

УДК 621.78:669.295

**І. Погрелюк¹, докт. техн. наук; В. Федірко¹, докт. техн. наук;
З. Сірик², канд. техн. наук; О. Самборський¹**

¹Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

²Львівська філія Дніпропетровського національного університету
залізничного транспорту

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ПОВЕРХНЕВЕ ЗМІЦНЕННЯ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ ПРИ КОНТАКТНОМУ НАСИЧЕННІ З АМОРФНОГО БОРУ У ВАКУУМІ

Досліджено вплив температури при контактному насиченні титанових сплавів з аморфного бору у вакуумі 1 Па на структурно-фазовий стан та характеристики приповерхневих шарів титанових сплавів. Встановлено, що при температурах насичення 800 та 850 °С на поверхні титанових сплавів формується плівка монобориду титану TiB, а при температурах 900 та 950 °С – двофазна боридна плівка складу TiB+TiB₂. Показано, що присутність у боридній плівці диборидної фази TiB₂ забезпечує високу поверхневу мікротвердість титановим сплавам, проте сприяє суттєвому зменшенню глибини зміцненого шару.

Ключові слова: титанові сплави, аморфний бор, вакуум, боридна плівка, поверхневе зміцнення.

I. Pohrelyuk, V. Fedirko, Z. Siryk, O. Samborskyi

INFLUENCE OF THE TEMPERATURE ON THE SURFACE HARDENING OF TITANIUM ALLOYS AT THE CONTACT SATURATION FROM THE AMORPHOUS BORON IN VACUUM

The influence of the temperature at the contact saturation of titanium alloys from the amorphous boron in a vacuum 1 Pa on the phase-structural state and characteristics of the surface layers of titanium alloys has been investigated. It is established that at the saturation's temperatures 800 and 850 °C the titanium monoboron film TiB is formed on the surface of titanium alloys, and at the temperatures 900 and 950 °C two-phase boron film of the composition TiB+TiB₂ is formed. It is shown that the presence of diboron phase TiB₂ in boron film provides a high surface microhardness of titanium alloys, however assists the significant decreasing depth of the hardened layer.

Key words: titanium alloys, amorphous boron, vacuum, boron film, surface hardening.

Хіміко-термічна обробка поверхні є одним з найважливіших і розповсюджених методів поверхневого зміцнення титанових сплавів з метою підвищення їх антифрикційних властивостей [1]. Найчастіше використовують оксидування, азотування та борування [2, 3].

Борування титанових сплавів реалізують насиченням з порошків аморфного бору, карбіду бору чи суміші карбіду бору з бурою в розрідженій динамічній газовій атмосфері [2]. Беручи до уваги те, що парціальний тиск твердофазних компонентів середовища в ході взаємодії залишається постійним [4], інтенсивність взаємодії середовища з титаном та утворення боридних фаз на поверхні останнього визначається парціальним тиском кисню в системі, що є основною складовою газової атмосфери. Показано, що концентрація кисню в насичуючому середовищі впливає на реакційну активність компонентів середовища, контролюючи ступінь окиснення бору до субоксиду B₂O₂, через який реалізується транспорт бору до поверхні титану [5]. При парціальному тиску кисню ~0,1 Па, що відповідає розрідженню 1 Па, забезпечуються оптимальні умови для формування поверхневих боридних плівок з перехідними дифузійними шарами, що ефективно підвищують опір зносу.

Мета роботи – дослідити вплив температури на структурно-фазовий стан та характеристики приповерхневих шарів титанових сплавів при контактному насиченні титанових сплавів з аморфного бору у вакуумі 1 Па.

Методика досліджень. Випробовували зразки (10×15×1 mm) технічно чистого титану VT1-0 та сплавів OT4 (псевдо- α -сплав) і VT6 (α + β -сплав). Насичували контактено з порошку аморфного бору у вакуумі 1 Па (парціальний тиск кисню $\sim 0,1$ Па). Зразки в робочу камеру завантажували у спеціальному контейнері, що являє собою циліндр з діаметром основи 65 mm і висотою 81 mm. Товщина основи контейнера 21 mm, товщина бічних стінок – 7 mm. У контейнері розміщували зразки, засипали порошок аморфного бору, створюючи шар товщиною 32 mm. Злегка струшували для ущільнення.

