

УДК 537.528:621.74:669.017.3

РОЗРЯДНОІМПУЛЬСНА ПІДГОТОВКА МОДИФІКАТОРА СИСТЕМИ Ti–TiC І ЙОГО ВПЛИВ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛУ

О. М. СИЗОНЕНКО¹, С. В. ПРОХОРЕНКО^{2,3}, Є. В. ЛИПЯН¹,
А. Д. ЗАЙЧЕНКО¹, М. С. ПРИСТАШ¹, А. С. ТОРПАКОВ¹,
М. О. ПАЩИН⁴, Р. ВОЙНАРОВСЬКА-НОВАК², Є. ШЕРЕГІЙ²

¹ Інститут імпульсних процесів і технологій НАН України, Миколаїв;

² Center of Microelectronics and Nanotechnology, University of Rzeszow, Польща;

³ Національний університет "Львівська політехніка";

⁴ Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ

Показано, що введення 0,01 mass% модифікатора Ti–TiC, синтезованого високовольтною електророзрядною обробкою порошку Ti у гасі та брикетованого за допомогою іскрового плазмового спікання, дало змогу зменшити розмір зерна з 1...2 до 0,2...0,6 мкм в усіх модифікованих зразках жароміцного сплаву СМ88У. При цьому границя міцності на розрив за температури 900°C становила 65...69 МПа, а довготривала міцність зросла у середньому на 20%.

Ключові слова: високовольтний електричний розряд, модифікатор структури литих сплавів, металургія, диспергування, карбідизація, титан, карбід титану.

Вступ. Введення в розплави модифікаторів є одним з традиційних способів отримання дрібнозернистих металевих структур, бо що більше зародків в одиниці об'єму розплаву, то більше кристалів утворюється і вони дрібніші, а значить механічні властивості металу є кращі [1, 2]. Зокрема, в умовах виробництва газових турбін актуальною є модифікація жароміцного сплаву СМ88У [3]. Більшість модифікаторів виготовляють методами порошкової металургії, при цьому найперспективнішими є ультра- та нанодисперсні порошкові суміші. На сьогодні основні напрямки розвитку методів отримання сумішей – це удосконалення існуючої техніки і технологічних процесів, які базуються на поширених механічних способах подрібнення матеріалів та пошук принципово нових способів подрібнення, дослідження й розроблення ефективних видів техніки і технології [4–7].

Перший напрямок має на меті підвищити коефіцієнт корисної дії руйнування і питомої продуктивності, зводиться до вдосконалення існуючих і створення нових машин (дробарок і млинів) підвищеної продуктивності [6, 7] і супроводжується підвищенням енерговитрат, металоемністю конструкцій, використанням дорогих високоякісних сталей і сплавів поряд з непропорційно малим зростанням техніко-економічних показників.

Другий напрямок – пошук принципово нових способів подрібнення, зокрема електрофізичних [8–10]. Так, одним з ефективних електрофізичних методів є розрядноімпульсна підготовка порошків шляхом використання високовольтного електричного розряду (ВЕР) у дисперсній системі рідина–порошок. Це циклічний процес, який характеризується виділенням енергії в каналі розряду впродовж мікросекунд та супроводжується дією хвиль стиснення (які за певних умов транс-

формується в ударні) потужних гідропотоків, кавітації, електромагнетних і термічних полів [8–10].

За циклічної дії ВЕР можливе тонке подрібнення хвилями тиску через виникнення великої кількості дефектів у порошок, що сприяє зниженню енергії руйнування кристалів та утворенню активних центрів і полегшує хімічну взаємодію між елементами системи в умовах динамічного навантаження.

Завдяки використанню вуглеводневої рідини як робочого середовища за ВЕР і сумішей порошків можна не тільки виключити їх окиснення, але й створити термодинамічні умови для піролізу рідини з утворенням твердофазного вуглецю, який здатен вступати в реакції карбідизації з частинками порошків, утворюючи наноструктурні зміцнювальні фази [11].

Мета роботи – дослідити вплив модифікатора системи Ti–TiC після ВЕР синтезу та брикетування методом іскрового плазмового спікання (ІПС) на зміну структури та властивостей литого сплаву СМ88У.

