

ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРУКТУР, ВЫПОЛНЕННЫХ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА И СПЛАВА ТИТАНА*



В.Н. Анциферов,
*Пермский национальный
исследовательский
политехнический университет*



Н.Б. Асташина,
*Пермский государственный
медицинский университет
им. академика Е.А. Вагнера*



М.Н. Каченюк,
*Пермский национальный
исследовательский
политехнический университет*



А.А. Сметкин,
*Пермский национальный
исследовательский
политехнический университет*



Н.Н. Струков,
*Пермский национальный
исследовательский
политехнический университет*

Представлены результаты исследований, направленных на формирование и изучение основных свойств композиционных структур, выполненных на основе углерод-углеродного материала и сплава титана. На современном этапе развития фундаментальных и прикладных исследований существуют возможности создания принципиально новых композиций с заданными свойствами, выполненных на основе разнородных материалов. Проведенные исследования показали, что применение технологий наплавки и напыления обеспечивает формирование полноценного титанового покрытия углеродного материала с адгезионной прочностью 3,5–5,0 МПа и возможностью регулирования структуры покрытия. Выявлена прямая зависимость прочности соединения УКМ – титановый штифт от температуры спекания. При 1 100 °С прочность минималь-

* Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования Пермского края и проекта РФФИ № 11-08-96030-р_урал_a.

на, при повышении температуры происходит рост прочности. Максимальная прочность соединения конструкции «титан – композиционный материал» соединения составила 9,2 МПа. Установлено влияние циклических нагрузок на прочность соединения УКМ – титановый штифт. При количестве циклов до 1 000 заметного снижения прочности не происходит. При увеличении количества циклов до 10 000 прочность снижается до 7,3 МПа.

Ключевые слова: углеродные композиционные материалы, сплавы титана, атмосферное плазменное напыление, TIG-наплавка.

На современном этапе развития фундаментальных и прикладных исследований существуют возможности создания принципиально новых композиций с заданными свойствами, выполненных на основе разнородных материалов. В частности, к указанной группе композиционных структур можно отнести комбинированные углеродно-титановые системы. Особую актуальность применение указанных систем имеет в медицинской имплантационной практике, при создании новых конструкций имплантатов, выполненных на основе биологически инертных материалов [1, 2, 5].

Материалы и методы

Формирование комбинированных структур, выполненных на основе применения углеродного композиционного материала (project «Carbulat») и сплава титана возможно двумя способами: созданием покрытия из сплава титана и соединением углеродного и титанового компонентов методом спекания.

Одним из распространенных способов создания композиционных структур является нанесение титановых покрытий [6, 7]. При формировании покрывающего слоя целесообразно сравнение в эксперименте двух способов его получения:

1) методом атмосферного плазменного напыления (APS, АПН) на установке GTV с плазменной горелкой P1. Для напыления использовались порошки титана ТПП-7 фракции менее 120 мкм, ПТ-6 фракции менее 120 мкм, маханоактивированная титановая губка (МАТГ) фракции менее 63 мкм. Напыление проводили в атмосфере аргона;

2) с применением TIG-наплавки (Tungsten Inert Gas Welding – сварка

вольфрамом в среде инертных газов) титановой проволоки марки ВТ1-00 как в сочетании с порошковым подслоем, так и самостоятельно.

Указанные процессы состоят из трех этапов: 1) генерация плазменной струи/дуги; 2) ввод распыляемого/наплавляемого материала в плазменную струю/дугу, его нагрев и ускорение/плавление и перенос; 3) взаимодействие плазменной струи/дуги и расплавленных частиц с основой [3, 8]. В качестве основы использовали композиционный углерод-углеродный материал «УглеконМ» (УУКМ), на который наносили титановое покрытие с применением различных видов исходных материалов (порошки марок ТПП7, ПТ-6, механоактивированная титановая губка (МАТГ), компактный титан ВТ100) [4].

При нанесении титанового покрытия на волокна учитывалось, что основной механизм диссипации энергии при механической нагрузке заключается в торможении распространения магистральной трещины в присутствии волокон, а также увеличении работы разрушения за счет отслоения волокна.