Температура насичення 800, 850, 900 і 950 °С. Ізотермічна витримка 5 h. Перед обробкою поверхню зразків полірували (до $R_a = 0,4 \mu\text{m}$), промивали у спирті та висушували. Площа поверхні кожної садки становила біля 20...21 mm².

Поверхнєве зміцнення оцінювали мікротвердістю, виміряною на приладі ПМТ-3М під навантаженням 0,49 та 0,98 N.

Дослідження мікроструктури борованих шарів титанових сплавів проводили на «прямих» та «косих» шліфах з використанням металографічного мікроскопа «НЕОРНОТ-2».

Фазовий склад поверхневих шарів титанових сплавів після борування визначали методом рентгенівського фазового аналізу на рентгенівському дифрактометри-дифрактографі ДРОН-3.0 в монохроматичному $\text{CuK}\alpha$ - випромінюванні з фокусуванням по Бреггу - Бретано. Напруга на аноді рентгенівської трубки складала 30 kV при струмі через трубку 10 μA . Одержавши при автоматичному управлінні через комп'ютерні програми дифракційний спектр зразка у формі набору значень d_i і I_i (пакели програмного забезпечення DHN-PDS та CSD), його ідентифікували, зіставляючи з картками картотеки JCPDS-ASTM.

Результати досліджень та їх обговорення. Забарвлення зразків після борування залежить від сплаву і з підвищенням температури у досліджуваному температурному діапазоні змінюється від металевого блискучого до темно-сірого матового. Забарвлення нерівномірне, і з підвищенням температури ця нерівномірність стає виразнішою.

Окрім цього, візуальний аналіз поверхні зразків свідчить про те, що з підвищенням температури насичення в енергетично вигідних місцях (межі зерен) чи на дефектах поверхні активується зародження і формування (ріст) поверхневої боридної плівки. На поверхні зразків досліджуваних титанових сплавів при температурі 900 °С спостерігаємо поодинокі включення, які зі збільшенням температури укрупнюються, а їх кількість зростає (рис. 1). При температурах насичення 800 та 850 °С поверхня практично повторює контури титанової матриці.

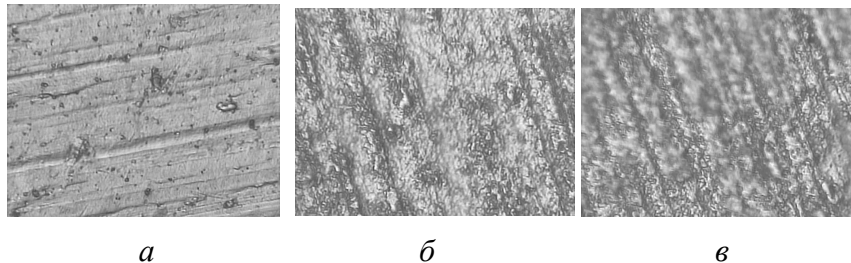


Рисунок 1 - Поверхня титанового сплаву OT4 після насичення контактним способом з аморфного бору у вакуумі 1 Па при 800 (а), 900 (б) і 950 °С (в) впродовж 5 h ($\times 1000$)

На дифрактограмах, знятих з поверхні зразків після насичення при 800 та 850 °С, окрім рефлексів монобориду титану TiB присутні також лінії α -титану зі збільшеними міжплощинними відстанями (рис. 2), що свідчить про формування під боридною плівкою шару твердого розчину елементів втілення (кисню, вуглецю, бору) в титані

(дифузійного підшару). Фаза дибориду титану (TiB_2) з'являється у дифракційному спектрі при температурах насичення 900 і 950 °С. Зі збільшенням температури інтенсивність та кількість її рефлексів зростає. Загалом, спостерігається збільшення відносної інтенсивності рефлексів боридних фаз TiB і TiB_2 на фоні зменшення відносної інтенсивності ліній α -титану. Таким чином, зі збільшенням температури насичення сформована поверхнева боридна плівка потовщується і змінюється з однофазної на двофазну. Згідно з даними металографічного аналізу, за температури насичення 950 °С товщина сформованої боридної плівки становить близько 8...9 μm .

