

## Антифрикционные наплавки на титановые сплавы

# 05, май 2012

DOI: **10.7463/0512.0383721**

Шаталов В. К., Фатиев И. С., Михайлов В. И., Грошев А. Л.

УДК 621.791.053

Россия, Калужский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана

Россия, ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт Петербург

[vkshatalov@yandex.ru](mailto:vkshatalov@yandex.ru)

Создание новой и совершенствование имеющейся техники требует применения прогрессивных технологических процессов, позволяющих повысить ресурс и надежность, обеспечить работоспособность деталей и узлов в самых жестких условиях эксплуатации, при высоких давлениях и температурах, в агрессивных средах, действии динамических и контактных нагрузок. Не менее важной задачей является снижение массы изделий благодаря применению новых материалов, конструктивно-технологических способов повышения несущей способности деталей. Этим вызваны расширяющееся применение титановых сплавов и процессов их упрочняющей технологии в ведущих отраслях машиностроения. Разрабатываются новые способы, технологии улучшения антифрикционных свойств и защиты от коррозии путем нанесения покрытий, получают развитие методы поверхностного легирования, напыления, и др.

Титан и его сплавы обладают крайне низкими антифрикционными свойствами и износостойкостью. На практике часто сталкиваются с интенсивным разрушением титановых сплавов в результате фреттинг-коррозии, схватывания с образования задиров. Низкие антифрикционные

свойства титановых сплавов трудно устранить подбором контактирующего материала, смазочного материала, оптимизацией конструкции.

Перспективными методами повышения антифрикционных свойств и износостойкости деталей из титановых сплавов при контактных нагрузках являются методы химико-термической обработки, направленные на физико-химическое модифицирование поверхностного слоя, и анодирование. При термическом оксидировании образуется слой окислов титана, для которого характерна высокая механическая прочность и износостойкость. Анодирование позволяет получать оксидные пленки, в состав которых входят отдельные антифрикционные составляющие.

Эффективным технологическим направлением повышения ресурса продукции авиа- и судостроения, изготовленной из титановых сплавов, находящейся в морской или другой агрессивной среде, работающей в условиях знакопеременных циклических и повторно-статических нагрузок или истирания, является наплавление в среде защитных газов на поверхности деталей слоя металла высокой твердости.

В качестве материала наплавочной проволоки широкое применение нашли сплавы 2В, ВТ6св, 7М обогащенные кислородом в результате термического оксидирования.

Примеси, содержащиеся в титане, состоят частично из элементов внедрения, частично из элементов, преимущественно металлов, образующих с титаном твердые растворы замещения. Элементы внедрения – кислород, азот, углерод и водород оказывают наиболее сильное влияние на механические свойства титана. Кислород и азот обладают наибольшей растворимостью в  $\alpha$ -титане и поэтому могут в наибольшей степени повысить твердость и предел прочности.

Распространенным способом насыщения титановых сплавов кислородом является нанесение устойчивых оксидных покрытий на поверхность проволоки.

Оксидные покрытия полученные методом термического или анодного оксидирования, отвечают требованиям прочности судового энергооборудования с учетом эксплуатационных условий и технологии изготовления.

Термическое оксидирование осуществляется при нагреве в воздушной среде при температуре 950°C и выдержке в течение 3÷4 часов. При этом на поверхности образуется окисная плёнка TiO и окалина TiO<sub>2</sub>. Образовавшаяся окалина подлежит удалению для предотвращения попадания в расплавленный металл. Несмотря на кажущуюся простоту, метод термического оксидирования имеет ряд существенных недостатков. Прежде всего, метод энергоемок, длителен и трудоемок, включает более 10 технологических операций. Очищенную от окалины проволоку подвергают вакуумному отжигу для удаления водорода и перераспределения кислорода по сечению проволоки.

Вакуумный отжиг необходим для снижения содержания водорода в сплаве до безопасного уровня, при котором не развивается водородная хрупкость в процессе эксплуатации. Поскольку последующий непременно отжиг является дополнительной операцией, то такая технология повышает стоимость наплавочной проволоки.