Кроме того, были проанализированы результаты эксперимента, направленного на получение прочного соединения углеродного и титанового компонентов с применением порошковых технологий, в частности, при использовании шликера, содержащего 70 % механоактивированной титановой губки (МАТГ) и 30 % гидрида титана. Для приготовления шликера порошки смешивали, добавляли около 50 % об. этилового спирта и растирали. При этом достигались как измельчение гидрида титана, так и гомогенизация порошко-

вой смеси. Шликером покрывалась поверхность отверстия в УКМ и титановый штифт. После вкручивания штифта в УКМ место соединения также пропитывалось шликером.

Термообработку конструкций проводили в печи СНВЭ-1.3.1/16 в атмосфере вакуума.

Исследование структуры и анализ элементного состава экспериментальных образцов выполнены с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа Ultra 55 (CarlZeiss, Германия) и энергодисперсионного спектрометра IncaEnergy 450 (OxfordInstrument, Великобритания). Оценка структурных параметров покрытий проведена с помощью обработки цифровых изображений посредством программного обеспечения SmartSEM.

Прочность соединения определяли на разрывной машине HeckertFP10 при скорости нагружения 2 мм/мин. Прочность при циклическом нагружении определяли на разрывной машине Instron 5885Н при скорости нагружения 2 мм/мин. Нагрузка в цикле изменялась от 400 до 100 Н, после чего определялось максимальное сопротивление разрушению.

Результаты

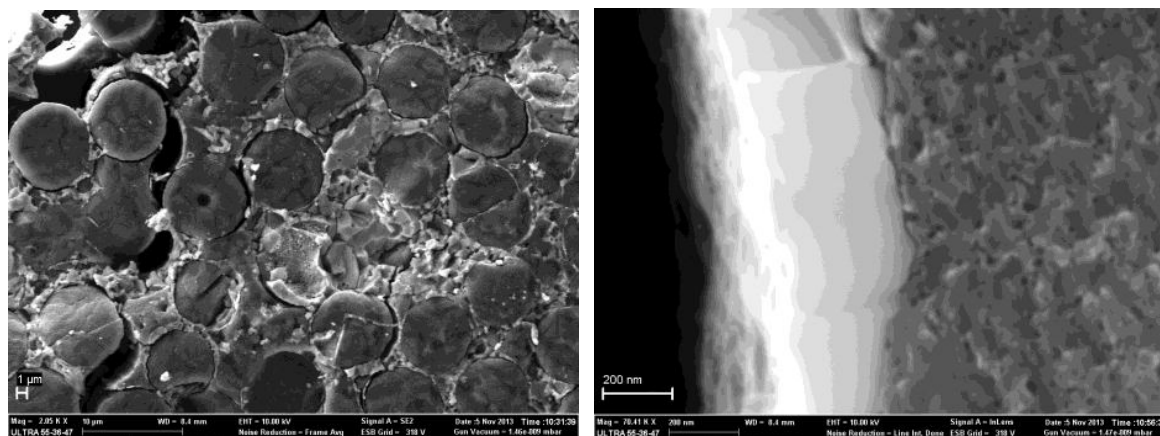
Экспериментальные работы по выбору оптимальной технологической схемы формирования качественного сплошного покрытия показали, что наиболее эффективным является использование компактного сплава ВТ100. Полученный вывод

основан на сравнительных испытаниях прочности сцепления покрытия с основой опытных образцов.

Применение порошков с широким диапазоном гранулометрического состава приводит к повышению несплошности покрытия, снижению прочностных характеристик покрытий и адгезионных свойств. Использование порошка ТПП7 фракционного состава 20–40 мкм приводит к изменению прочностных характеристик в 2 и более раза. Установлено, что прочность сцепления покрытия при применении в технологии титановых порошков фракций менее 120 мкм и 20–49 мкм составляет 1,0–1,5 МПа и более 3,5 МПа соответственно.

Образцы, подвергнутые наплавке, показали достаточно высокую прочность покрытия и адгезию, при наличии литой структуры покрытия. Разрыв образцов происходит по составляющей УУКМ. Часть углеродного композиционного материала остается на образце с покрытием. Исследование образцов с покрытием с помощью сканирующей электронной микроскопии, совмещенной с энергодисперсионным спектральным анализом, показало, что область контакта углеродного материала с титаном характеризуется тремя зонами: основы (УУКМ), переходной/граничной зоны и титанового покрытия.