Окрім зазначених вище фаз, у дифракційному спектрі зафіксовано сліди оксиду титану TiO_2 (рутил) (лінія (101) невисокої інтенсивності) як наслідок вибіркової сегрегації кисню на структурних дефектах.

Зародження та ріст поверхневої боридної плівки погіршує якість поверхні титанових сплавів, особливо технічно чистого титану ВТ1-0 (рис. 3). При температурах насичення 800 та 850 °С середнє арифметичне відхилення профілю R_a дещо вище за вихідне значення і з підвищенням температури збільшується, не виходячи при цьому за межі одного класу чистоти. Після насичення при температурах 900 і 950 °С якість поверхні зразків сплаву ВТ1-0 погіршується на два класи. У зразків сплавів ОТ4 та ВТ6с якість поверхні зі збільшенням температури на 50 °С (від 800 до 850, 900 і 950 °С) погіршується відповідно на клас.

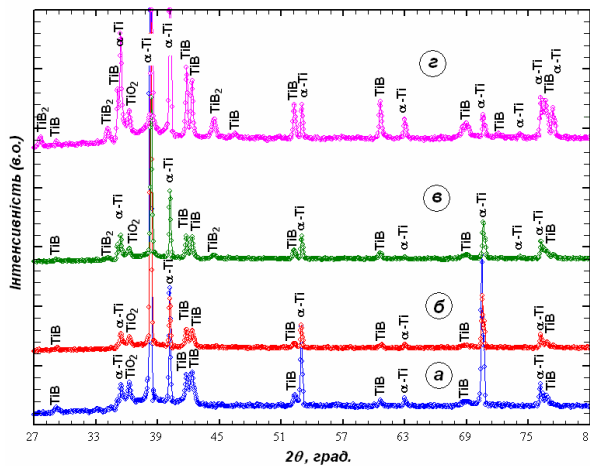


Рисунок 2 - Дифрактограми, зняті з поверхні зразків титану ВТ1-0 після насичення з аморфного бору контактним способом у вакуумі 1 Ра за температур 800 (а), 850 (б), 900 (в) і 950 °С (г) впродовж 5 h

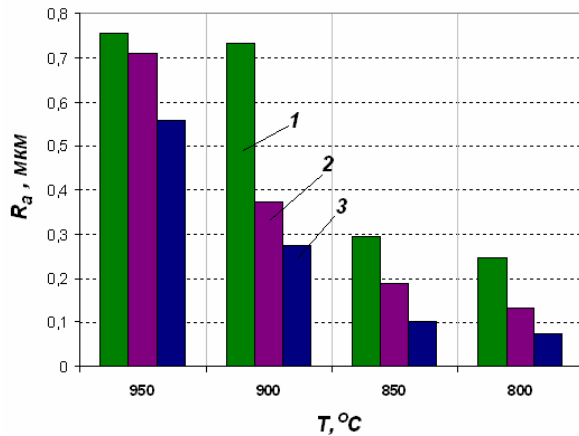


Рисунок 3 - Залежність середнього арифметичного відхилення профілю R_a титанових сплавів ВТ1-0 (1), ОТ4 (2) і ВТ6с (3) від температури насичення з аморфного бору контактним способом у вакуумі 1 Ра впродовж 5 h

Однофазна поверхнева плівка монобориду титану, сформована контактним насиченням за температур 800...850 °С впродовж 5 h., забезпечує технічно чистому титану ВТ1-0 поверхневу мікротвердість на рівні 760...770 kG/mm^2 , а сплавам ОТ4 та ВТ6с дещо нижчу – 640...720 та 590...600 kG/mm^2 відповідно (рис. 4а). При цьому приріст поверхневої мікротвердості відносно її значення для сплавів без оброблення найбільший для технічного титану ВТ1-0 (рис. 4б). У сплаві ОТ4 приріст поверхневої мікротвердості у 1,5...2,0 рази, а у сплаві ВТ6с – у 2,2...2,4 рази менший, ніж у титану ВТ1-0.