Методика досліджень. Експериментальні дослідження диспергування та фазоутворення за ВЕР обробки порошку Ti фракції $d_m = 60 \mu\text{m}$ у освітлювальному гасі (ТУ 3840158–10–90) виконували на експериментальному стенді, описаному раніше [10]. Порошок Ti обробляли ВЕР у режимах з енергією одиничного розряду $W_1 = 0,25$ та 1 kJ зі зміною питомої енергії обробки від $W_{sp} = 2,5 \text{ MJ/kg}$ до $W_{sp} = 20 \text{ MJ/kg}$ з різною кількістю імпульсів.

Щоб оцінити ступінь впливу ВЕР у гасі на морфологію та розміри частинок порошків, відповідно до ГОСТ 23402-78, використовували оптичний мікроскоп БІОЛАМ-І з максимальним збільшенням $\times 1350$, растровий електронний мікроскоп РЕММА-102 з діапазоном збільшень від 10 до 250000, растровий електронний мікроскоп JEOL JEM-2100F з діапазоном збільшень від 50 до 1500000, цифрову фотокамеру Canon.

Рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі загального призначення ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Ідентифікували фази за базами даних JCPDS ICDD PDF2 і POW COD. Для кількісного фазового аналізу за дифрактограмами використовували методику RIR (Reference Intensity Ratio).

Синтезовану ВЕР шихту складу Ti–TiC використовували як модифікатор структури сплаву СМ88У. Для його введення необхідний консолидований порошок, тому його брикетували методом ІПС на розробленому в Інституті імпульсних процесів і технології НАН України дослідному обладнанні [12]. Спікали в графітій матриці у вакуумі (10^{-4} MPa) за механічного навантаження на графітові пуансоны 30 MPa шляхом пропускання крізь порошок суміш струму з амплітудою $1,1 \text{ kA}$, який є суперпозицією постійного та пульсуючого струмів з частотою 10 kHz за робочої напруги 2 V . Маса порошкової засипки $7,5 \text{ g}$, тривалість витримки 300 s за температури 600°C . В результаті ІПС отримали зразки із пористістю $\sim 40\%$, діаметром 20 mm та висотою 5 mm .

Модифікували структуру ливарного жароміцного сплаву СМ88У (також відомий як ХН57ВКЮТМБЛ, густина 8100 kg/m^3 , модуль Юнга $1,79 \cdot 10^6 \text{ MPa}$, коефіцієнт Пуассона $0,3$) брикетованим матеріалом системи Ti–TiC на ДП НВКГ “Зоря”–“Машпроект” у вертикальній індукційній вакуумній пічці VIM-25 так: керамічну форму перед литтям прогрівали до 900°C ; у формі розміщували заготовку сплаву СМ88У масою 7 kg та два зразки модифікатора; нагріту форму розміщували у камері печі, в якій створювали вакуум; плавили СМ88У в індукційній печі; розплав виливали у форму, яку потім повільно охолоджували.

Після охолодження та кристалізації сплаву вирізали зразки та виготовляли мікрошліфи у повздовжніх та поперечних напрямках. Досліджували розмір зерна на поверхні шліфів, границю міцності на розрив за температури 900°C (σ_{900}) та

довготривалу міцність сплаву за сталого навантаження 280 МПа (визначали час до руйнування t_{280} , h). Результати досліджень порівнювали із нормативними властивостями сплаву згідно з інструкціями ДП НВКГ “Зоря”–“Машпроект” И ЖАКИ 105.015 ($\sigma_{900} = 65$ МПа) [13].

Результати досліджень та їх обговорення. Вихідний порошок Ті мав розподіл за розмірами близький до нормального та середній піковий діаметр частинок $d_m = 60$ μm (рис. 1). ВЕР обробка з одиначною енергією $W_1 = 1$ кДж призвела до подрібнення, ефективність якого залежить від її питомої енергії. Так, згідно з результатами оптичної мікроскопії, після обробки із $W_{sp} = 2,5$ МДж/кг 65% частинок мали розміри $d_m = 10$ μm , а зі збільшенням питомої енергії до $W_{sp} = 5$ МДж/кг 40% – < 5 μm , а 15% – < 1 μm .