На рис. 1 показано СЭМ-изображение во вторичных электронах излома образца с титановым покрытием: светлая область характеризует титановое покрытие, тем-



а б
Рис. 1. СЭМ-изображение при различных увеличениях излома образца с нанесенным титановым покрытием: а – $\times 2\,000$; б – $\times 70\,000$

ная – углеродный материал. Из микроскопического анализа следует, что титановое покрытие толщиной около 200 нм достаточно плотно прилегает к углеродному материалу.

В контактной зоне «титан – углеродный материал» происходит взаимодействие титана и углерода, сопровождающееся образованием карбидов титана Ti_xC_x , характеризующихся высокой твердостью и хрупкостью. В системе кроме соединения TiC образуются твердые растворы TiC с элементарным титаном. В первую очередь при науглероживании титана происходит внедрение углерода (в виде TiC) в решетку металла с сохранением его металлических свойств. Содержание углерода линейно увеличивает прочность титанового сплава только в пределах области гомогенности альфа-фазы. В двухфазной области прочность с возрастанием содержания углерода в системе почти не изменяется. Известно, что предельная растворимость углерода в альфа-титане возрастает от 1,0 ат. % при 400 °С до 1,9 ат. % при 920 °С. Экспериментальные исследования показали, что в результате повторного нагрева при выполнении наплавки на напыленный слой происходит разрушение поверхностного слоя УУКМ через так называемую переходную зону, содержащую карбиды титана в слое порядка десятков микрометров. Образцы, подвергнутые наплавке, разрушаются по УУКМ. За счет механического сцепления и большей прочности покрытие при отрыве захватывает с собой часть углеродного материала.

Полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа данные и анализ химического состава подтверждают наличие переходной зоны в системе «титан – углеродный материал», состоящей из карбидной фазы и твердых растворов. Важный аспект проведенной работы – оценка величины переходного слоя и ее влияния на адгезию с углеродным материалом.

Исследования показали, что величина переходной зоны зависит от ориентировки углеродных волокон относительно покрытия. В случае для жгутов углеродных волокон, ориентированных нормально к титановому покрытию, формируется слой с размерами карбидных зерен 70–80 нм.

Карбидный слой на боковой поверхности углеродных волокон выглядит несколько иным образом (рис. 2): карбидные зерна размером 30–50 нм образуют очень плотный высокоадгезионный слой толщиной порядка 80 нм. В зависимости от условий нанесения титана толщина такого слоя может достигать 200 нм. В полученном карбидном слое отсутствуют трещины и другие дефекты.

Тонкие однородные трещиностойкие покрытия из TiC, состоящие из гомогенной фазы TiC кубической структуры (рис. 3) толщиной 80–200 нм, обеспечивают повышение прочности материала. Если толщина карбидного слоя превышает 200 нм, то покрытие становится хрупким (рис. 4, стрелками указаны трещины в переходной зоне).

Таким образом, проведенные исследования показали, что при формировании



Рис. 2. СЭМ-изображения боковой поверхности углеродного волокна с карбидным слоем



Рис. 3. Карбид титана в промежуточной зоне «титан – углеродный материал»

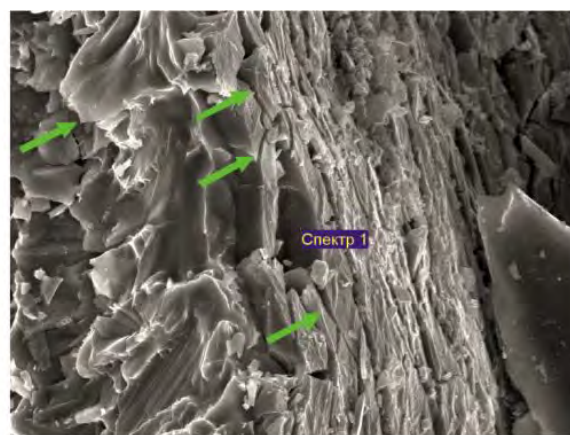


Рис. 4. Структура излома образца с карбидным слоем около 4 мкм

наиболее эффективного высокоадгезионного титанового покрытия в композиционном материале «титан – УУКМ» необходимо контролировать толщину переходной зоны, содержащей карбиды титана. Оптимальным является трещиностойкий карбидный слой 80–200 нм с размером зерен 30–50 нм. Это некий критический размер, превышение которого будет приводить к отслоению титанового покрытия в целом и хрупкому разрушению по карбидному слою.

