
(4)
где $V_{n/np}$ – скорость подачи проволоки, м/мин; V_{H} – скорость наплавки, м/мин; I
– сила тока, A.

Среднее содержание меди в наплавленном валике в зависимости от режимов наплавки составляло 5-55%, а алюминия 0,5-3,5%. Увеличение скорости подачи присадочной проволоки вследствие увеличения весового расхода приводит к увеличению содержания меди и алюминия в наплавленном металле (рис.26).



Рисунок 26 – Зависимость содержания меди и алюминия в наплавленном валике от скорости подачи присадочной проволоки (*I*=270 A; *Vн*=0,15 м/мин)

[23]

Увеличение скорости наплавки приводит к уменьшению доли основного металла в наплавленном валике, что и приводит к увеличению содержания меди и алюминия в наплавке (рис.27).



Рисунок 27 – Зависимость содержания меди и алюминия в наплавленном валике от скорости наплавки (*I*=270 A; *Vn/np*=1,5 м/мин) [23]

Увеличение силы тока, наоборот приводит к увеличению доли основного металла, что и способствует снижению содержания меди и алюминия в наплавленном металле (рис.28).



Рисунок 28 – Зависимость содержания меди и алюминия в наплавленном валике от силы тока (*Vn/np* =1,5 м/мин; *Vн*=0,15 м/мин) [23]
Содержание алюминия и меди в зависимости от режимов наплавки определяется уравнениями регрессии (5,6):

 $Cu (\%) = 54.3409 + 7.7985 V_{n/np} + 17.2575 V_{H} - 0.1782 I$ (5), $Al (\%) = 6.3222 + 0.5016 V_{n/np} + 0.3156 V_{H} - 0.02035 I$ (6)

Оценка значимости с помощью F-критерия Фишера показала, что рассчитанные уравнения регрессии (2-6) статистически значимы и надежны. Средняя ошибка аппроксимации для уравнений 1-5 составляет 5,8-8,9%, что не превышает допустимых значений.

Фазовый состав наплавленного металла, исходя из структуры и химического состава фаз, при содержании меди до 14% представляет собой пересыщенный твердый раствор меди и алюминия в титане (рис.29). Пересыщение титана медью и алюминия обусловлено высокими скоростями охлаждения металла в процессе наплавки.



Рисунок 29 – Микроструктура наплавленного валика с содержанием 5% Cu, 0,5% Al

При увеличении содержания меди более 14% в структуре наплавленного металла появляются включения интерметаллидной фазы Ti₂Cu с содержанием меди 37,1- 42,8% и алюминия 0,5-4,1% (рис.30). Структура наплавленного

металла при этом двухфазная: пересыщенный твердый раствор меди и алюминия в титане и фаза Ti₂Cu. Увеличение скорости подачи присадочной проволоки и скорости наплавки приводит к увеличению степени пресыщения титана медью и алюминием в связи с увеличением скорости охлаждения наплавленного метала. Так при скорости наплавки $V_n=0,1$ м/мин и I=270 A; $V_{n/np}=1,5$ м/мин содержание меди в твердом растворе составляет 15,9-18,2%, а при $V_n=0,2$ м/мин и при одинаковых остальных режимах наплавки содержание меди в твердом растворе 18,0-22,1%. Увеличение силы тока уменьшает скорость охлаждения наплавленного металла и снижает степень пресыщения титана медью и алюминием. При I=210 A, $V_{n/np}=1,5$ м/мин, $V_n=0,1$ м/мин содержание меди составляет 18,6-21,7%, а алюминия 3,6-4,1%. Увеличение силы тока до 270А уменьшает содержание алюминия в твердом растворе до 2-2,1%, а меди до 18,1-18,8%.



Рисунок 30 – Микроструктура наплавленного валика с содержанием 15% Cu, 1,3% Al

Дальнейшее увеличение содержания меди и алюминия в структуре приводит к увеличению доли интерметаллидной фазы Ti₂Cu (рис. 31).



Рисунок 31 – Микроструктура наплавленного валика с содержанием 26% Cu, 2,2% Al

Структура наплавленного металла при содержании меди 38-40% практически однофазная на основе фазы Ti₂Cu с небольшим включением фазы TiCu (рис.32).



