

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЯ ПОВЫШЕННОЙ ТВЕРДОСТИ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ ОТЛИВОК

Аннотация. Приведены разработанные рецептуры смеси для нанесения на периклазовые формы слоев на основе силикатного связующего на водной основе – «Лейксил». Для исследования использовали спеченную исходную форму, на поверхность которой наносилась смесь на основе «Лейксил» с добавлением порошков Ti и Al_2O_3 . Образцы с нанесенным покрытием были исследованы методами структурно-фазового анализа и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Разработан комплекс оборудования для автоматизированного нанесения композиционных покрытий, включая разработку системы управления комплексом. Исследование поверхностных слоев форм методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и структурно-фазового анализа показало, что, по крайней мере, два варианта защитных слоев из рассмотренных обеспечивают образование соединения Ti_3Al в поверхностных слоях формы и снижение слоя повышенной твердости на поверхности титановых отливок. Получение высококачественных титановых отливок без слоя повышенной твердости позволило расширить изготовление фасонных отливок из титановых сплавов для авиационной промышленности, медицины.

Ключевые слова: слой повышенной твердости, кремнийорганический гель, наночастицы, порошки титана и окиси алюминия

Слой повышенной твердости (СПТ), или альфи-рованный слой, образуется на поверхности титановых отливок в результате взаимодействия периклазовой (магнезитовой), корундовой формы с расплавом титановых сплавов (ОСТ 5Р.9071-88). СПТ приводит к снижению эксплуатационных свойств титановых изделий в условиях динамических нагрузок. Величина слоя повышенной твердости может достигать 500 мкм, а также может наблюдаться внедрение элементов формы в отливку. При изготовлении инертных к жидкому титану графитовых форм требуются операции по их механической обработке, что приводит к необходимости осуществления большого комплекса мероприятий по охране труда [1].

Для установления влияния толщины отливки на формирование слоя повышенной твердости была использована ступенчатая отливка и соответствующие образцы форм из этих ступеней (рис. 1).

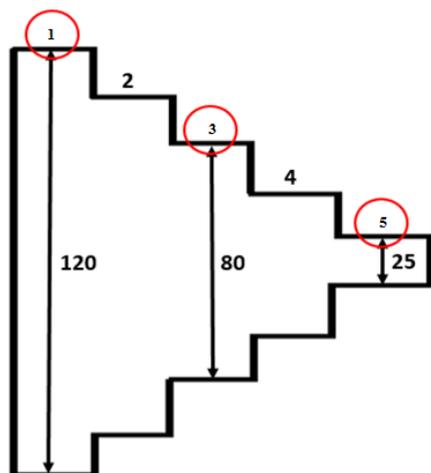


Рис. 1. Размеры титановых отливок для проведения экспериментов

Ступенчатая отливка использована для получения пятой ступени как основного объекта исследований. Такой подход позволил получать небольшие по размеру образцы без изготовления литниковых систем и специальных форм небольшого размера. Одним из решений проблемы уменьшения влияния СПТ является создание на поверхности, контактирующей с расплавом, барьерных покрытий [2-4].

Исследование барьерных покрытий

В работе [5] рассмотрено получение барьерных покрытий на оболочковых формах, применяемых в литье по выплавляемым моделям, путем нанесения силикатного связующего Remasol на водной основе (производство Великобритания). Было установлено, что покрытие, образованное при нанесении связующего Remasol на поверхность формы с последующей обсыпкой его электрокорундом, приводит к уменьшению образования и даже отсутствию слоя повышенной твердости. В работе [6] было предложено для предотвращения образования слоя повышенной твердости наносить на оболочковую форму из алюминия смесь из коллоидной двуокиси кремния с добавлением порошков титана и окиси алюминия. Сделано предположение, что слой повышенной твердости не образуется только в случае формирования в граничных слоях формы фазы Ti_3Al .

На основе приведенных данных была разработана рецептура смеси для нанесения на периклазовые формы слоев на основе силикатного связующего на водной основе – «Лейксил» (производство Россия, г. Казань). Связующее кремнезоль «Лейксил» представляет собой гидрогель диоксида кремния. Для исследований использовалась спеченная исходная форма, на поверхность которой наносилась смесь на основе «Лейксил» с добавлением порошков Ti и Al_2O_3 . Были рассмотрены шесть вариантов смесей (табл. 1).