При изучении способа соединения углеродного и титанового компонентов с использованием титанового шликера, содержащего 70 % механоактивированной титановой губки (МАТГ) и 30 % гидрида титана, определено, что прочность соединения компонентов выше при температуре спекания 1200 °С, что можно объяснить меньшим охрупчиванием углеродного материала при пониженной температуре. При повышении температуры спекания происходит образование большего количества карбида титана на границе титанового и углеродного компонентов. Карбид титана, являясь хрупкой и твердой фазой, в условиях достаточно высокой пористости переходного слоя значительно снижает прочность соединения. Увеличение содержания гидрида титана в шликере снижает прочность соединения вследствие образования при термообработке непрочных фаз, а также уменьшения прочности основы – углеродного материала.

Результаты определения прочности

сцепления титановых штифтов с углеродным композиционным материалом «УглеконМ» представлены рис. 5.

Следует отметить, что на всех испытанных образцах происходит отрыв припеченного к штифту слоя титана от углеродного материала с некоторыми следами частиц последнего на титане. Таким образом, разрушение носит адгезионный характер, то есть самой непрочной составляющей соединения является переходный слой, содержащий преимущественно карбид титана.

Исследование микроструктуры образцов показало, титановое покрытие состоит из частиц размером от 10 до 100 мкм. Частицы соединены между собой шейками, образовавшимися при спекании за счет поверхностной и объемной диффузии, обуславливающими перенос массы в область контактного перешейка. Отмечается достаточно плотное примыкание частиц титанового слоя к углеродному материалу, отсутствие следов расслоений между покрытием и подложкой, и как следствие, удовлетворительная степень адгезии (рис. 6). При оценке микроструктуры покрытия и переходного слоя показано, что в результате спекания титанового шликера образуется слой, состоящий из $(\alpha+\beta)$ -титана.

Таким образом, в ходе экспериментальных исследований определено, что максимальная прочность соединения титанового и углеродного компонентов наблюдается при температуре спекания 1200 °С и составляет 2,32 МПа.