Двофазна поверхнева боридна плівка, сформована контактним насиченням при 900 і 950 °С впродовж 5 h, збільшує мікротвердість поверхні сплаву ВТ1-0 до 960...1060 kG/mm^2 , ОТ4 – до 880...1010 kG/mm^2 , а ВТ6с – до 720...940 kG/mm^2 . При цьому приріст поверхневої мікротвердості відносно вихідної для сплаву ВТ1-0 становить 760...860 kG/mm^2 , тобто знаходиться на рівні твердості, яку забезпечує сформований на цьому сплаві при температурах 800...850 °С впродовж 5 h однофазний

моноборидний шар. Для сплавів ОТ4 та ВТ6с приріст поверхневої мікротвердості у 1,2...1,6 та 1,3...2,4 рази нижчий порівняно з технічно чистим титаном ВТ1-0 (рис. 4б).

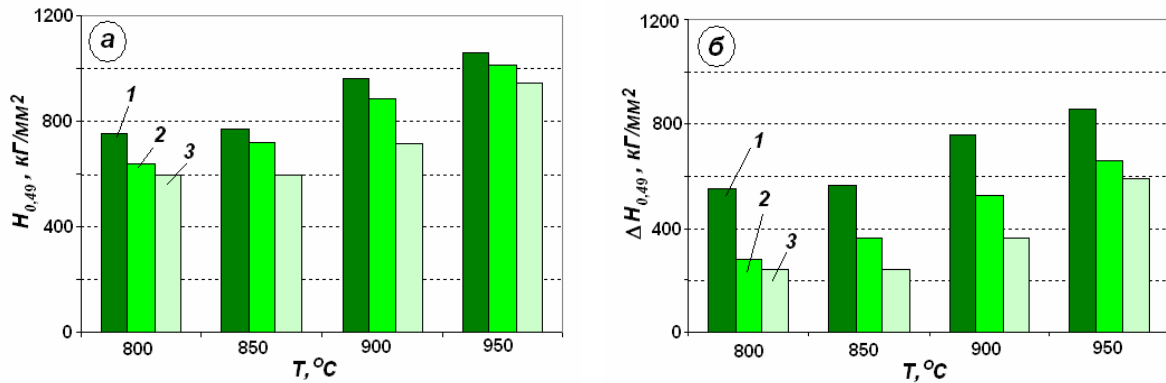


Рисунок 4 - Залежність від температури насичення з аморфного бору контактним способом у вакуумі 1 Па впродовж 5 h поверхневої мікротвердості (а) та приросту поверхневої мікротвердості (б) титанових сплавів ВТ1-0 (1), ОТ4 (2) і ВТ6с (3)

Сформована поверхнева боридна плівка контролює дифузійне проникнення елементів втілення, зокрема кисню та бору, в титанову матрицю. З підвищенням температури насичення з 800 до 850 °С, коли на поверхні утворюється шар монобориду титану, криві розподілу мікротвердості по перерізу приповерхневих зміцнених шарів, які у першому наближенні тотожні концентраційному розподілу елементів втілення у цих шарах, переміщуються в область вищих значень твердості (криві 1 і 2, рис 5). При цьому межа, де значення твердості наближається (+20 kG/mm²) [6] до твердості матриці (глибина зміцненого шару) зміщується у напрямку матриці (рис. 5), тобто глибина зміцненого шару (боридна плівка+дифузійний шар) (рис. 6) зростає (рис. 7), у даному випадку з 75 до 83 μm .

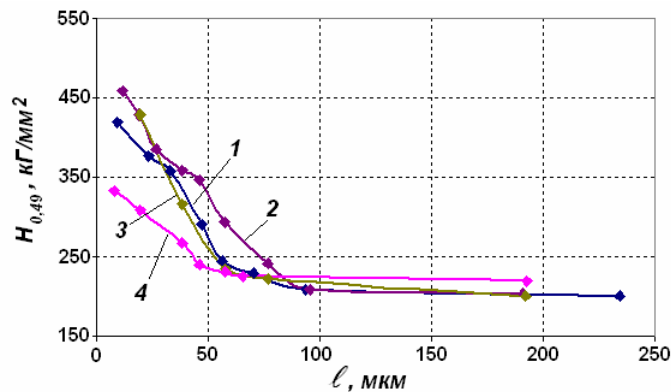


Рисунок 5 - Розподіл мікротвердості по перерізу приповерхневих шарів титанового сплаву ВТ1-0 після насичення з аморфного бору контактним способом у вакуумі 1 Па впродовж 5 h при температурах 800 (1), 850 (2), 900 (3) і 950 °С (4)