Рисунок 32 – Микроструктура наплавленного валика с содержанием 40% Си,

3,3% Al

При содержании меди более 40% структура представляет собой первичные включения фазы Ti₂Cu и эвтектику Ti₂Cu+ TiCu (рис.33).



Рисунок 33 – Микроструктура наплавленного валика с содержанием 55% Сu, 4,25% Al

Твердость наплавленного металла определяется, прежде всего, его химическим составом и изменяется при выбранных режимах в пределах 25-45 HRC (рис.34). С увеличением содержания меди твердость наплавленных валиков снижается с 45HRC при 4,5% меди до 25 HRC при 40% меди (рис.34). При более высоком содержании меди твердость повышается до 35HRC при Cu=55%.



Износостойкость наплавленного металла во всем исследуемом диапазоне выше износостойкости титана ВТ1-0. Максимальная относительная износостойкость наблюдалась при содержании меди 25-30% (рис.35). Минимальные значения износостойкости наблюдаются при содержании меди в области 40%, что соответствуют области существования практически однофазного сплава на основе интерметаллида Ti₂Cu с минимальными значениями твердости в исследуемых наплавленных валиках.





Жаростойкость наплавленных валиков во много превышала жаростойкость не наплавленных титановых образцов. С повышением содержания меди жаростойкость наплавленного металла увеличивалась. Минимальная потеря массы не более 7% наблюдалась при содержании меди около 25-30% (рис.36).



1 – Cu 4,6%; 2 – Cu 25,04%; 3 – Cu 26,33%; 4 – Cu 29,3%; 5 – Cu 38,72%; 6 – Ti Рисунок 36 – Жаростойкость наплавленных валиков в зависимости от содержания меди

3.2 Исследование процессов наплавки и свойств сплавов системы Ti-Cu с применением присадочной проволоки CuMn13Al7

Исследования влияния режимов наплавки на форму и параметры наплавляемых валиков показали, что в указанном диапазоне режимов формируются швы без внешних дефектов. Ширина наплавленного за один проход слоя при этом может составлять до 13-20 мм, а толщина до 4-6 мм в зависимости от скорости подачи проволоки (рис.37).



1 – ширина валика; 2 – высота валика; 3 – глубина проплавления
 Рисунок 37 – Геометрические параметры наплавленных валиков в зависимости от скорости подачи присадочной проволоки (V_н =0,15 м/мин; *I*=315 A)

Химический анализ металла наплавленных слоев показал, что среднее содержание химических элементов варьируется в зависимости от скорости подачи проволоки. Так содержание меди изменяется в пределах 10-58,7 масс.%, марганца - 1,6-5,8 масс. %, алюминия содержится не более 3,6 масс. % (рисунок 38). Содержание титана в покрытии соответственно уменьшается с увеличением доли участия присадочного металла при увеличении скорости подачи присадочной проволоки.



Рисунок 38 – Зависимость среднего содержания элементов (в масс.%), переходящих в сварочную ванну из присадочной проволоки от скорости ее подачи

Металлографические исследования показали, что формируемые слои состоят, как правило, из нескольких фаз (рис. 39, 40, 41, 42, 43). Состав фаз зависит от скорости подачи проволоки. Так при скорости подачи присадочной проволоки 1 м/мин на микрошлифе (рис. 40) можно выделить две фазы. Светлая фаза игольчатой формы, содержит до 59,5 масс. % титана, 36,4 масс.% меди, 1,7 % марганца, 1,1 % никеля, 0,8% алюминия. Согласно диаграмме состояния [1], такое соотношение титана и меди соответствует области существования фазы Ti₂Cu, легированной третьими компонентами. Микротвердость данной фазы составляет 3,4-3,6 ГПа.

Многослойное изображение EDS 1



Рисунок 39 – Микроструктура наплавленного слоя при скорости подачи проволоки 0,5 м/мин



Рисунок 40 – Микроструктура наплавленного слоя при скорости подачи проволоки 1 м/мин

Вторая фаза представляет собой пересыщенный твердый раствор меди и других легирующих элементов в α-титане, содержащий до 13% меди, а также 2,5 % марганца и 2% алюминия. Значение микротвердости этой фазы значительно ниже и составляет 2,2-2,3 ГПа.