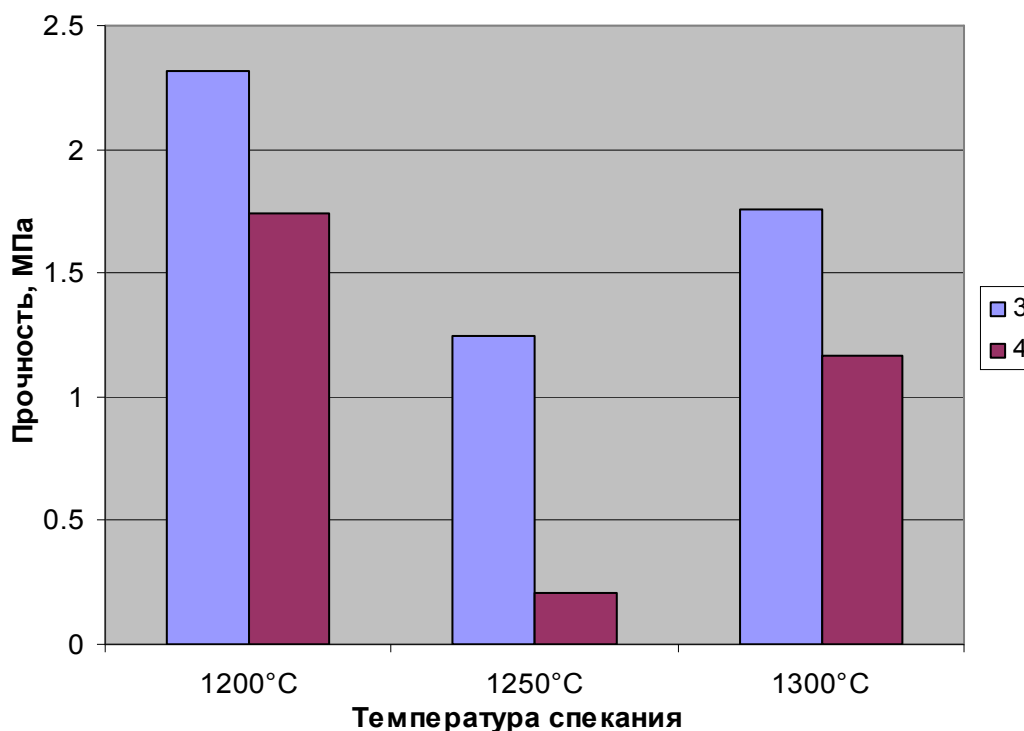


Рис. 5. Зависимость прочности сцепления титанового штифта с углеродным композиционным материалом от состава шликера и температуры спекания

При этом для увеличения прочности соединения углеродного и титанового компонентов возможно использование механической составляющей, в частности, формирование резьбы на титановой части конструкции. Увеличение прочности в случае использования резьбового соединения обуславливается двумя факторами. Решающую роль играет способность резьбы выдерживать осевую нагрузку. Кроме того, площадь контакта титана и УКМ увеличивается в 1,6 раза за

счет поверхности резьбы.

В процессе термообработки происходит взаимодействие титанового шликера как с материалом штифта, так и с УКМ. При этом образуются карбиды титана, которые вплавлены в материал титанового штифта (рис. 7). За счет большой поверхности резьбы происходит дополнительное увеличение прочности относительно прочности самой резьбы. Кроме того, появление контактов на границе штифта и УКМ предотвращает выкручивание штифта.

Циклическое нагружение до 400 Н при 1 000 циклах не приводит к снижению прочности, которая остается на уровне 9,1 МПа (рис. 8). При увеличении количества циклов до 10 000 прочность несколько снижается (до 7,3 МПа).

В результате циклического нагружения удлинение конструкции не превышает 0,03 мм, что является признаком отсутствия разрушений границы контакта материалов.

Выводы:

1. Применение технологий наплавки и напыления обеспечивает формирование полноценного титанового покрытия углеродного материала с адгезионной прочно-

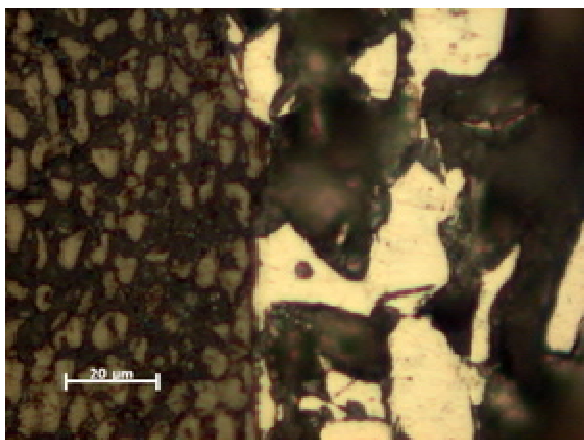


Рис. 6. Микроструктура углеродного и титанового компонентов, спеченных с помощью шликера (спекание при 1 200 °C, $\times 1\,000$)