В силу указанных недостатков термического оксидирования, а также возрастающих требований к качеству наплавленного слоя, разрабатываются новые технологические процессы, основанные на последних достижениях науки и техники. Выбранный нами один из них - микродуговое оксидирование (МДО), обладает относительной простотой процесса, возможностью гибкого управления энергетическими и временными характеристиками, оптимизацией их параметров. Метод МДО основан на анодном оксидировании в растворах электролитов при высоких потенциалах вызывающих протекание микроплазменных пробоев на аноде – микродуги.

МДО-покрытия обладают незначительной дефектностью по сравнению с термическими пленками: в них отсутствуют сквозные поры, микротрещины, что было доказано различными методами, в том числе анодной активацией

МДО-пленок в растворах галогенидов. Подтверждением этому служат данные по газопроницаемости по кислороду и водороду. Поэтому к наплавочной проволоке обработанной МДО предъявляются менее жесткие требования при длительном хранении. По данным электронного микронзондового анализа, МДО-покрытия наряду с кристаллической фазой оксида титана (анатаз, рутил) содержат рентгеноаморфную фазу, состоящую из элементов Al, P, Ti, O. Пленки, содержащие рентгеноаморфную фазу, обладают большей пластичностью по сравнению с кристаллической фазой. Кроме того, поверхностный слой металла, прилегающий к пленке, имеет более мелкозернистую структуру, чем основа, что может являться дополнительным фактором, повышающим пластические свойства материала [1, 2].

По данным рентгенофазного, рентгеноспектрального и микронзондового анализа покрытия состоят из  $TiO_2$  в модификации анатаз и содержат до 8 % (массовая доля) фосфора при оксидировании в фосфатном электролите и до 20 % алюминия при оксидировании в алюминатном электролите ( $NaAlO_2$ ). Фазовый состав при оксидировании в алюминатном электролите пленки  $Al_2TiO_5$ .

При анализе фазового состава покрытий сформированных в электролитах, содержащих анионы ( $PO_4$ ,  $HPO_4$ ) в широком диапазоне концентраций был обнаружен анатаз; а в электролитах, содержащих анионы  $SO_4$  – рутил. Анатаз растворяется в титановых сплавах лучше рутила. В таблице 1 приведены применяемые электролиты и режимы МДО при получении наплавочной проволоки.

Водные щелочные растворы алюмината натрия широко применяются для анодирования различных металлов при потенциалах искрения. При этом в зависимости от концентрации, фазовый состав может состоять из анатаза  $TiO_2$  или шпинели  $Al_2TiO_5$ , возможны и другие соединения. При оксидировании сварочной проволоки покрытие получилось рыхлым, недостаточно прочным, осыпающемся при изгибе проволоки. Обработка в сложных электролитах, содержащих  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  в концентрации 10 г/л и  $NaAlO_2$  в концентрации

5 г/л позволяет получать оксидные покрытия состоящие из анатаза и шпинели, причем соотношение перечисленных фаз определяется как режимами, так и составом электролита. Более прочным получается оксидное покрытие сформированное при последовательной обработке: вначале в растворе  $\text{NaAlO}_2$ , затем в растворе  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . В результате проведенных экспериментов выявлено, что в условиях микроплазменного разряда на поверхности металлов формируется прочное сцепление и с основой пленки.

Толщина оксидного покрытия на титановых сплавах, в основном, определяется плотностью тока, временем протекания процесса и температурой электролита. Толщину покрытия на сварочной проволоке диаметром 2÷4 мм контролировали по образцу свидетелю размером 2x20x40 мм прибором «КОНСТАНТА-К5». На оксидированной проволоке (за исключением мест контакта с приспособлением) не должно быть мест не покрытых окисной пленкой, нарушающих покрытие царапин и прижогов. Поверхность покрытия, полученного МДО, должна быть однородной и иметь цвет от светло-серого до темно-серого с различными оттенками.