При скорости подачи проволоки 1,5 м/мин количество светлой фазы заметно увеличивается (рис. 41). Эта фаза содержит до 58,7% титана и 37,2 % меди и, вероятно, также представляет собой соединение Ti₂Cu, легированное 2,4% марганца и 1,8 % алюминия. Микротвердость фазы составляет 3,50-4,0 ГПа. Кроме того, заметно увеличивается содержание меди (до 21 %) во второй области, где образуется пересыщенный твердый раствор меди в α-титане (рис.41).



Рисунок 41 – Микроструктура наплавленного слоя при скорости подачи проволоки 1,5 м/мин

Увеличение скорости подачи присадочной проволоки приводит к увеличению количества фаз в металле покрытия. Так при скорости подачи 2,5 м/мин можно выделить три внешне различимых области (рисунок 42). Заметно увеличивается содержание марганца в светлой фазе (до 8,6%), микротвердость которой возрастает до 4,9-5 ГПа. Вероятно, это тройная фаза системы Ti-Cu-Mn. Также наблюдается выделение фазы Ti₂Cu, содержащей до 59%Ti, 37% Cu, и легированной до 2,7 % алюминием и до 1% марганцем. Третья область, представлена пересыщенным твердым раствором легирующих элементов в α титане. В твердом растворе содержится до 26,5 % меди, 5,5% марганца, 4,7 % алюминия. Эта область также отличается высоким значением микротвердости, которое составляет 4,9-5,1 ГПа. Повышение микротвердости фаз вероятно вызвано увеличением содержания в них марганца.



Рисунок 42 – Микроструктура наплавленного слоя при скорости подачи проволоки 2,5 м/мин

Дальнейшее увеличение скорости подачи проволоки приводит к увеличению количества тройной фазы системы Ti-Cu-Mn, содержащей до 36,9% меди и 9,5% марганца (рисунок 43). Здесь также образуются двухфазные области с высоким содержанием меди (до 61%), которые, вероятно, представлены интерметаллическими соединениями TiCu и Ti₃Cu₄, легированными марганцем до 5,9%.



Рисунок 43 – Микроструктура наплавленного слоя при скорости подачи проволоки 3,5 м/мин

Твердость наплавленных валиков находится в интервале 429-530 HV и возрастает по мере увеличения скорости подачи проволоки, что вероятно связано с увеличением содержания марганца и меди в металле шва и с образованием и ростом количества интерметаллидных включений (рис. 44).



Твердость, HV

Рисунок 44 – Зависимость твердости наплавленных слоев (HV) от скорости подачи присадочной проволоки (м/мин)

Испытания на износостойкость показали, наплавленные слои системы Ti-Cu обладают в 1,1-1,5 раза большей относительной износостойкостью, чем образцы из титана BT1-0. Показатели относительной износостойкости (є) покрытий, как и значения твердости, увеличиваются с повышением скорости подачи присадочной проволоки (рисунок 45).



Рисунок 45 – Зависимость показателя относительной износостойкости наплавленных слоев (є) от скорости подачи присадочной проволоки

Исследование жаростойкости показало, что при температуре 800°С после 250 часов испытания образцы наплавленных слоев теряют не более 20,5% от собственной массы (рисунок 46), тогда как потеря массы эталона из титана ВТ1-0 составляет 49%. Таким образом, покрытия на основе купридов титана, легированных марганцем, обладают более высокой жаростойкостью. Наименьшие потери массы наблюдаются у образца, наплавленного с максимальной скоростью 4 м/мин, и со средним содержанием меди 58,7%.



Рисунок 46 – Изменение потери массы образцов наплавленных слоев, полученных при различных скоростях подачи проволоки (температура испытаний 800 °C, время выдержки 250 часов)

3.3 Исследование процессов наплавки и свойств сплавов системы Ti-Cu с применением присадочной проволоки CuSi3



Внешний вид наплавленных валиков представлен на рисунках 47-49.

Рисунок 47 – Внешний вид наплавленных валиков №1 и №2



Рисунок 48 – Внешний вид наплавленных валиков №3, №4 и №5



Рисунок 49 – Внешний вид наплавленных валиков

Проведенные исследования показали, что изменяя скорость подачи присадочной проволоки можно влиять на геометрические параметры наплавленных валиков. С увеличением скорости подачи присадочной проволоки ширина и высота валика увеличиваются, в то время как глубина проплавления остается в пределах 4 – 5 мм (рис.50) [24].