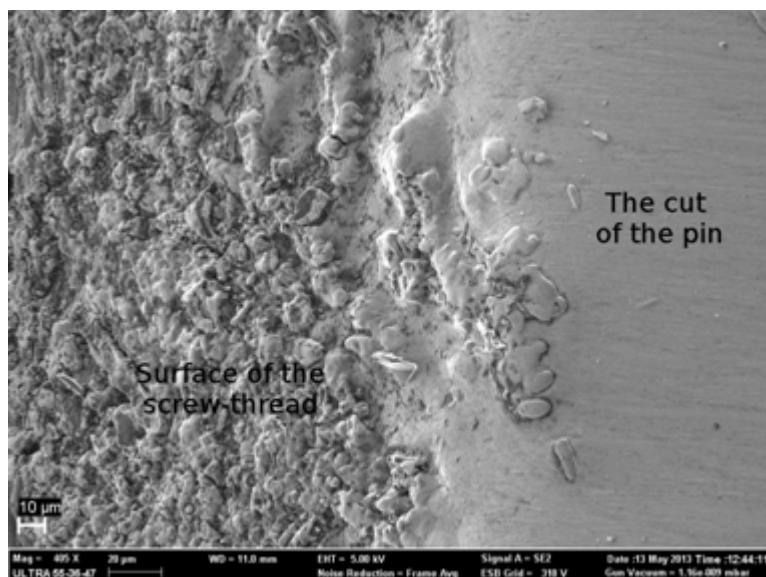


Рис. 7. Фотография соединения «титановый штифт – УКМ» после термообработки 1 200 °С. Слева – поверхность резьбы, справа – среза штифта

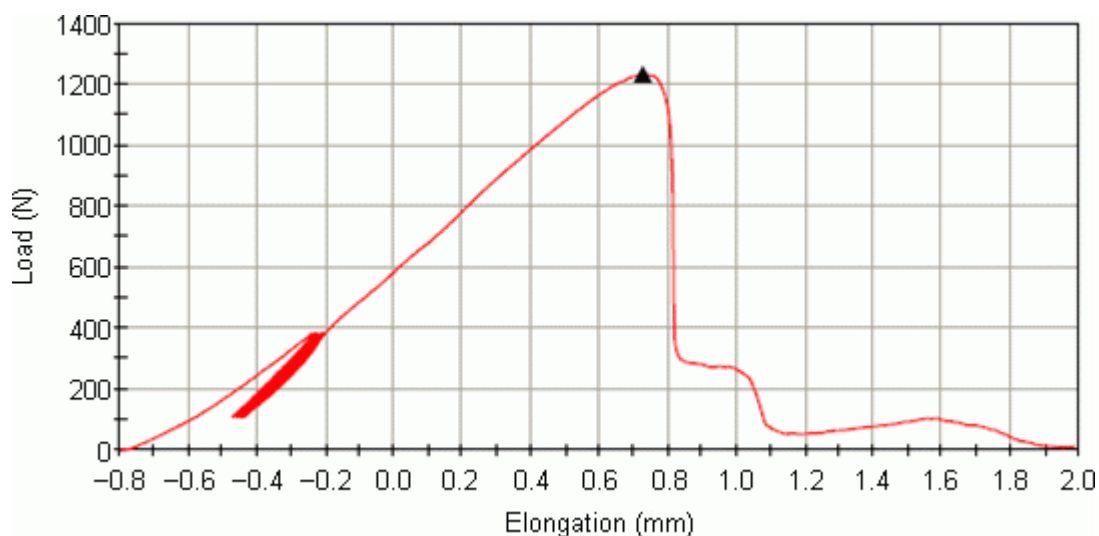


Рис. 8. Циклическое испытание образца M5+M5, спекание при 1 200 °С. Количество циклов – 1 000

стью 3,5–5,0 МПа и возможностью регулирования структуры покрытия.

2. Для соединения углеродного и титанового компонентов возможно использование порошковых технологий, в частности – метода нанесения титанового шликера, содержащего 70 % механоактивированной титановой губки (МАТГ) и 30 % гидроксида титана, а также применение механической составляющей, в частности – формирования резьбы на титановой части конструкции.

3. Выявлена прямая зависимость прочности соединения «УКМ – титановый

штифт» от температуры спекания. При 1100 °С прочность минимальна, при повышении температуры происходит рост прочности. Максимальная прочность соединения конструкции «титан-композиционный материал» соединения составила 9,2 МПа.

4. Установлено влияние циклических нагрузок на прочность соединения «УКМ – титановый штифт». При количестве циклов до 1 000 заметного снижения прочности не происходит. При увеличении количества циклов до 10 000 прочность снижается до 7,3 МПа.