Подальше підвищення температури насичення до 900...950 °С якісно змінює концентраційний розподіл домішок втілення у приповерхневих шарах: криві розподілу мікротвердості по перерізу приповерхневих шарів переміщуються в область нижчих значень твердості, причому чим вища температура борування, тим даний ефект виразніший (криві 3 і 4, рис. 5). При цьому межа, де твердість при поверхневих шарів наближається до твердості матриці, зміщується до поверхні. Таким чином, можна стверджувати, що поява у поверхневій плівці фази дибориду титану TiB_2 перешкоджає дифузійному проникненню елементів втілення в титанову матрицю. Даний висновок корелює з літературними даними, де зазначено, що коефіцієнт дифузії бору в дибориді

суттєво нижчий, ніж в монобориді $\left(\frac{D_{TiB[010]}^B}{D_{TiB_2}^B} \approx 45 \right)$ [7]. Зазначене вище результує

зменшенням глибини зміцненого шару до 63 та 46 μm після насичення при 900 та 950 $^{\circ}\text{C}$ відповідно.

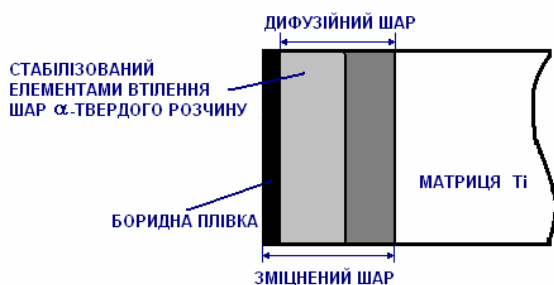


Рисунок 6 - Морфологія зміцненого шару титанових сплавів після контактного насичення з аморфного бору у вакуумі (схема)

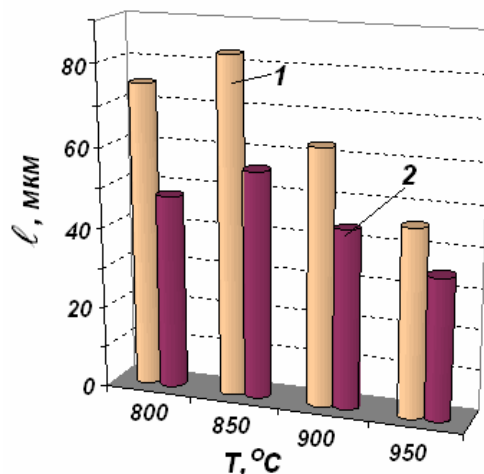


Рисунок 7 - Залежність від температури насичення з аморфного бору контактним способом у вакуумі 1 Ра впродовж 5 h глибини зміцненого шару (1) та стабілізованого елементом втілення шару α-твердого розчину (2) титанового сплаву ВТ1-0

Загалом, за даними металографічного аналізу, дифузійний шар структурно відрізняється від матриці сплаву. Особливо виразно після травлення металографічних шліфів видно ту його частину, яка в результаті оброблення не зазнала поліморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$ перетворення (стабілізований елементом втілення шар α-твердого розчину) (рис. 8). Залежність зміни величини цієї частини дифузійного шару та глибини зміцненого шару від температури насичення аналогічні (рис. 7). Тобто дюрOMETричні дослідження корелюють з результатами металографічного аналізу.

