

Влияние времени воздействия дугового разряда на микроструктуру композита Ti-TiC

И. Г. Жевтун^{a,b}, П. С. Гордиенко^a, В. Г. Курявый^a

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки,
Институт химии ДВО РАН,

пр. 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия, e-mail: jevtun_ivan@mail.ru

^bФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования,

Владивостокский государственный университет экономики и сервиса,
ул. Гоголя, 41, г. Владивосток, 690014, Россия

Рассмотрено влияние времени воздействия дугового разряда с графитовым анодом на морфологию и размеры зерен карбида титана, формируемых в объеме титанового сплава BT1-0.

Ключевые слова: титановые сплавы, карбид титана, композит, микроструктура.

УДК 669-179

ВВЕДЕНИЕ

Титановые сплавы, широко применяемые во многих отраслях благодаря важным эксплуатационным характеристикам (низкая плотность, высокая прочность и коррозионная стойкость), имеют при этом низкие антифрикционные свойства, обусловленные высокой активностью титана [1].

В работах [2, 3] для повышения антифрикционных свойств титановых сплавов их поверхность обрабатывалась электродуговым способом с использованием графитового анода в водном электролите. При данной обработке в поверхностном слое титанового сплава формируется гетерогенная микроструктура, состоящая из тонкодисперсных включений карбида титана, хаотично расположенных в титановой матрице. Такое распределение твердых включений в пластичной матрице способствует повышению антифрикционных свойств сплава, а также его стойкости к окислению [4]. Формируемый на титане износостойкий композитный слой глубиной до 2 мм может использоваться при изготовлении деталей и изделий, сочетающих малый удельный вес с абразивной и коррозионной стойкостью. Так, в [5] рассмотрена возможность создания режущего инструмента на основе Ti-TiC.

Отмечается [3], что форма и размеры карбидных включений зависят от времени воздействия дугового разряда. Цель настоящей работы – исследование микроструктуры поверхностного композитного слоя титанового сплава BT1-0 при различном времени горения дуги.

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Дуговой разряд возбуждался между графитовыми электродами (анод) и образцами из титано-

вого сплава BT1-0 (катод) в водном растворе 0,1–0,2% NaCl. Зазор между электродами составлял не более одного миллиметра. Ток в цепи составлял 100 А, диаметр анода $d_a = 4$ мм. Источником тока служила сварочная установка TIG160s (160 А). Время воздействия дугового разряда τ на поверхность титанового сплава (1, 2 и 3 с) фиксировали при помощи электронного секундомера (ошибка измерения 0,2 с). Более длительное поддержание дугового разряда при приведенных диаметрах анода невозможно ввиду самопроизвольного затухания, которое происходит из-за эрозии электродов и увеличения межэлектродного расстояния. Затем образцы шлифовали (снималось не более 0,3 мм поверхности).

Поверхность исследовали на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Hitachi S5500 с приставкой для энергодисперсионного анализа Thermo Scientific. Соотношение Ti:C по поверхности образцов определяли как среднее из нескольких (не менее пяти) значений элементного состава. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре «Bruker D8 ADVANCE» в Cu K_α -излучении; идентификацию полученных рентгенограмм выполняли по программе EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Гетерогенная микроструктура была выявлена путем вытравливания фазы карбида титана из титановой матрицы в концентрированной азотной кислоте (ч.д.а.).

РЕЗУЛЬТАТЫ

При однократном локальном воздействии электродугового разряда в водном электролите между графитовым анодом и катодно-поляризованным титановым сплавом в поверхностном слое последнего формируется объем переплавленного титана, содержащий зерна TiC. При таких условиях обработки в зоне воздей-