Таблица 1

Электролиты и режимы МДО наплавочной проволоки.

Состав электролита	Концентрация г/л	pH	Уф, В	Время выдержки мин.	Температура, С°	Толщина слоя, мкм
Тринатрий фосфат, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ГОСТ 201-76	14	10,8	300	15	19	10
Алюминат натрия $\text{NaAlO}_2$	15	11,8	300	14	19	10
Жидкое стекло, $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , ГОСТ 13078-81	20	11,5	330	15	19	12

Первые же наши эксперименты подтвердили перспективность метода. Наплавленный металл аргонодуговым способом неплавящимся электродом с присадочной проволокой обработанной МДО по структуре, качеству и твёрдости соответствовал предъявляемым техническим требованиям. В процессе исследований были открыты два весьма важных преимущества новых способов перед применяющимся много лет способом термического оксидирования сварочной проволоки 7М:

- МДО, в отличие от термического оксидирования, не приводит к повышению содержания водорода в проволоке, что позволяет исключить вакуумную дегазацию (операцию весьма трудоёмкую и энергоёмкую) вместе с закалкой в воду и последующей механической доочисткой.
- МДО отличается значительно большей производительностью по сравнению с термическим оксидированием.

В таблице 2 приведены для сравнения технологические операции выполняемые при наплавке проволокой обработанной термическом оксидировании и МДО.

Предлагаемый способ, как показали исследования, позволяет обеспечить качество наплавляемого металла соответствующее требованиям ОСТ 5.9994-86 как при условии совмещения наплавки с высокотемпературной прокаткой (ВТП), так и без. В процессе наплавки имеют место как дефекты, вызванные непосредственно сваркой (непровар, незаплавленные кратеры, пористость и др.), так и дефекты характерные для прокатки в процессе сварки. Контроль качества наплавки с прокаткой проводился теми же видами контроля, что и сварных соединений без прокатки.

Наплавка осуществлялась в 7 слоёв до достижения высоты 7-8 мм. Ширина наплавки при этом составляла 12-14 мм. Скорость наплавки каждого слоя 0,16 м/мин, скорость подачи присадочной проволоки диаметром 4 мм - 0,4 м/мин, нагрузка на ролик от гидроцилиндра – 800 кгс. Продувка камеры аргоном перед наплавкой осуществлялась в течение 6 минут с расходом

аргона 6 л/мин. В процессе наплавки аргон продолжал поступать в камеру через сопло горелки с расходом 10 л/мин. После завершения наплавки каждого слоя процесс приостанавливался на 1 минуту для подстуживания металла и возобновлялся вновь.

Без ВТП избавиться от образования пор, а иногда и трещин не представляется возможным, так же как и при наплавке термически оксидированной проволокой из сплава 7М [3]. Об этом свидетельствует многолетний опыт применения проволоки марки 7М, оксидируемой по ОСТ 5.9994-86, и приведенные в нём нормы по допусжаемому количеству и величине пор в наплавках на титановую арматуру.

Для реализации новых технологических процессов, включающих в себя наплавку и прокатку, разработан и изготовлен ряд специализированных установок, а также созданы деформирующие устройства.

Промышленное применение методов потребовало решение ряда сложных задач. К их числу следует отнести оценку влияния прокатки на изменение параметров режима сварки, стабильность характеристик механических свойств после прокатки, возможность использования прокатки для устранения дефектов внешнего формирования шва, разработку оборудования и оснастки, предназначенного для реализации предлагаемых технических решений.

## Технологические операции при термическом оксидировании и МДО

Операция	Термическое оксидирование	МДО
Протирка	+	-
Контроль на затиры	+	+
Обезжиривание	+	-
Промывка теплой водой	+	-
Декапирование	+	-
Холодная промывка	+	-
Контроль на смачивание и нейтральность	+	-
Промывка	+	+
Сушка	+	+
Оксидирование	+	+
Контроль качества	+	+
Закалка на воду	+	-
Удаление окалины	+	-
Вакуумный отжиг	+	-
Определение содержания кислорода. Контроль	+	+

## Выводы:

1. Предложен и осуществлён новый способ легирования наплавляемого на титановые сплавы металла через покрытие методом МДО наносимое на титановые сварочные проволоки, с целью повышения его твёрдости и антифрикционных свойств.