Полученные после термообработки образцы с нанесенным покрытием были исследованы методами структурно-фазового анализа и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Данные представлены в табл. 1. Глубина анализа метода РФА составляет 3-5 мкм, что на несколько порядков больше глубины исследования методом РФЭС. Сочетание этих методов, дополняющих друг друга, позволило выбрать рецептуру и режимы термообработки покрытий, создающих в поверхностных слоях фазу Ti_3Al . РФА-анализ проводился с использованием рентгеновского дифрактометра MiniFlex (Rigaku) в $CoK\alpha$ -излучении в интервале углов от 20 до 90°. Качественный анализ структурно-фазового состояния проводился с помощью программы XPowder V. 2010.01.03 PRO. Так как поверхность образцов не идеально гладкая, линии в спектре РФА могут несколько смещаться.

Справочные данные РФА углов для фазы Ti_3Al (36, 38, 41, 54, 63, 71, 79, 89) [7-9] и для фазы TiO_2 (40, 42, 57, 62, 64, 70, 77) [8, 9]. Как следует из обработки дифрактограмм, имеется наложение линий, соответствующих фазам Ti_3Al и TiO_2 , как это видно из рис. 2.

Наиболее интенсивные линии, соответствующие фазе Ti_3Al , присутствуют в дифрактограмме образца G21 (см. рис.2).

Применение метода РФЭС позволило идентифицировать фазы, так как положение линий в РФЭС-спектрах, соответствующих структурам Ti_3Al и TiO_2 разнесены на большую величину. Так линии от структур Ti_3Al и TiO_2 в спектре $Ti2p_{3/2}$ разнесены на величину ~ на 5 эВ ($E_{св}$ 453,8 эВ и 458,8 эВ соответственно), а в спектре $Al2p$ ~ на 3 эВ ($E_{св}$ 71,4 эВ и 74,6 эВ) [27].

Таблица 1

Рецептура смеси, нанесенной на форму, и режимы термообработки формы с покрытием

№ п/п	Обозначение образца и соотношение компонентов (массовые доли)	Предварительная обработка	Температурный режим, °С
1	T15 $Al_2O_3:Ti$ (2:1) + Лейксил (1:0,78)	1 и 2 слой – выдержка на воздухе 90 мин, 3 слой – выдержка на воздухе 60 мин. Нагрев до 950°С, выдержка 2 ч, охлаждение. Нагрев до 1500°С, выдержка 2 ч, охлаждение	950 + 1500
2	X21 $Al_2O_3:Ti$ (2:1) + Лейксил (1: 0,78)	1 и 2 слой – выдержка на воздухе 90 мин, 3 слой – выдержка на воздухе 60 мин. Нагрев до 1050°С, выдержка 2 ч, охлаждение	1050
3	G21 $Al_2O_3 : Ti = 2:1$ + Лейксил (1: 0,78)	Нагрев до 1000°С, охлаждение до 150°С. Затем наносим покрытие в 3 слоя. Нагрев до 1050°С, выдержка 2 ч, охлаждение	1000 – 150 + 1050
4	X11 $Al_2O_3 : Ti$ (1:1) + Лейксил (1: 0,63)	1 и 2 слой – выдержка на воздухе 90 мин, 3 слой – выдержка на воздухе 60 мин. Нагрев до 1050°С, выдержка 2 ч, охлаждение	1050
5	G11 $Al_2O_3:Ti = 1:1$ + Лейксил (1:0,63)	Нагрев до 1000°С, охлаждение до 150°С. Нанесение покрытие в 1,2,3 слоя – выдержка на воздухе в течении 5 мин. Нагрев до 1050°С, выдержка 2 ч, охлаждение	1000 – 150 + 1050
6	TL Ti + Лейксил (1:2,37)	Нагрев до 110°С. Нанесение покрытия в 3 слоя. Нагрев до 1050°С, выдержка 2 ч, охлаждение	1050