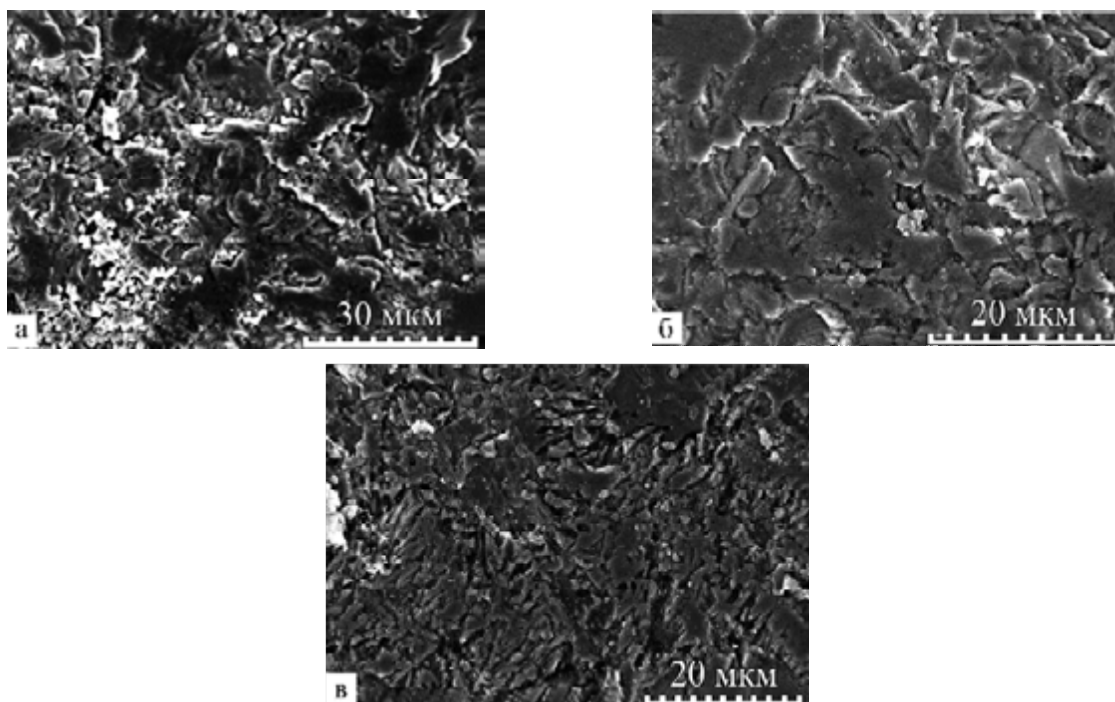


Рис. 1. Поверхность титанового сплава после обработки при времени воздействия τ , с: (а) – 1; (б) – 2; (в) – 3 (центральная область участка).

ствия дуги формируется восстановительная среда и получаемый карбид титана не содержит кислород [3]. После шлифования, по данным РФА, на поверхности всех трех групп образцов идентифицируются две фазы – Ti и TiC. Микрофотографии поверхности, характерной для каждого интервала времени обработки, приведены на рис. 1.

Следует подчеркнуть, что важно рассмотрение микроструктуры поверхности именно после единичного импульса, что не представляется возможным, например, при получении карбидсодержащих покрытий на титане методом ЭИЛ с графитовым анодом [6], так как при такой обработке используется многократное воздействие на поверхность, а толщина покрытия исчисляется десятками микрон [7].

Как видно из рисунка, при увеличении времени воздействия на поверхности более отчетливо различимы кристаллические включения. Причем с продолжительностью воздействия растет дисперсность таких включений. В среднем по поверхности образцов, обработанных при $\tau = 1$ и 2 с (рис. 1а и б соответственно), соотношение титана и углерода (Ti:C) колеблется в пределах от 2:1 до 3:1 независимо от места положения на локальном участке воздействия (в центре или на периферии).

Также при увеличении времени воздействия (на образцах с $\tau = 2$ и 3 с) на поверхности локальных участков визуально становятся все более различимы две области с четкими границами (рис. 2): периферийная область, имеющая при-

близительно одинаковое соотношение Ti:C = 3:1 на всех образцах (рис. 2, обл. 1), и ярко выраженная центральная область, отличающаяся более темным цветом, на поверхности которой значительно больше содержание углерода – Ti:C близко к 1:1 (рис. 2, обл. 2).