Зменшення одиначної енергії обробки з $W_1 = 1$ кДж до 0,25 кДж призвело до зниження ефективності подрібнення, але зберігалась залежність результату від питомої енергії. Так, після обробки у режимі з $W_1 = 0,25$ кДж та $W_{sp} = 10$ МДж/кг пікова кількість частинок із $d_m = 10$ μm становила 55%, а збільшення W_{sp} з 10 до 20 МДж/кг дало змогу збільшити кількість частинок $d_m = 10$ μm до 65%. Зменшення ефективності подрібнення зі зниженням одиначної енергії пов’язане з послабленням гідродинамічного впливу, який залежить від одиначної енергії імпульсу обробки, що діє на амплітуду тиску хвилі стиснення та швидкість розповсюдження її фронту [14, 15].

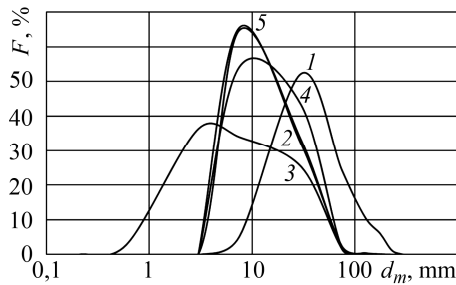


Рис. 1. Розподіл вмісту F частинок порошку Ті за значеннями середнього діаметра d_m до (1) та після ВЕР обробки із $W_1 = 1$ кДж, $W_{sp} = 2,5$ МДж/кг (2), $W_1 = 1$ кДж, $W_{sp} = 5$ МДж/кг (3), $W_1 = 0,25$ кДж, $W_{sp} = 10$ МДж/кг (4) і $W_1 = 0,25$ кДж, $W_{sp} = 20$ МДж/кг (5).

Fig. 1. Distribution of the contents F of Ti powder particles by the values of average diameter d_m before (1) and after high voltage electric discharge (HVED) treatment with $W_1 = 1$ кДж, $W_{sp} = 2.5$ МДж/кг (2), $W_1 = 1$ кДж, $W_{sp} = 5$ МДж/кг (3), $W_1 = 0.25$ кДж, $W_{sp} = 10$ МДж/кг (4) and $W_1 = 0.25$ кДж, $W_{sp} = 20$ МДж/кг (5).

Слід зазначити, що в результаті обробки зростає кількість частинок сферичної форми розміром < 1 μm , які можуть виникати через електроерозійний винос з поверхні частинок (абляція).

Отже, всі діючі чинники за ВЕР можна розділити на дві групи – механічні, до яких належать хвиля стиснення, гідропотоки за пульсації парогазової порожнини та кавітація, і термічні – низькотемпературна плазма в каналі розряду і мікроплазмових утвореннях між частинками, а також розрядний струм, який протікає через частинки оброблюваного металу та призводить до електроерозійного руйнування порошку. При ВЕР створюються умови (тиск у каналі розряду досягає 1 ГПа, а температура там може досягати 50000 К) для піролізу газу з утворенням твердофазного нановуглецю. Синтезовані наночастинки вуглецю різних алотропних модифікацій, зокрема C_{60} та C_{70} , здатні вступати в хімічну взаємодію з частинками титану, утворюючи наноструктурні зміцнювальні карбідні фази [8–12, 16, 17]. Тому ВЕР обробка вихідного порошку Ті в гасі, крім його подрібнення, дає змогу синтезувати карбід титану без додавання додаткового графіту на відміну від більшості методів отримання модифікатора системи Ті–ТіС [4–7].

Ефективність як карбідизації порошку титану, так і подрібнення залежить більше від енергії одиничного розряду під час ВЕР обробки, ніж від питомої. Так, у режимах із одиничною енергією $W_1 = 1$ кДж за питомої $W_{sp} = 2,5$ МДж/кг та 5 МДж/кг кількість утвореного карбиду титану C_{TiC} становить 11 та 23%, відповідно. У режимах із меншою енергією $W_1 = 0,25$ кДж зі зростанням питомої $W_{sp} = 10$ МДж/кг та 20 МДж/кг кількість утвореного карбиду титану C_{TiC} знижується до 5 та 14% (рис. 2).