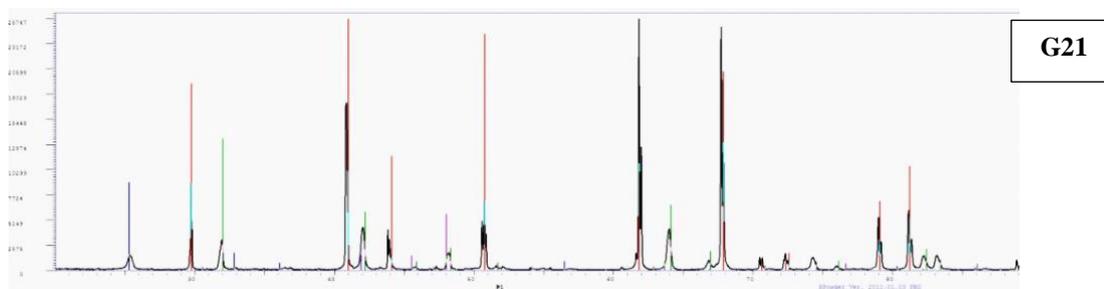


Рис. 2. Данные РФА образцов формы с покрытием на основе Лейксила (Прямоугольниками обозначены полосы, характерные для фазы Ti_3Al)

Анализ РФЭ-данных показал, что содержание элементов в поверхностных слоях образцов неодинаково, что очевидно связано с различием в рецептурах и режимов термообработки. Данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание элементов в поверхностном слое покрытия, ат.%

Образец	Элементы				
	C	O	Ti	Si	Al
T15	41,0	39,0	5,3	3,1	11,6
G21	54,2	31,0	1,14	10,4	3,2
X21	48,1	33,2	1,3	9,8	7,4
G11	49,0	36,0	1,3	11	2,7
T1	61,0	23,0	4,0	3,4	5,5

Наличие большого количества углерода связано с загрязнениями от инструментов, использованных при отборе проб. Травление в камере с удалением поверхностного слоя ~ 20 нм не привело к существенному уменьшению содержания углерода. Возможно, загрязнения находятся в углублениях шероховатой поверхности формы. Разложение РФЭ-спектров образца G21, который подвергался термообработке (1000°C, с последующим охлаждением до 150°C) перед нанесением смеси, показало, что в спектре $Ti2p_{3/2}$ имеются четыре линии с $E_{св}$ 453,8 эВ, 456,0 эВ, 458,8 эВ и 459,3 эВ, они показаны на рис. 3, которые можно отнести, соответственно, к соединениям Ti_3Al , TiO , TiO_2 (или к соединениям $(TiO_2)_{82}(SiO_2)_{18}$) и $(TiO_2)_{24}(SiO_2)_{76}$. Образование фазы Ti_3Al подтверждает линия в $Al2p$ -спектре с $E_{св}$ =71,4 эВ.