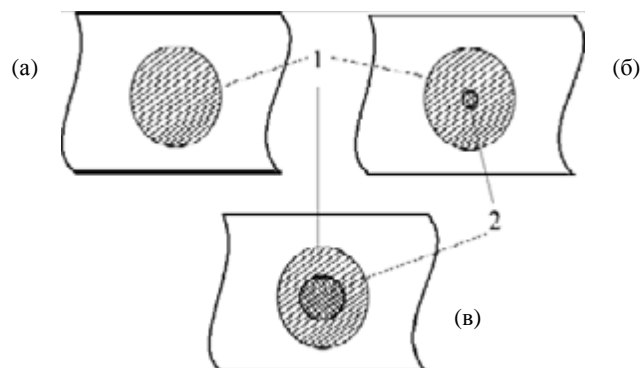


Рис. 2. Схематическое изображение локальных карбидсодержащих областей (при τ , с: (а) – 1; (б) – 2; (в) – 3).

Вследствие этого на образцах, обработанных 2 и 3 с, соотношение Ti:C отличается неравномерностью: по поверхности центральной области Ti:C близко к 1:1 (рис. 2, обл. 2), за ее пределами количество углерода значительно уменьшается и соответствует значениям на других образцах – Ti:C = 3:1 (рис. 2, обл. 1). Тонкодисперсные включения, наблюдаемые на поверхности области 2 после шлифовки (рис. 3), если учесть соотношение титана и углерода – 1:1, представляют собой кристаллы TiC, размеры которых варьируются от сотен нанометров до нескольких микрон.

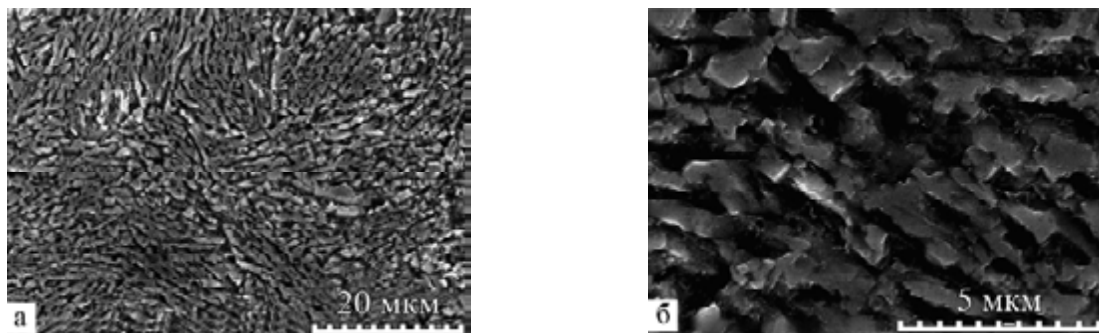


Рис. 3. Поверхность области 2 после шлифовки.