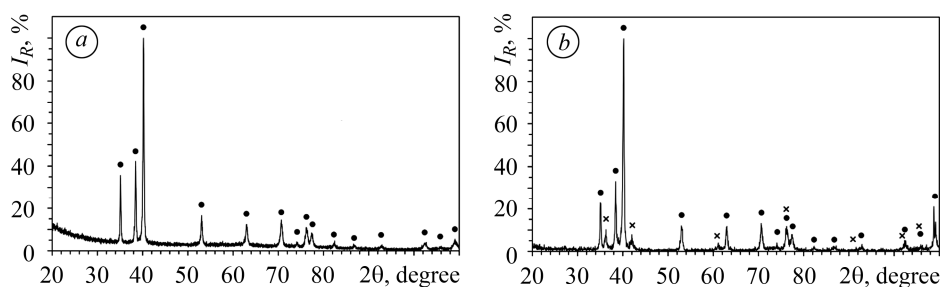


Рис. 2. Дифрактограми порошку Ti вихідного (a) та після ВЕР із $W_1 = 0,25$ кДж, $W_{sp} = 20$ МДж/кг (b): ● – Ti, × – TiC.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the initial Ti powder (a) and after HVED treatment with $W_1 = 0.25$ kJ, $W_{sp} = 20$ MJ/kg (b): ● – Ti, × – TiC.

Результати модифікування структури сплаву СМ88У за вищенаведеною методикою подано у таблиці.

Властивості модифікованих сплавів СМ88У

№ зразка	Модифікатор	Середній діаметр порошку після ВЕР обробки $d_m, \mu\text{m}$	Концентрація карбиду титану $C_{TiC}, \%$	Середній розмір зерен на поверхні, мм	Механічні властивості	
					σ_{900}, MPa	t_{280}, h
1	Без модифікатора	–	–	1...2	63,6	164,5
2	Ti–TiC після ВЕР обробки із $W_{sp} = 2,5$ МДж/кг, $W_1 = 1$ кДж	10	11	0,3...0,4	67	214
3	Ti–TiC після ВЕР обробки із $W_{sp} = 5$ МДж/кг, $W_1 = 1$ кДж	9,5	23	0,2...0,4	69	189,5
4	Ti–TiC після ВЕР обробки із $W_{sp} = 10$ МДж/кг, $W_1 = 0,25$ кДж	15	5	0,4...0,6	66	185,3
5	Ti–TiC після ВЕР обробки із $W_{sp} = 20$ МДж/кг, $W_1 = 0,25$ кДж	12	14	0,4...0,6	67	200,15

Результати дослідження показали, що введення 0,01% синтезованого модифікатора системи Ti–TiC у жароміцний сплав СМ88У дає змогу зменшити розмір

зерна на порядок: середній розмір зерна на поверхні модифікованого матеріалу в усіх випадках знижується з 1...2 до 0,2...0,6 мкм, при цьому границя міцності на розрив за температури 900°C становила 66...69 МПа незалежно від режиму підготовки, а довготривала міцність зразків збільшилась у середньому на 20%.

Структура отриманих відливок характеризується нерівномірним розподілом зерен в об'ємі заготовки (рис. 3).