Рисунок 50 – Геометрические параметры наплавленных валиков в зависимости от скорости подачи присадочной проволоки (*V_n* =0,15 м/мин; *I*=315 A)

Содержание меди в наплавленных валиках достигает 40%. Содержание кремния достигает 0,30 – 1,5% (рис. 51) [24].



Рисунок 51 – Зависимость химического состава от скорости подачи

присадочной проволоки

Твердость наплавленных валиков находится в интервале 282 – 462 HV (рис.52).



Рисунок 52 – Твердость наплавленных валиков

Испытание на износостойкость показало, что полученные наплавленные валики обладают в 1,5 раза большей относительной износостойкостью чем титан BT1-0 (рис.53).



Рисунок 53 – Относительная износостойкость наплавленных валиков

Исследование жаростойкости наплавленных валиков показало, что при температуре 800°С после 250 часов испытания образцы теряют не более 8,5% от собственной массы. Потеря массы эталона из титана ВТ1-0 составила 16% (рис.54). Наименьшая потеря массы наблюдается у образцов, содержащих более 30% меди [24].



1 – Си 9,4%; 2 – Си 16,7%; 3 – Си 18,74%; 4 – Си 25,2%; 5 – Си 28,82%; 6 – Си 33,99%; 7 – Си 34,41%; 8 – Си 39,98%; Э - Ті Рисунок 54 – Жаростойкость наплавленных валиков

3.4 Исследование процессов наплавки и свойств сплавов системы Ti-Cu с применением присадочной проволоки из технически чистой меди М1

В ходе исследований было установлено, что при наплавке купридов титана с применением присадочной проволоки из меди М1 формируются валики удовлетворительной формы и качества [25]. Внешний вид наплавленных валиков представлен на рисунке 55.



Рисунок 55 – Внешний вид наплавленных валиков с применением проволоки из меди М1 (валики №3, №4, №5)

Проведенные исследования показали, что изменяя скорость подачи присадочной проволоки можно влиять на геометрические параметры наплавленных валиков. С увеличением скорости подачи присадочной проволоки ширина и высота валика увеличиваются, в то время как глубина проплавления уменьшается (рис.56) [25].



 1 – ширина валика; 2 – высота валика; 3 – глубина проплавления
 Рисунок 56 – Геометрические параметры наплавленных валиков в зависимости от скорости подачи присадочной проволоки (V_n =0,15 м/мин; *I*=270 A)

Содержание меди в наплавленных валиках находится в интервале от 7% до 45%. (рис. 57).



Рисунок 57 – Зависимость химического состава от скорости подачи

присадочной проволоки 57

Твердость наплавленных валиков находится в интервале 264 – 366 HV (рис.58).



Рисунок 58 – Твердость наплавленных валиков

Испытание на относительную износостойкость показало, что полученные наплавленные валики обладают в 1,33 раза большей относительной износостойкостью, чем титан ВТ1-0 (рис.59) [25].



Рисунок 59 – Относительная износостойкость наплавленных валиков

Исследование жаростойкости наплавленных валиков показало, что при температуре 800°С после 250 часов испытания образцы теряют от 2% до 13% от собственной массы в зависимости от химического состава. Потеря массы эталона из титана ВТ1-0 составила 27% [25].

3.5 Исследование процессов наплавки и свойств сплавов системы Cu-Ti с применением присадочной проволоки из технически чистого титана BT1-0

Проведенные исследования позволили выявить зависимость между скоростью подачи титановой проволоки и геометрическими параметрами наплавляемых швов (рис.60). На исследуемом диапазоне режимов формируется мелкочешуйчатый шов без видимых дефектов шириной 7-9,5 мм, с высотой усиления до 3,5 мм и глубиной проплавления до 4 мм (рис.60). Толщина наплавленных покрытий составляет 7-8 мм [26].



1 – ширина валика; 2 – высота усиления валика; 3 – глубина проплавления Рисунок 60 – Зависимости геометрических параметров валиков наплавленного металла от скорости подачи присадочной проволоки (*V_H* =0,15 м/мин; *I*=315 A)

Исследования химического состава образцов показали, что в указанном диапазоне режимов формируются наплавленные слои на основе системы Ti-Cu со средним содержанием титана от 8 до 62 масс. %

Среднее содержание титана зависит от скорости подачи титановой проволоки при наплавке и с увеличением значения этого параметра повышается (рис. 61).