2. Разработан способ нанесения легирующего покрытия на титановые сварочные проволоки методом МДО, позволяющий при наплавке с ВТП на

титановые детали получать металл твёрдостью до HV 5000 МПа, по качеству отвечающий требованиям ОСТ 5.9994-86.

3. Получение наплавкой оксидированной проволокой металла с твёрдостью HV 5000 МПа не сопровождается образованием трещин даже при наплавке без подогрева заготовки и последующего отжига.

4. Микродуговое оксидирование не приводит к наводороживанию проволоки и не требует её вакуумной дегазации и механической доочистки от следов окалины - операциям трудоёмким и энергоёмким, неизбежным при термическом оксидировании по существующей технологии.

5. Повышение твёрдости наплавляемого металла оксидированной проволокой вызывает необходимость увеличения усилия на прокатный ролик для ликвидации пор и других возможных несплошностей высокотемпературной прокаткой, без которой получение качественных наплавов невозможно.

#### Список литературы

1. П.С. Гордиенко, С.В. Гнеденков. Мигродуговое оксидирование титана и его сплавов. Владивосток. Дальнаука. 1997. 179 с.
2. Л.В Лысенко, В.Ф. Щербинин, В.К. Шаталов Энерготехнологические свойства титана и его сплавов в безводных средах. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998..110 с.
3. И.В. Козлов, В.И. Михайлов, В.А.Семенов, К.Д. Хромушин, И.С. Фатиев. Исследование качества оксидированного титанового сплава ПТ-7М, наплавленного с применением высокотемпературной прокатки. ЦНИИ КМ «Прометей», Научно-технический журнал «Вопросы материаловедения». № 3(51), 2007. С. 214-217.

## Antifriction surfacing of titanium alloys

# 05, May 2012

DOI: 10.7463/0512.0383721

Shatalov V.K., Fatiev I.S., Mihailov V.I., Groshev A.L.

Russia, Bauman Moscow Technical University, Kaluga Branch  
Russia, FSUE CRISM "PROMETHEY", Saint Petersburg  
[vkshatalov@yandex.ru](mailto:vkshatalov@yandex.ru)

The authors consider a method of improving antifriction properties of surfacing of titanium alloy parts. Technological operations of thermal and micro-arc oxidation methods aimed at surfacing the wire with stable oxide layer development are compared.

---

Publications with keywords: [properties](#), [titan](#), [hardness](#), [surfacing](#), [welding](#), [wire](#), [electrolytes](#), [oxidation](#)

Publications with words: [properties](#), [titan](#), [hardness](#), [surfacing](#), [welding](#), [wire](#), [electrolytes](#), [oxidation](#)

---

### References

1. Gordienko P.S., Gnedenkov S.V. *Mikrodugovoe oksidirovanie titana i ego splavov* [Microarc oxidation of titanium and its alloys]. Vladivostok, Dal'nauka, 1997. 179 p.
2. Lysenko L.V., Shcherbinin V.F., Shatalov V.K. *Energotekhnologicheskie svoistva titana i ego splavov v bezvodnykh sredakh* [Energotechnological properties of titanium and its alloys in waterless environments]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 1998. 110 p.
3. Kozlov I.V., Mikhailov V.I., Semenov V.A., Khromushin K.D., Fatiev I.S. Issledovanie kachestva oksidirovannogo titanovogo splava PT-7M, naplavlennogo s primeneniem vysokotemperaturnoi prokatki [Study of the quality of oxidized titanium alloy PT-7M, deposited with the use of high-temperature rolling]. *Voprosy materialovedeniia*, 2007, no. 3(51), pp. 214-217.