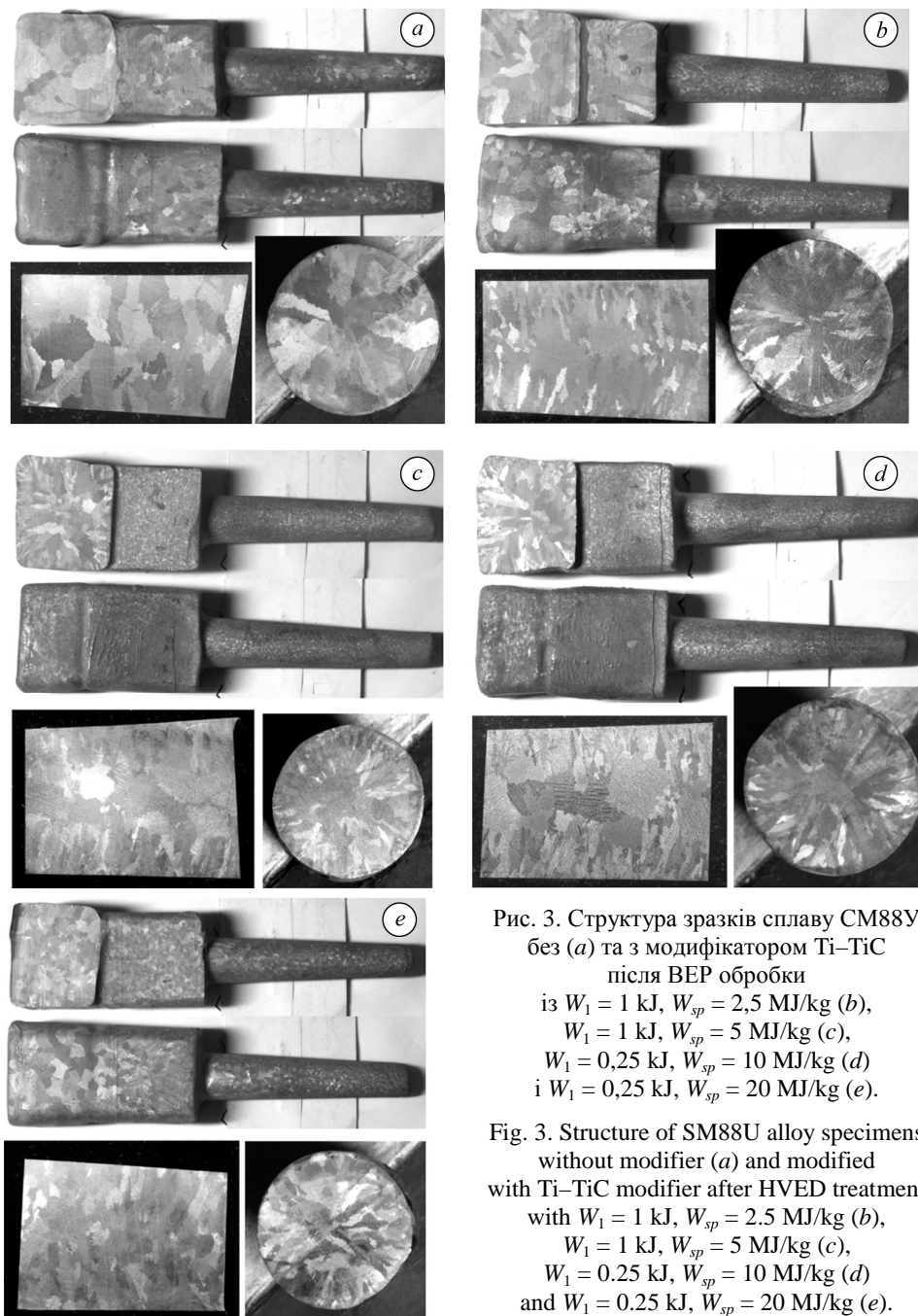


Рис. 3. Структура зразків сплаву SM88У без (а) та з модифікатором Ti-TiC після ВЕР обробки із $W_1 = 1 \text{ kJ}$, $W_{sp} = 2,5 \text{ MJ/kg}$ (b), $W_1 = 1 \text{ kJ}$, $W_{sp} = 5 \text{ MJ/kg}$ (c), $W_1 = 0,25 \text{ kJ}$, $W_{sp} = 10 \text{ MJ/kg}$ (d) і $W_1 = 0,25 \text{ kJ}$, $W_{sp} = 20 \text{ MJ/kg}$ (e).

Fig. 3. Structure of SM88U alloy specimens without modifier (a) and modified with Ti-TiC modifier after HVED treatment with $W_1 = 1 \text{ kJ}$, $W_{sp} = 2,5 \text{ MJ/kg}$ (b), $W_1 = 1 \text{ kJ}$, $W_{sp} = 5 \text{ MJ/kg}$ (c), $W_1 = 0,25 \text{ kJ}$, $W_{sp} = 10 \text{ MJ/kg}$ (d) and $W_1 = 0,25 \text{ kJ}$, $W_{sp} = 20 \text{ MJ/kg}$ (e).