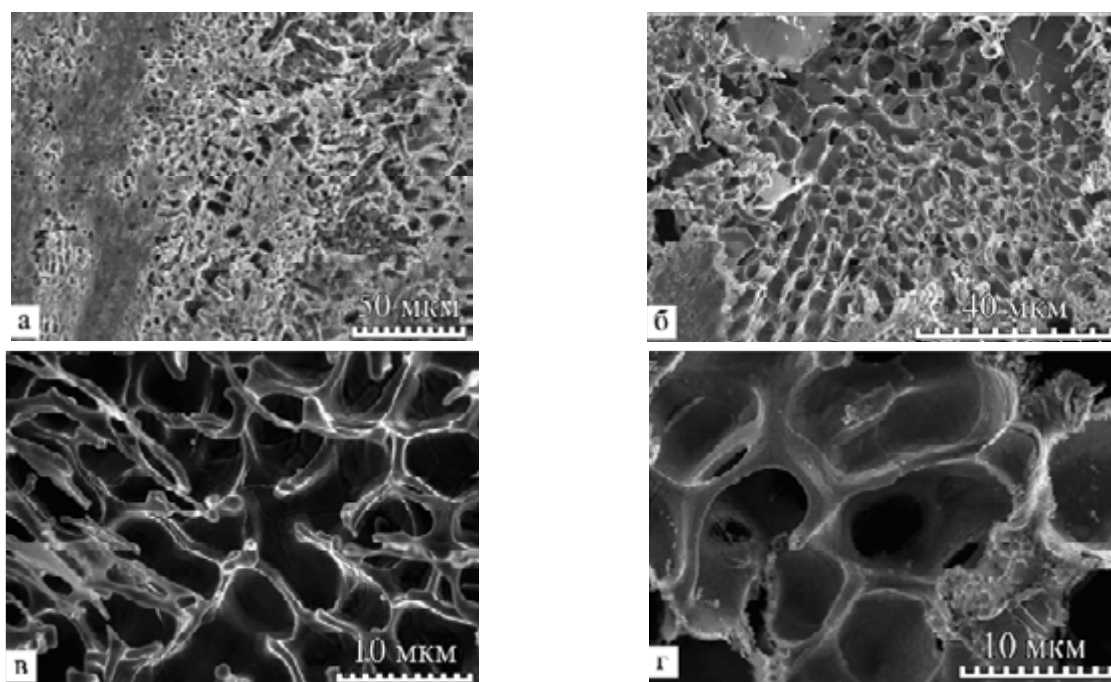


Рис. 4. Поверхность титанового сплава после электродуговой обработки ($\tau = 1$ с) и травления.

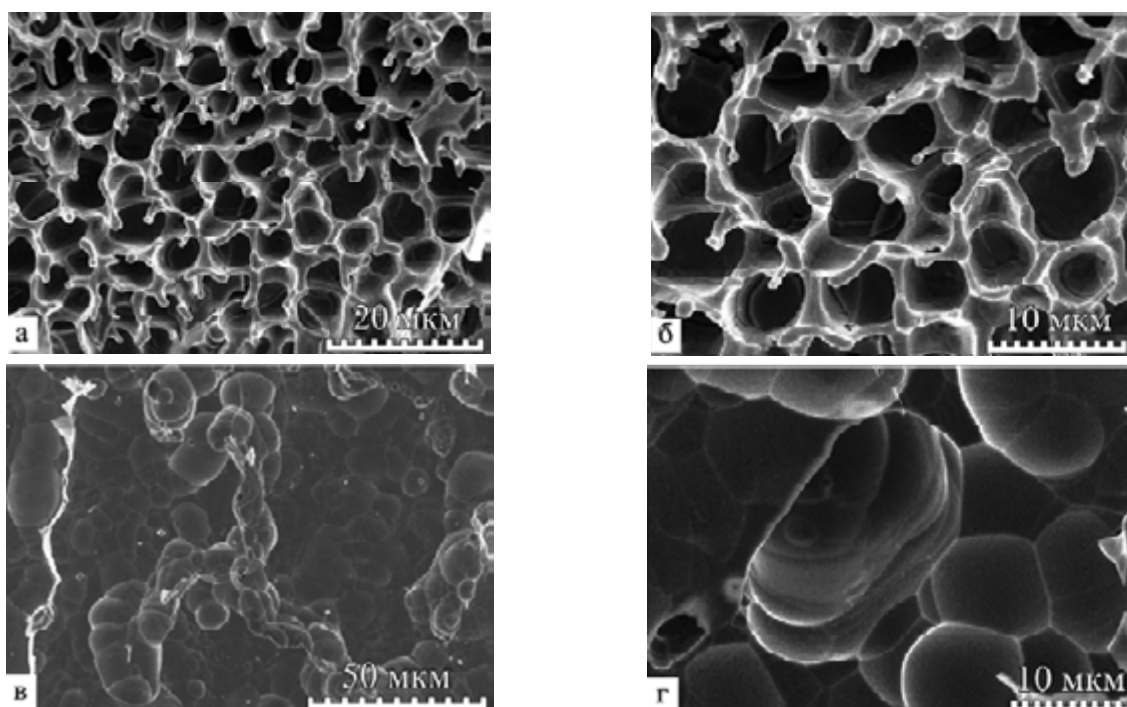


Рис. 5. Поверхность титанового сплава после электродуговой обработки ($\tau = 2$ с) и травления ((а), (б) – периферийная область, (в), (г) – центральная область участка).