Рисунок 61 – Зависимость среднего содержания титана в наплавленном металле от скорости подачи проволоки (V_н =0,15 м/мин; *I*=315 A)

Анализ микроструктуры и рентгеноспектральный анализ наплавленных покрытий показал, что при скорости подачи проволоки до 1 м/мин структура наплавленного металла однофазная и представляет собой пересыщенный твердый раствор титана в меди. При повышении скорости подачи проволоки металл шва состоит из нескольких фаз, отличающихся содержанием титана. Так, при скорости подачи присадочной проволоки 1,5-2 м/мин металл шва представлен фазой, содержащей до 17,5 масс. % титана, что соответствует области существования βTiCu₄, и пересыщенным твердым раствором титана в меди (до 7,6 масс.% Ti) (рис. 62). С увеличением скорости подачи проволоки состав фаз и форма включений изменяются (рис. 62, 63, 64, 65) [26].



Рисунок 62 – Микроструктура наплавленного металла при скорости подачи присадочной проволоки 1,5 м/мин

При скорости подачи проволоки 2,5 м/мин структура металла шва двухфазная и исходя из химического состава это фазы Ti₃Cu₄ +TiCu (рис 63).



Рисунок 63 – Микроструктура наплавленного металла при скорости подачи присадочной проволоки 2,5 м/мин

В образцах, наплавленных со скоростью подачи присадочной проволоки 3-3,5 м/мин по линии сплавления наблюдался слои фазы, содержащей 17-20

масс. % титана, толщиной 50-80 мкм (рис. 64). Исходя из диаграммы состояния системы Ti-Cu [1], это слой βTiCu₄. Толщина слоя зависит от режима наплавки. Структура металла шва при этом двухфазная и исходя из химического состава это фазы Ti₃Cu₄+TiCu [26].



Рисунок 64 – Микроструктура наплавленного металла при скорости подачи присадочной проволоки 3 м/мин

Увеличение скорости подачи титановой проволоки до 4 м/мин приводит к формированию включений, содержащих до 63-64 масс. % титана (рис.65; табл.2). Такое содержание титана на диаграмме состояния системы Ti-Cu [1] соответствует области существования фазы Ti₂Cu. При этом между основным металлом (медью) та же, как и в предыдущих случаях формируется слой фазы β TiCu₄ [26].



Cu+65 масс. % Ti (αTi + Ti₂Cu) Cu+63.5 масс.% Ti (Ti₂Cu)

Рисунок 65 – Микроструктура наплавленного металла при скорости подачи присадочной проволоки 4 м/мин

Таблица 2 – Химический состав наплавленного металла при скорости подачи присадочной проволоки 4 м/мин

| № исследуемого | Содержание титана, в | Содержание меди, в |
|----------------|----------------------|--------------------|
| участка | масс.% | масс.% |
| 1 | 65.11 | 34.89 |
| 2 | 65.25 | 34.75 |
| 3 | 64.65 | 35.35 |
| 4 | 65.36 | 34.64 |
| 5 | 65.24 | 34.76 |

Испытания механических свойств показали, что твердость наплавленных валиков находится в интервале 250-355 HV, что выше твердости меди М1 в 5-7 раз. Максимальные значения твердости наблюдаются при содержании титана от 35 до 38% в наплавленном металле. Повышение содержания титана до 62-64% приводит к снижению твердости наплавленного металла до 250-260 HV [26].

Измерения микротвердости отдельных фаз, выделяющихся в металле наплавленных слоев, показали, что значения микротвердости повышаются с увеличением содержания титана до 40-42%. Микротвердость включений твердого раствора титана (7-10 масс. %) в меди составляет 3,0-3,2 ГПа, а % микротвердость фазы. содержащей до 42 масс. титана, которая предположительно является фазой TiCu, - 3,9 ГПа. Повышение содержания титана до 63-64 % (Ti₂Cu) во включениях металла шва (рис.65) приводит к снижению их микротвердости до 3,0-3,2 ГПа. Что согласуется с данными работ также отмечается наибольшие других авторов, В которых значения микротвердости у интерметаллидной фазы TiCu [22].

Испытания износостойкости показали, что наплавленные слои покрытия на основе сплава системы титан-медь, обладают в 1,25-1,5 раза большей относительной износостойкостью, чем медь М1 (рис. 66).