У зразках (рис. 3b, c, d) спостерігаємо широкую зону стовпчастих кристалів, яка займає більше 50%, в центрі відливки зерна мають форму близьку до сферич-

ної, але їх розмір сягає декількох міліметрів. Треба зазначити, що зразок, модифікований порошком Ti–TiC після ВЕР обробки із $W_1 = 0,25$ kJ та $W_{sp} = 20$ MJ/kg (рис. 3e) має досить однорідну структуру, розмір зерен на поверхні та в об'ємі лежить в одному дисперсному діапазоні.

Хімічний склад усіх зразків знаходився в межах, допустимих для SM88U: кількість C від 0,06 до 0,09%, Si – 0,04...0,06%, Mn – 0,03%, P – 0,04%, S – 0,02...0,03%, Cu – 15,4...15,8%, Mo – 1,76...1,92%, Fe – 0,06...0,09%, W – 4,7...4,96%, Al – 2,8...3,3%, Co – 10...11,5%, Nb – 0,19%, Ti – 4,17...5%, B – 0,06...0,1% та Hf – 0,31...0,34%.

ВИСНОВКИ

Досліджена можливість отримання модифікатора системи Ti–TiC для литого сплаву SM88U шляхом ВЕР обробки вихідного порошку Ti у газі з його подальшим брикетуванням методом ІПС. Встановлено, що як ефективність подрібнення, так і карбідизації порошку титану залежить від енергії одиничного розряду під час ВЕР обробки більше, ніж від питомої. ВЕР обробка у досліджуваних режимах дає змогу отримати композиційну шихту Ti–TiC, 40% частинок якої мають розмір < 5 μm , 15% < 1 μm , а вміст карбідної фази становить 23%. Показано, що введення 0,01% такого модифікатора дозволило зменшити розмір зерна з 1...2 до 0,2...0,6 mm, при цьому границя міцності на розрив за температури 900°C становила 65...69 МПа, а довготривала міцність зросла у середньому на 20%.

РЕЗЮМЕ. Показано, что введение 0,01 mass% модификатора Ti–TiC, синтезированного высоковольтной электроразрядной обработкой порошка Ti в керосине и брикетированного при помощи искрового плазменного спекания, позволило уменьшить размер зерна с 1...2 до 0,2...0,6 mm во всех модифицированных образцах жаропрочного сплава SM88U. При этом предел прочности на разрыв при температуре 900°C составил 65...69 МПа, а длительная прочность выросла в среднем на 20%.

Ключевые слова: высоковольтный электрический разряд, модификатор структуры литых сплавов, металлургия, диспергирование, карбидизация, титан, карбид титана.

SUMMARY. It is shown, that addition of 0.01 mass% of Ti–TiC modifier, synthesized by high voltage electric discharge treatment of Ti powder in kerosene and briquetted by spark plasma sintering, allowed reducing grain size from 1...2 mm to 0.2...0.6 mm in all modified samples of SM88U heat resistant alloy. Moreover, tensile strength of modified specimens at the temperature of 900°C was 65...69 МПа, and long-term strength have averagely increased by 20%.

Keywords: high voltage electric discharge, cast alloys structure modifier, metallurgy, dispersion, carbidization, titanium, titanium carbide.

Автори висловлюють вдячність заступнику начальника Управління металургії ДП НВКГ “Зоря”–“Машипроект” Г. П. Мьяльніці за сприяння у здійсненні експериментальних досліджень.

1. Бородянський К. Б., Зиниград М. И., Леонтьев Л. И. Исследование модификации сплавов наноматериалами // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 2017. – 60, № 11. – С. 897–903.
2. Chen L.-Y., Xu J.-Q., and Li X.-C. Controlling phase growth during solidification by nanoparticles // Mater. Res. Lett. – 2015. – 3, № 1. – P. 43–49.
3. Технологические особенности высокохромистого никелевого сплава, комплексно легированного рением и танталом / И. И. Максютя, О. В. Клясс, Ю. Г. Квасницкая, Г. Ф. Мьяльница, Е. В. Михнян // Современная электрометаллургия. – 2014. – № 1. – С. 41–48.
4. Скороход В. В., Солонин Ю. М., Уварова И. В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. – К.: Наук. думка, 1990. – 248 с.
5. Сизоненко О. Н., Ивлиев А. И., Баглюк Г. А. Перспективные процессы изготовления порошковых материалов. – Николаев: НУК, 2014. – 376 с.