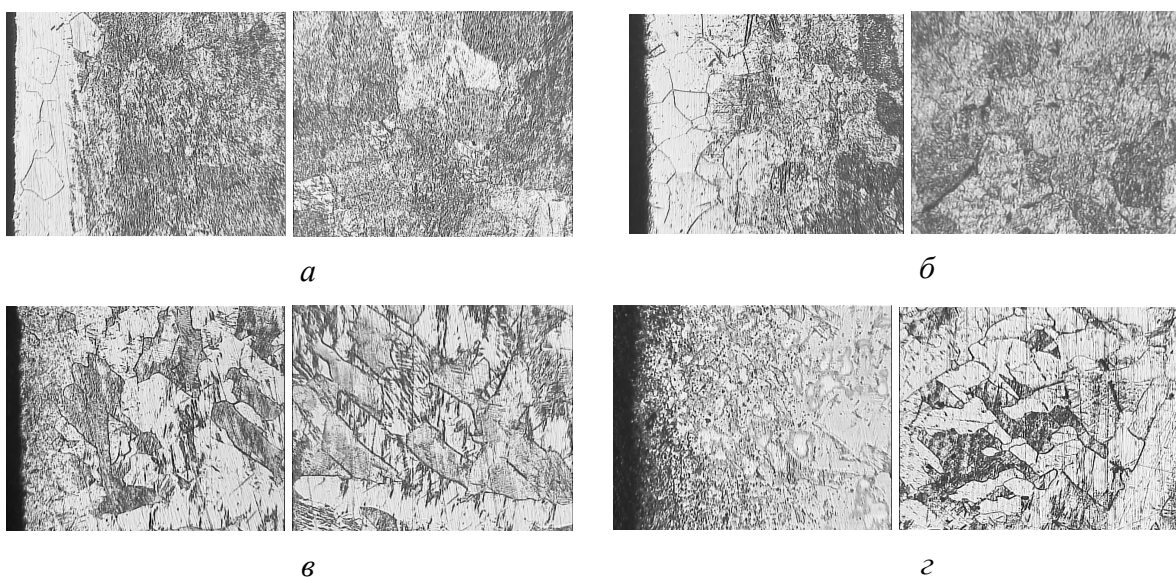


Рисунок 8 - Структура приповерхневих шарів і матриці титанового сплаву ВТ1-0 після насичення з аморфного бору контактним способом у вакуумі 1 Ра впродовж 5 h при температурах 800 (а), 850 (б), 900 (в) і 950 $^{\circ}\text{C}$ (г) ($\times 100$)

Висновки

1. З підвищенням температури насичення фазовий склад сформованої поверхневої боридної плівки змінюється. За температур насичення 800 та 850 °С плівка однофазна (TiB), за 900 та 950 °С – двофазна (TiB+TiB₂).

2. Формування двофазної боридної плівки погіршує якість поверхні титанових сплавів (на один-два класи залежно від сплаву).

3. З підвищенням температури насичення від 800 до 950 °С за 5-годинного контактного насичення з аморфного бору у вакуумі 1 Па поверхнева мікротвердість зростає з 590...760 до 720...1060 kG/mm² залежно від сплаву.

4. Присутність диборидної фази TiB₂ у поверхневій боридній плівці гальмує дифузійне проникнення елементів втілення (зокрема, кисню) у глибину титанової матриці, що зумовлює суттєве зменшення глибини зміцненого шару.

Література

1. Попов А.А. Структура и свойства титановых сплавов: в 2-х ч. Ч.1. Процессы формирования структуры: учеб. Пособие. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008. – 138 с.
2. Момосэ О., Каваками М. Улучшение свойств поверхности титана путем борирования // *Metals and Technol.* – 1990. – 60, №11. – Р.6 – 11.
3. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. - М.: Металлургия, 1973. – 400 с.
4. Исаев С.И. Курс химической термодинамики. - М.: Машиностроение, 1975. – 255 с.
5. Притула А.О., Погрелюк І.М., Федірко В.М. Взаємодія аморфного бору з титановими сплавами у газовому кисневмісному середовищі // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* -2006. - №5. – С. 30-34.
6. Сокирянский Л.Ф. Об опенке глубины газонасыщенных слоев в титановых сплавах методом микротвердости // *Зав. лаборатория.* - 1969. - 35, №12. -С. 1501 - 1503.
7. Fan Z. F., Guo Z. X. Cantor B. // *Journal: Composites Part A.* – 1997. – 28A. – P. 131–140.

Одержано 11.02.2009 р.