Рисунок 66 – Влияние содержания титана в наплавленном металле образцов на их износостойкость

При испытаниях жаростойкости наплавленных покрытий при температуре 800°С было выявлено, что после 100 часов выдержки образцы теряют более 5% от собственной массы, что указывает на нецелесообразность применения исследуемых покрытий для нанесения на детали, работающие при температуре 800 °С и выше. Потеря массы эталона из меди М1 составила 50%.

Испытания жаростойкости при 600°С в течение 250 часов, позволили установить, что увеличение содержания титана в наплавленных покрытиях позволяет значительно уменьшить потерю массы испытуемых образцов. Образцы с покрытиями, полученными наплавкой титановой проволокой со скоростями подачи проволоки 1-3 м/мин и содержащими от 8 до 40-42 масс.% титана, теряют до 5-6 % своей массы, образцы из меди – до 27-28%. При этом потеря массы образцов с содержанием титана до 62 % в металле наплавленного шва (скорость подачи титановой проволоки 4 м/мин) составляет менее 1% (рис. 67). Таким образом, повышение содержания титана позволяет улучшить жаростойкость титано-медных покрытий при 600°С и делает возможным их применение для работы в исследованном температурном режиме.



Δm, %

Рисунок 67 – Зависимость потери массы наплавленных образцов (Δm) при испытаниях жаростойкости от среднего содержания титана в наплавленном металле. Температура испытаний – 600⁰C, время испытаний – 250 часов

Испытание на смачивание алюминием поверхности наплавленного слоя показало, что без применения флюсов алюминий не смачивает поверхность интерметаллидного слоя (ри.68). Применение флюса NOCOLOK (рис.69) и флюса системы NaCl-Na₃AlF₆-NaF (рис.70) также не способствует растеканию алюминия A7 по поверхности интерметаллидного слоя.



Рисунок 68 – Результат испытания на смачивание и растекание при температуре 720°С без применения флюса



Рисунок 69 – Результат испытания на смачивание и растекание при температуре 720°С с применением флюса NOCOLOK



Рисунок 70 – Результат испытания на смачивание и растекание при температуре 720⁰С с применением флюса системы NaCl-Na₃AlF₆-NaF 66

В результате испытания на термостойкость было установлено, что после 25 циклов испытания при нагреве образцов до 600⁰C с последующим охлаждением в воде и на воздухе наплавленный слой не разрушается (рис.71, 72). При этом наблюдается интенсивное окисление медной основы.



Рисунок 71 – Внешний вид образцов до испытания на термостойкость



Рисунок 72 – Внешний вид образцов после 25 циклов испытания на термостойкость

4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НАПЛАВКИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ CU-TI

Исходя из данных проведенных исследований, технологический процесс аргонодуговой наплавки неплавящимся электродом покрытий на основе купридов титана будет включать в себя следующие операции: предварительный подогрев, очистка поверхности перед наплавкой, аргонодуговая наплавка покрытия и механическая обработка.

Предварительный подогрев следует производить в печи до температуры 300°С для более быстрого образования жидкометаллической ванны в процессе наплавки. Очистка поверхности перед наплавкой необходима для удаления загрязнений и окислов, образовавшихся в процессе предварительного подогрева.

В качестве присадочного материала был выбран титан ВТ1-0, так как его применение позволяет получить жаростойкое и износостойкое наплавленное покрытие.

Процесс аргонодуговой наплавки неплавящимся электродом следует производить на постоянном токе прямой полярности и силой тока 300А. Скорость наплавки 0,15 м/мин и скорость подачи присадочной проволоки 2,5 м/мин позволят сформировать покрытие удовлетворительного качества с содержанием титана 35-40%. Наплавку второго и последующих валиков покрытия необходимо производить с перекрытием не менее 1/3 ширины валика для стабильного формирования наплавленного слоя.

Механическую обработку поверхности наплавленного слоя необходимо производить для придания рабочей поверхности необходимых геометрических размеров и степени шероховатости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Способ аргонодуговой наплавки неплавящимся электродом позволяет формировать на поверхности меди и титана покрытия на основе купридов титана удовлетворительного качества.

2. Изменяя режимы наплавки и химический состав присадочных проволок можно управлять геометрическими параметрами, структурой, фазовым составом и свойствами наплавленных сплавов системы Ti-Cu.