Библиографический список

1. Асташина Н.Б. Перспективы комплексного подхода при лечении пациентов с дефектами челюстных костей // Уральский медицинский журнал. – 2009. – № 5. – С. 5–8.
2. Анциферов В.Н. Оценка основных характеристик новой комбинированной имплантационной системы для эндопротезирования височно-нижнечелюстного сустава / В.Н. Анциферов, Н.Б. Асташина, Г.И. Рогожников, М.Н. Каченюк, С.И. Рапекта // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 2, ч. 1. – С. 20–23.
3. Кудинов В.В. Нанесение покрытий плазмой / В.В. Кудинов, П.Ю. Пекшев, В.Е. Белащенко, О.П. Солоненко, В.А. Сафиуллин. – М.: Наука, 1990. – 408 с.
4. Strukov N.N., Smetkin A.A., Astashina N.B. Studies of interface interaction in Uglekon–titanium composite // Herald of Perm National Research Polytechnic University. Mechanical Engineering: Material Science. – 2014. – Vol. 16. – № 1. – P. 49–54.
5. Karasyov M.V. Plasma-spraying bioactive coating of implants / Karasyov M.V., Klubnikin V.S. [et al.] // Gas-thermal spray coating. Book of Technical Guidelines / E. O. Paton EWI. – Kiev, 1990. – 176 p.
6. Lysanikov V.N., Kurdyumov A.A. Properties of plasma titanium coatings // Electronic Engineering Reviews. Iss.1. M.: Electronics CRI, 1983. – 34 p.
7. Kalita V.I., Paramonov V.A. Structure and mechanics of 3-D titanium coatings with capillary pores // Metalworking physics and chemistry. – 2002. – № 6. – P. 37–41.
8. Boulos M.I., Fauchais P., Pfender E. Thermal plasma: fundamental and applications. – Vol. 1. – Plenum Press, New York, 1994. – 452 p.

**PROSPECTS FOR DEVELOPMENT OF COMPOSITE STRUCTURES
BASED ON CARBON-CARBON MATERIAL AND TITANIUM ALLOY**

V.N. Antsiferov¹, N.B. Astashina², A.A. Smetkin¹, M.N. Kachenyuk¹, N.N. Strukov¹

¹ Perm National Research Polytechnic University

² Perm State University of Medicine named after Academician E.A. Wagner

The paper presents the results of the research aimed at the formation and study of basic properties of composite structures made on the basis of carbon - carbon material and titanium alloy. At the present stage of development of fundamental and applied research there exist opportunities to create fundamentally new compositions with desired properties, performed on the basis of dissimilar materials. Studies have shown that the use of the technology of surfacing and spraying ensures the formation of high-grade titanium coating of the carbon material with adhesive strength of 3.5-5.0 MPa and the ability to control the structure of the coating. The direct dependence of the bond strength of UKM - titanium post on the sintering temperature has been identified. At 1100 °C the strength is minimal, with increasing temperature there is an increase in strength. The maximum bond strength of the design "titanium composite" connection was 9.2 MPa. The influence of cyclic loading on the bond strength UKM - titanium post has been identified. When the number of cycles is up to 1000, a significant reduction of strength does not occur. With an increase in the number of cycles to 10 000 the strength is reduced to 7.3 MPa.

Keywords: carbon composites, titanium alloys, atmospheric plasma spraying, TIG-welding.

Сведения об авторах

Анциферов Владимир Никитович, академик РАН, доктор технических наук, руководитель научного центра порошкового материаловедения, Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ), 614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6; e-mail: director@pm.pstu.ac.ru

Асташина Наталья Борисовна, доктор медицинских наук, доцент кафедры ортопедической стоматологии, Пермский государственный медицинский университет им. академика Е.А. Вагнера (ПГМУ), 614000, г. Пермь, ул. Петропавловская, 26; e-mail: astashina.nb@gmail.com

Сметкин Андрей Алексеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин», ПНИПУ; e-mail: solid@pm.pstu.ac.ru

Каченюк Максим Николаевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин», ПНИПУ; e-mail: maxh@pm.pstu.ac.ru

Струков Николай Николаевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин», ПНИПУ; e-mail: 059nikolai@rambler.ru

Материал поступил в редакцию 23.09.2014 г.