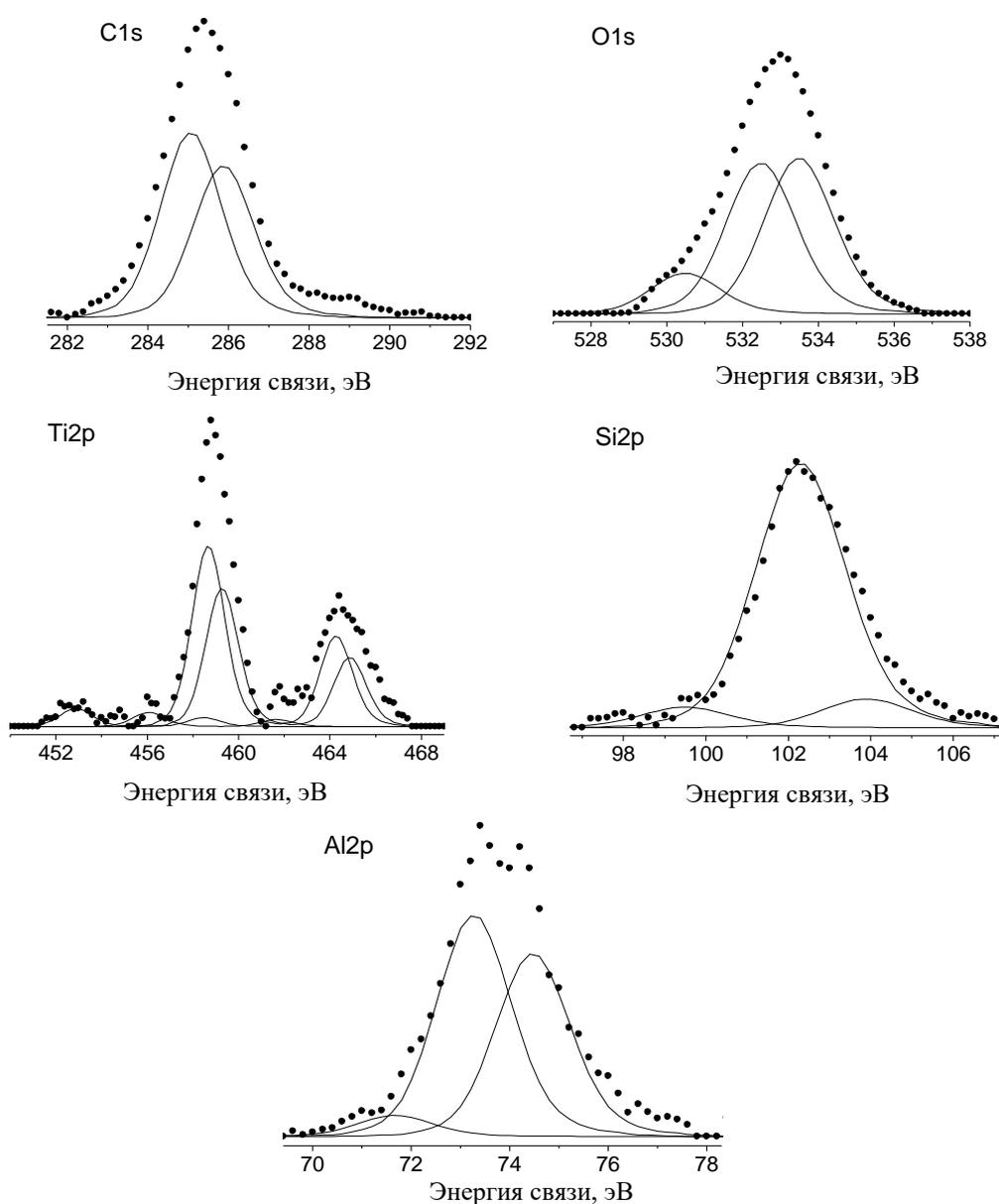


Рис. 3. РФЭ-спектры поверхности формы с покрытием G21

Исследование образца G11, подвергнутого той же самой термообработке, выявило, что в спектрах Ti2p3/2 и Al2p присутствуют линии, аналогичные линиям спектра образца G21, из чего можно заключить, что в образце G11 также имеется фаза Ti₃Al.

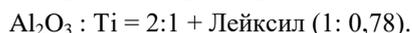
Однако РФА-анализ обнаружил присутствие фазы Ti₃Al в образце T15, что может быть связано с более высокой температурой нагрева образца, что позволило образовываться фазе Ti₃Al в более глубоких слоях покрытия.

Исследование форм в случае нанесения смеси Лейксил + титан не показало образования соединения Ti₃Al.

Выводы

1. Предлагается нанесение барьерных слоев на «магнетитовую» форму, используемую для литья изделий из титана. Барьерные слои представляют собой композиции на основе связующего «Лейксил» (Россия, г. Казань), состоящего из кремнийорганического геля и наночастиц окиси алюминия с введением в него порошков титана и окиси алюминия.

2. К использованию рекомендуются рецептуры композиций и режимы термообработки:



Нагрев до 1000°C, охлаждение до 150°C. Затем наносим покрытие в 3 слоя. Затем нагрев до 1050°C, выдержка 2 ч, охлаждение.



Нагрев до 1000°C, охлаждение до 150°C. Нанесение покрытие в 1,2,3 слоя – выдержка на воздухе в течении 5 мин. Затем нагрев до 1050°C, выдержка 2 ч, охлаждение.

Температурный режим, °C: 1000 – 150 + 1050.

3. Необходимо проведение дополнительных исследований для выявления влияния толщины покрытий и процентного содержания компонент на слои повышенной твердости на титановых отливках небольших размеров.