3. Наплавленные сплавы системы Ti-Cu обладают высокой твердостью (250-530 HV), повышенной жаростойкостью и износостойкостью.

4. Сплавы системы Ti-Cu, полученные наплавкой, не смачиваются алюминием при активации поверхности флюсом системы NaCl-Na₃AlF₆-NaF, а также при активации поверхности флюсом NOCOLOK при температуре 720°C.

5. Интерметаллидные сплавы системы титан-медь обладают удовлетворительной термостойкостью и не разрушаются после большого числа циклов нагрева и охлаждения в различных средах.

6. Применение алюминиевой бронзы при наплавке позволяет значительно повысить износостойкость (более чем в 2 раза) и жаростойкость наплавленного металла за счет легирования интерметаллидного сплава алюминием.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Евстропов Д.А. Формирование структуры и свойств композиционных покрытий системы Си-Ті на поверхности медных деталей. [Текст]: диссертация канд. техн. наук: 05.16.09: защищена 15.11.16: утв. 15.11.16 /Евстропов Дмитрий Анатольеивч. -Волгоград, 2016. -199 с.

2. Bateni M.R. et al. The effect of novel Ti-Cu intermetallic compound coatings on tribological properties of copper [Текст] // Annals. – 2003. – Т. 24. – Р. 26.

 Морозова Е. А. Лазерное легирование поверхности титана медью [Текст] / Е.А. Морозова, В.С. Муратов // Успехи современного естествознания. – 2009. – №. 11.

4. Крашенинников С.В. Исследование процессов формирования покрытий методом диффузионной интерметаллизации [Текст] / С.В. Крашенинников, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак // Сварка взрывом и свойства сварных соединений: Межвузовский сборник научных трудов / ВолгГТУ.- Волгоград, 2002.- С.102-110.

5. Радюк А.Г. Формирование диффузионных слоев на поверхности меди и ее сплавов [Текст] / А.Г. Радюк, А.Е. Титлянов, А.Е. Украинцев // Цветные металлы. – 2007. – №5. – С. 95–97.

6. Шморгун В.Г. Диффузионные процессы на межслойной границе сваренного взрывом трёхслойного композита системы Си-Ті [Текст] / В.Г. Шморгун, О.В. Слаутин, Д.А. Евстропов, А.О. Таубе // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. - 2014. - № 4. - С. 36-39.

7. Зайт Б. Диффузия в металлах [Текст]: пер. с нем. // М., 1958. - 381 с.

8. Elrefaey A. Solid state diffusion bonding of titanium to steel using a copper base alloy as interlayer [Tekct] / A. Elrefaey, W. Tillmann // Journal of materials processing technology. $-2009. - T. 209. - N_{\odot}. 5. - P. 2746-2752.$

9. Rainer Schmid-Fetzer. Aluminium–Copper–Titanium [Текст] / Rainer SchmidFetzer // Landolt-Bornstein New Series IV. – Vol. 11A2. – MSIT. – 2005.
– P. 152-173

10. Landolt-Bornstein Ternary alloy system (Phase diagram, crystallographic and thermodynamic date) [Текст] // Materials Science and International Team, MSIT –P.156-173.

11. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. [Текст] / А.М. Захаров. –М.:Металлургия. -1990.

12. Dang Z. Systematic analysis of the structural, elastic, and electronic properties of Ti–Cu–Me (Me = Al, Ga, and In) ternary intermetallics [Tekct] / Z. Dang, Li Yitai, W. Yong, Z. Yongzhong // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – Vol. 75. – 2014. – P. 453–460

Клопотов В.Д. Тройные диаграммы на основе алюминида титана.
 Анализ и построение [Текст] / В.Д. Клопотов, А.И. Потекаев, А.А.
 Клопотов. // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т.
 323. – №. 2.

14. Marek M.I., 1987, Metals Handbook, 9th Edition, ASM International, Materials Park, OH, U.S.A, Vol.13, pp. 20-21.

15. Bateni M.R. et al. Oxidation behaviour of titanium coated copper substrate [Текст] // Surface and Coatings Technology. – 2001. –. vol. 139, pp.192-199.

16. Углов А.А. Массоперенос легирующих примесей при облучении металлов лазерным импульсом с немонотонным распределением энергии в луче [Текст] / А.А Углов, И.Ю. Смуров, К.И. Тагиров // М.: Металлы, 1991, № 2, с. 187 – 193.