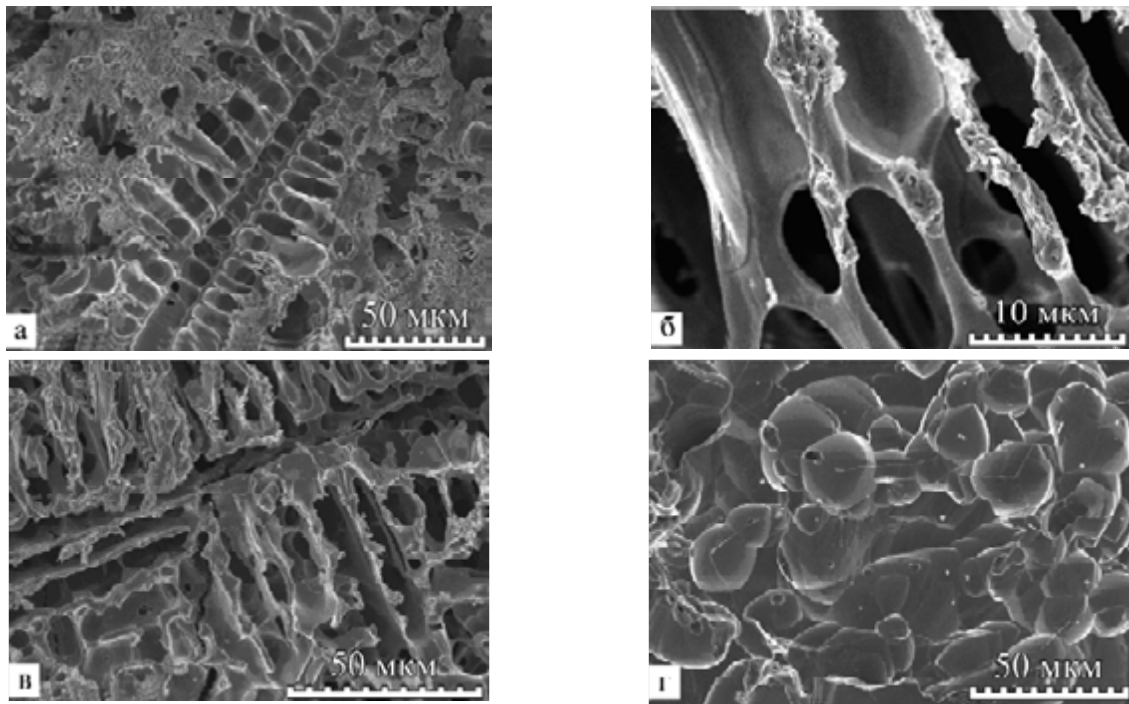


Рис. 6. Поверхность титанового сплава после обработки ($\tau = 3$ с) и травления ((а)–(в) – периферийная область; (г) – центральная область участка).