Список источников

1. Саубанов М.Н., Леушин И.О., Илларионов И.Е. Особенности изготовления титановых отливок в графитовых формах // Литейщик России. 2023. №9. С. 8-13.

Сведения об авторах

Саубанов Марат Нинарович – кандидат технических наук, главный металлург, АО «Зеленодольский завод имени А.М. Горького», Зеленодольск, Россия. E-mail: ogmet@zdship.ru

2. Оценка работоспособности отливок из литейного титанового сплава по результатам испытаний моделей / М.Н. Саубанов, И.О. Леушин, М.В. Иксанов, Н.Ф. Молчанова // Литейщик России. 2024. №1. С.
3. Саубанов М.Н., Леушин И.О. Теоретические и технологические основы изготовления литейных форм для титановых фасонных отливок // Литейщик России. 2024. №2. С.
4. Саубанов М.Н., Леушин И.О., Илларионов И.Е. Анализ формовочных материалов и смесей для производства титановых отливок // Перспективные материалы и технологии в авиадвигателестроении: материалы Всероссийской научно-технической конференции. Самара: ООО Полиграфия, ФГБОУ СамГТУ, 2023. С. 344-350.
5. Si-Young Sung, Beom-Suck Han and Young-Jig Kim. Formation of Alpha Case Mechanism on Titanium Investment. Cast Parts. Chapter from the book Titanium Alloys - Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications. Downloaded from: <http://www.intechopen.com/books/titanium-alloys-towards-achieving-enhanced-properties-for-diversified-applications>
6. Инновационные подходы к решению проблемы борьбы с образованием альфирированного слоя на отливках титана / А.А. Ишпаева, А.М. Ляхович, Н.Ф.Кашапов, М.Н. Саубанов // Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы - 2022 (МНТК «ИМТОМ-2022»): материалы XI Международной научно-технической конференции. Казань, 2022. С. 214-217.
7. Электронная спектроскопия / К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Кальман и др. М.: Мир, 1971. 494 с.
8. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.: Мир, 1987. 600 с.
9. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: справочник. М.: Химия, 1984. 256 с.
10. Wagner C.D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Ed. Muilenberg G.E. Eden Prairie / C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder. Minnesota, USA: Perkin-Elmer Corporation, 1978. P. 58.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

DEVELOPMENT OF METHODS AND MATERIALS FOR PREVENTION OF FORMATION OF COATING OF INCREASED HARDNESS ON THE SURFACE OF TITANIUM ALLOY CASTINGS

Saubanov Marat. N. – PhD(Eng.), main metallurgist Sciences, JSC «Zelenodolsk plant named after A.M.Gorky», Zelenodolsk, Russia. E-mail: ogmet@zdship.ru

Abstracts. There are mentioned developed mix formulation for coating the periclase mold with the coat made on the basis of silicate binder on water basis «Leiksil» in the article. For research is was used sintered mold, covered with mixture on the basis of «Leiksil» with addition of Ti и Al₂O₃ powders. Specimens with coating were examined by methods of structure phase analysis and X-ray fluorescence analysis (XFA) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was developed an equipment package for automated process of composite coatings, including control system development. Research of facial layers of molds by methods of X-ray photoelectron spectroscopy and structure phase analysis showed, that, at least, two methods of protective layers from researched, provide junction formation Ti₃Al in facial layers of mold and reducing of the layer of increased hardness on the surface of titanium castings. Getting of titanium castings of high quality without layer of increased hardness let to widen output of shaped casting of titanium alloys for air industry, medicine.

Keywords: layer of increased hardness, full factorial experiment, organic-silicon helium, nanoparticles, powders of titanium and aluminium oxide

Ссылка на статью:

Саубанов М.Н. Разработка методов и материалов для предотвращения образования слоя повышенной твердости на поверхности титановых отливок // Теория и технология металлургического производства. 2025. №3(54). С. 16-20.

Saubanov M.N. Development of methods and materials for prevention of formation of coating of increased hardness on the surface of titanium alloy castings. *Teoria i tehnologija metallurgiceskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2025, vol. 54, no. 3, pp. 16-20.