17. Radek N. Experimental investigations of the Cu-Mo and Cu-Ti electrospark coatings modified by laser beam [Tekct] // Advances in Manufacturing Science and Technology. $-2008. - T. 32. - N_{\odot} . 2. - P. 53-68.$

18. Salehi M. Structural characterisation of novel Ti-Cu intermetallic coatings [Текст] / M Salehi., R Hosseini // Surface engineering. – 1996. – Т. 12. – №. 3. – Р. 221-224.

19. Середа, Б.П. Диффузионное титанирование как метод повышения износостойкости латуни и бронзы в агрессивных средах / Б.П. Середа, И.В.

Кругляк, В.П. Падалка и др. // [Электронный pecype]: <u>http://www.zgia.zp.ua/gazeta/METALURG_26_14.pdf</u>

20. Середа Б.П. Исследование физико-механических свойств многокомпонентных защитных покрытий на медных сплавах / Б.П. Середа, И.В. Кругляк, Д.О. Кругляк, Ю.В. Бондаренко // [Электронный pecypc]: http://www.zgia.zp.ua/gazeta/METALURG_24_17.pdf

21. Середа Б.П. Поверхностное упрочнение меди и медных сплавов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [Текст] / Б.П. Середа, И.В. Кругляк, Д.О. Кругляк // Металургія: наукові праці ЗДІА. – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2010. – Вип. 21. – С. 132-136.

22. Крашенинников С.В. Исследование особенностей формирования и свойств интерметаллидных покрытий систем Ті-Си и Ті-Ni на поверхности стальных деталей [Текст]: канд. техн. наук: 05.02.01 Волгоград, 2006 129 с. РГБ ОД, 61:07-5/59

23. Ковтунов А.И. Технология аргонодуговой наплавки и свойства сплавов системы титан-медь [Текст] / А.И. Ковтунов, Т.В. Семистенова, А.М. Острянко, Д.И. Плахотный // Сварка и диагностика.-2017.-№6.-С. 43–46.

24. Ковтунов А.И. Исследование процессов наплавки сплавов системы титан-медь с применением присадочной проволоки CuSi3 [Текст] / А.И. Ковтунов, А.М. Острянко // международная научно-практическая конференция «Инновационные исследования: проблемы внедрения результатов и направления развития».-2017.-С.62–66.

25. Ковтунов А.И. Исследование процессов формирования и свойств наплавленных купридов титана [Текст] / А.И. Ковтунов, А.М. Острянко, Т.В. Семистенова // международная научно-практическая конференция «Вызовы времени и ведущие мировые центры».-2018.-С.39-42.

26. Ковтунов А.И. Исследование процессов формирования, структуры и свойств наплавленных покрытий на основе сплавов системы Си-Ті [Текст] / А.И. Ковтунов, А.М. Острянко, Т.В. Семистенова // Вопросы материаловедения.-2018. -№1(93).2018.-С.175-180.
27. Инструкция по визуальному и измерительному контролю (РД 03-606– 03). Серия 03. Выпуск 39 [Текст] / Кол л. авт. — М.: Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-технический центр по безопасности в промышленности», 2006. — 104 с

28. ГОСТ 9.312-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия защитные. Методы определения жаростойкости [Текст]. - Введ. 30.06.1990.- М : Государственный комитет СССР по стандартам, 1989, - С.11

29. Технология нанесения покрытия для продления срока службы плит сборных слябовых кристаллизаторов // [Электронный ресурс]: http://rudmet.net/media/articles/Article_MPT_01_14_pp.26-27.pdf

30. Покрытия для стенок кристаллизаторов / [Электронный ресурс]: http://www.metaprom.lek.ru/ru/article14.html

31. Патент РФ № 2000123601/02, 14.09.2000. Исакаев М.-Э.Х. Способ ремонта кристаллизатора // [Электронный ресурс]: <u>http://bd.patent.su/2174000-</u>2174999/pat/servl/servlet8a32.html

32. M.R. Akbarpour Characterization and hardness of TiCu– Ti2Cu3 intermetallic material fabricated by mechanical alloying and subsequent annealing [Teкct] / M.R. Akbarpour, F.A. Hesari// Materials Research Express. – Vol.3. –№4. –P. 45-55.