6. *Crystallographic features of nanosized titanium carbide produced from titanium and carbon in a planetary-ball mill* / M. P. Saviak, O. B. Mel'nik, I. V. Uvarova, A. V. Kotko, O. O. Udovik // Powder Metall. Met. Ceram. – 2016. – **55**, № 5–6. – P. 251–258.
7. *Fabrication of titanium carbide nano-powders by a very high speed planetary ball milling with a help of process control agents* / S.-M. Hong, J.-J. Park, E.-K. Park, K.-Y. Kim, J.-G. Lee, M.-K. Lee, C.-K. Rhee, J. K. Lee // Powder Technol. – 2015. – **274**. – P. 393–401.
8. *Sizonenko O. and Vovchenko A. Pulsed discharge technologies of processing and obtainment of new materials (Review)* // Machines. Technologies. Materials. – 2014. – **8**, № 12. – P. 41–44.
9. *Variation in the particle size of Fe–Ti–B₄C powders induced by high-voltage electrical discharge* / O. N. Sizonenko, G. A. Baglyuk, A. I. Raichenko, E. I. Taftai, E. V. Lipyanyan, A. D. Zaichenko, A. S. Torpakov, E. V. Guseva // Powder Metall. Met. Ceram. – 2012. – **51**, № 3–4. – P. 129–136.
10. *Effect of high-voltage discharge on the particle size of hard alloy powders* / O. N. Sizonenko, G. A. Baglyuk, A. I. Raichenko, G. P. Bogatyreva, N. A. Oleinik, E. I. Taftai, E. V. Lipyanyan, A. S. Torpakov // Powder Metall. Met. Ceram. – 2011. – **49**, № 11–12. – P. 630–636.
11. *Термодинамический анализ гетерогенных химических реакций в системе “смесь порошков Fe–Ti – углеводородная жидкость” под воздействием высоковольтных электрических разрядов* / Е. В. Липяны, О. Н. Сизоненко, А. С. Торпаков, А. А. Жданов // Вестник Нац. техн. ун-та “ХПИ”. – 2015. – № 51. – С. 59–65.
12. *The influence of the heating rate in the process of spark-plasma sintering on the kinetics of compaction, structure formation and properties of the materials of Fe–Ti–C–B system* / O. N. Sizonenko, A. D. Zaichenko, N. S. Pristash, A. S. Torpakov // Materials science. Non-equilibrium phase transformations. – 2016. – **2**, № 4. – P. 3–5.
13. *Мяльница Г. Ф., Жак Л. И., Мокиенинова И. Ш. И ЖАКИ.105.015-89 “Система качества. Отливки из жаропрочных сплавов вакуумной заливки. Технические требования. Правила приемки и методы контроля”*. – Николаев: ОГМет НПП “Машпроект”, 2001. – 25 с.
14. *Торпаков А. С., Сизоненко О. Н., Тафтай Э. И. Влияние состава рабочей среды на скорость фронта волны давления высоковольтного электрического разряда* // Вестник Нац. техн. ун-та “ХПИ”. – 2016. – № 14. – С. 97–101.
15. *Влияние состава рабочей среды на амплитуду волны давления высоковольтного электрического разряда* / А. С. Торпаков, О. Н. Сизоненко, Е. М. Шерегий, С. В. Прохоренко, Э. И. Тафтай // Вестник Нац. техн. ун-та “ХПИ”. – 2015. – № 20. – С. 138–148.
16. *The metal-matrix composites reinforced by the fullerenes* / O. Sizonenko, S. Prokhorenko, A. Torpakov, D. Zak, Y. Lypian, R. Wojnarowska-Nowak, J. Polit, E. Sheregii // AIP Adv. – 2018. – **8**, № 8. – 085317.
17. *Plasma methods of obtainment of multifunctional composite materials, dispersion-hardened by nanoparticles* / O. N. Sizonenko, E. G. Grigoryev, A. D. Zaichenko, N. S. Pristash, A. S. Torpakov, Ye. V. Lipyanyan, V. A. Tregub, A. G. Zholnin, A. V. Yudin, A. A. Kovalenko // High Temp. Mat. Proc. – 2017. – **36**, № 9. – P. 891–896.

Одержано 27.05.2019