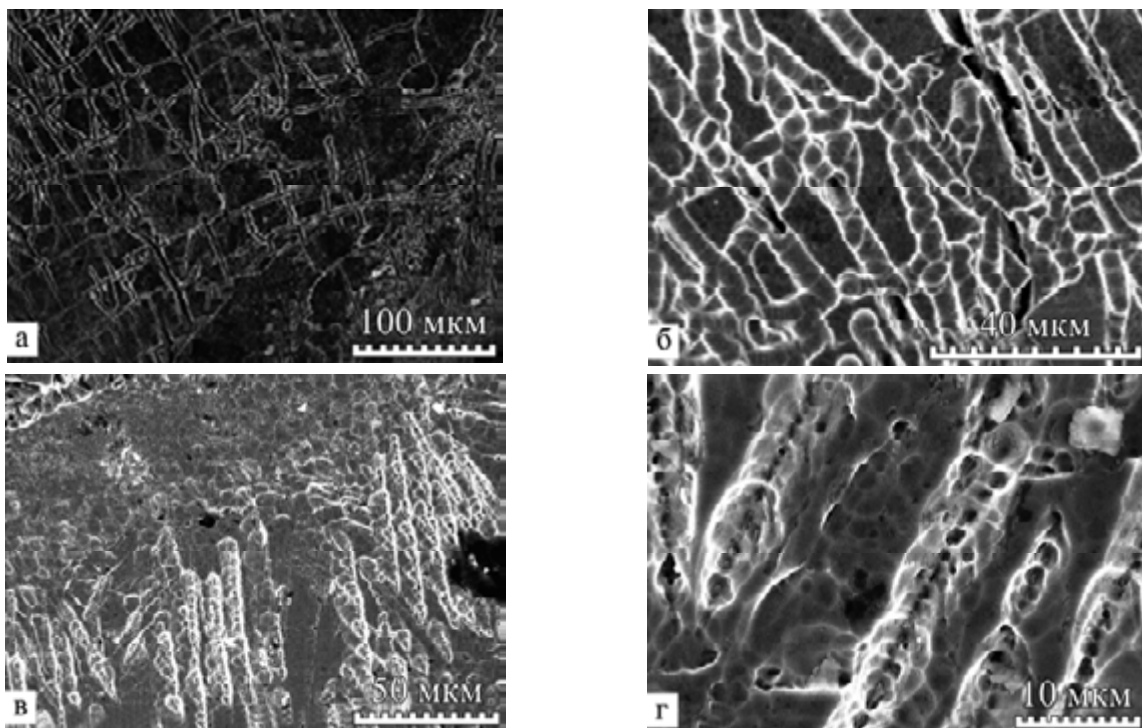


Рис. 7. Поверхность титанового сплава после обработки и травления в смеси $\text{HF} + 4\text{HNO}_3$.

Ранее [3] микроструктура композита Ti-TiC выявлялась селективным травлением в смеси кислот $\text{HF} + 4\text{HNO}_3$ (карбидные зерна вытравливаются, остается пористый титановый каркас). Однако при использовании такого подхода возможно только непродолжительное травление (5–30 с), так как более длительное взаимодействие сплава с раствором приводит к заметному травлению титановой матрицы (титан взаимодействует с плавиковой кислотой с образованием TiF_3 и H_2), что в свою очередь влияет на морфологию образовавшихся пор. Кратковременное же

взаимодействие с раствором зачастую не позволяет добиться полного вытравливания карбида с поверхности сплава, что также не дает четкого представления о микроструктуре композитного слоя. При использовании азотной кислоты в качестве травящего раствора удастся получить более точные результаты, хотя длительность процесса травления при этом значительно увеличивается из-за пассивации титановой матрицы.

После семи суток травления на поверхности участков можно наблюдать многочисленные поры, оставшиеся от вытравленных включений

TiC. По их форме и размерам можно судить о форме и размерах карбидных включений и таким образом получить информацию о микроструктуре образцов при различном времени воздействия.

На рис. 4–6 показаны микрофотографии поверхности образцов после травления. По данным энергодисперсионного анализа, состав на поверхности – 98–100% титан.

После травления образцов, обработанных при $\tau = 1$ и 2 с (рис. 4, 5 соответственно), следы, оставшиеся от карбидных включений, представляют собой сеть ячеек округлой формы, разделенных титановой связкой. Размеры зерен TiC составляют от единиц до десятков микрометров. Такая микроструктура характерна для всей поверхности локального участка при $\tau = 1$ с. На образцах, имеющих четко выраженную центральную область ($\tau = 2$ с), такая микроструктура характерна только для периферийных зон участка. В центре же, где соотношение Ti:C близко к 1:1 (рис. 5в,г), расположение карбидных включений, видимо, более «тесное», в результате чего после травления не наблюдается «ячеистой» микроструктуры с прослойками титановой связки.

На периферийных зонах образцов, обработанных 3 с (рис. 6а–в), форма карбидных включений заметно изменяется: вместо отдельных округлых зерен наблюдаются продолговатые образования, имеющие дендритное строение и направленные к центру участка. Длина их может достигать 200 мкм, ширина – 3–10 мкм.

Следует отметить, что форма и размеры подобных включений TiC в титановой матрице согласуются с полученными ранее результатами при использовании в качестве травящего раствора $\text{HF} + 4\text{HNO}_3$ (рис. 7).

ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химический механизм формирования карбидных включений в титановой матрице обсуждается в работах [2, 3]: первой стадией процесса пробоя между графитовым анодом и титановым катодом в электролите можно считать образование газового «мостика» (пузыря) под действием джоуль-ленцовского тепла [8], состоящего из продуктов термолитиза водного электролита (O и H), по которому далее и происходит пробой межэлектродного промежутка по известным законам газового разряда. Образовавшийся в момент дугового разряда плазменный канал наполняется преимущественно парами анода [9] (в данном случае – углерода). Пары углерода реагируют с кислородом, образуя газы CO и CO₂, что способствует формированию в зоне пробоя восстановительной водородсодержащей среды. На катоде под действием высокой температуры образуется объем расплавленного титана, в кото-

ром при реакции с парами углерода с высокой скоростью растут зерна карбида титана. При быстром остывании такого локального объема в водном растворе данный расплав, содержащий кристаллы TiC, «фиксируется», и в результате в зоне воздействия формируется титановый «скелет» с твердыми включениями карбида титана. Замечено также, что при проведении процесса выделяется водород.

Формирование в центре образцов с $\tau = 3$ с тонкодисперсных кристаллических зерен с высоким содержанием углерода (см. рис. 3), очевидно, связано с тем, что именно центральная область локального участка на катоде в момент плазменного воздействия обладает максимальной температурой (относительно периферийных областей), и именно туда поступает большее количество паров анода (углерода), а высокая скорость охлаждения приводит к снижению скорости роста зародышей карбидной фазы.

Рост карбидных зерен в длину на периферийных зонах (на образцах с $\tau = 3$ с), по-видимому, является результатом наложения нескольких факторов – не только достаточно длительное воздействие на поверхность высоких температур, способствующих формированию TiC на периферии участка, но и градиент температур между центральной и периферийной зонами, обуславливающий направленный рост зерен.

ВЫВОДЫ

Таким образом, при увеличении времени воздействия электродугового разряда с графитовым анодом на поверхность катодно-поляризованного титанового сплава ВТ1-0 увеличивается общее содержание углерода и карбида титана в локальном объеме сплава. С ростом времени воздействия наблюдается также разделение локального объема на центральные и периферийные зоны, резко отличающиеся по составу, морфологии и размерам зерен TiC.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горынин И.В., Ушков С.С., Хатунцев А.Н., Лошакова Н.И. *Титановые сплавы для морской техники*. СПб.: Политехника, 2007. 387 с.
2. Гордиенко П.С., Достовалов В.А., Жевтун И.Г., Харченко У.В., Баринов Н.Н., Кайдалова Т.А., Достовалов Д.В. Формирование карбидных фаз на катодно-поляризованной поверхности титана. *Коррозия: материалы, защита*. 2009, (7), 1–5.
3. Gordienko P.S., Zhevtun I.G., Dostovalov V.A., Kuryavyi V.G. and Barinov N.N. Composition and Structure of Carbon Rich Local Sections Formed on Titanium Alloys in Electrolytes. *Russian Engineering Research*. 2012, 32(2), 158–161.
4. Zhevtun I.G., Gordienko P.S., Kухлевская Т.С., and Mashtalyar D.V. Thermal Behavior of Carbide Zones

- on Titanium Alloys. *Russian Engineering Research*. 2013, **33**(6), 324–326.
5. Жевтун И.Г., Гордиенко П.С., Достовалов В.А., Верхотуров А.Д. Использование электродуговой обработки титановых сплавов для создания режущего инструмента на основе композита Ti-TiC. *ЭОМ*. 2013, **49**(4), 92–93.
 6. Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Бачу К. Особенности электроискрового легирования титана графитом. *Материалы Международной научно-технической конференции «Теория и практика механической и электрофизической обработки материалов», Комсомольск-на-Амуре*. 2009. С. 11–19.
 7. Михайлов В.В., Бачу К.А., Пасинковский Е.А., Перетятку П.В. К вопросу электроискрового легирования титана и его сплавов. *ЭОМ*. 2006, (3), 106–111.
 8. Наугольных К.А., Рой Н.А. *Электрические разряды в воде*. М.: Наука, 1971. 155 с.
 9. Филькенбург В., Меккер Г. *Электрические дуги и термическая плазма*. Пер. с нем. М.: Издательство иностранной литературы, 1961. 369 с.

Поступила 13.09.13

После доработки 31.10.13

Summary

This paper considers the influence of the time of the graphite-anode arc discharge on the morphology and size of titanium carbide grains formed in the titanium alloy VT1-0.

Keywords: titanium alloys, titanium carbide, composite, microstructure.