УДК 620.172.186; 669.018.45

В. Похмурський, д-р техн. наук; О. Калахан, канд. техн. наук; Г. Охота
Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка Національної академії наук України

АБРАЗИВНЕ ЗНОШУВАННЯ ПОВЕРХНЕВО МОДИФІКОВАНИХ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ

Наведено результати досліджень працездатності поверхнево модифікованих плазмовими покриттями різного структурно-фазового складу та іонною імплантацією азотом без та за наявності іонно-плазмового покриття нітридів титану титанових псевдо-α сплаву ТС-5 та (α+β) сплаву ВТ-6 за умов абразивного зношування. Встановлено відмінності фрикційної взаємодії вихідної та модифікованих поверхонь, характеру розподілу мікротвердості за товщиною плазмових покриттів та зміни мікротвердості імплантованих азотом сплавів. Проаналізовано отримані ряди зносостійкості поверхнево модифікованих різними способами титанових сплавів.

Вступ

Титан та його сплави схильні до підвищеного абразивного зношування та утворення забоїн при ерозійній дії. Покращити зносостійкість сплавів на основі титану можливо високошвидкісною термічною обробкою, нанесенням спеціальних покриттів, хіміко-термічною обробкою, плазмовим напиленням, іонною імплантацією тощо. З поміж цих методів особливе місце займають плазмове напилення [1, 2] та іонна імплантація [3-6].

Метою роботи було оцінити працездатність поверхнево модифікованих плазмовими покриттями різного структурно-фазового складу та іонною імплантацією азотом титанових псевдо-α сплаву ТС-5 та (α + β) сплаву ВТ-6 за умов абразивного зношування.

Матеріали та методика досліджень

Опір зношуванню оцінювали порівняльним аналізом масових втрат $\Delta G = m_0 - m_1$ (де m_0, m_1 – маса зразка до та після випробування) матричного та сплаву з додатковими поверхневими обробками: плазмовим напиленням порошком (α + β)-сплаву ТС-8 (Ti-6Al-4Mo-3Zr-2Sn-2V-1Fe-1Ni-0,6Cr), механічною сумішшю самофлюсових порошків сплавів на нікелевій основі (NiCrBSi) та карбідів вольфраму (WC) марки ПС-12НВК-01 (35 % WC; 16 % Cr; 5,0 % Fe; 4,3 % Si; 3,5 % B; 0,8 % C; решта – Ni), порошком карбідів титану та хрому (28...32 % Ni; 72...68 % (Cr_3C_2-TiC)), композиційним плакувальним порошком (Ni)-Al_2O_3 марки ПОАН-30 (70 % Al_2O_3, 30 % Ni) та іонною імплантацією азоту високої енергії (30 кеВ) дозою $2\cdot10^{17}$ іон/см^2 без та з додатковим нанесенням іонно-плазмового покриття нітридів титану з наступним відпалом у вакуумі протягом 2 год. Відмінності фрикційної взаємодії вихідної та модифікованих поверхонь встановлювали порівняльним мікроскопічним аналізом зразків після випробувань.

Зносостійкість поверхнево модифікованих сплавів визначали на установці, що працює за принципом торцевого тертя. Умови випробувань на абразивну зносостійкість наступні: швидкість обертання контртіла – 76,8 об/хв; тривалість випробувань – 1 год. Всі дослідження проведено за фіксованого навантаження P = 4,9 Н. Робочий абразив – електрокорундовий циліндричний стрижень d = 10 мм із розміром зерна 25 мкм середньом'якої твердості на керамічній зв'язці типу 7К15.

Результати досліджень та обговорення

Характер розподілу мікротвердості за товщиною плазмових покриттів залежить від їх природи (рис. 1). При віддаленні від основи мікротвердість покриття зростає. Зниження мікротвердості біля основи пов′язано з більш швидким охолодженням та твердінням часточок, які збільшують пористість покриття даної зони. Подальше

швидке охолодження часточок, розміщених ближче до основи, викликає в них великі внутрішні напруження та зростання мікротвердості. Чим ширша зона проміжного шару, яка коливається в межах 0,02...0,11 мм залежно від покриття, тим повільніше зростає мікротвердість. Відмінною рисою покриття ПОАН-30 (рис. 1, крива *2*) є ступінь інтенсивності зростання мікротвердості в проміжному шарі. Максимальні значення мікротвердості досягаються на відстані 0,04...0,1 мм від границі проміжного шару. Для покриття порошком карбідів титану та хрому (рис. 2, крива *4*) одержана твердість залишається майже сталою до поверхні покриття. Для інших покриттів характерно спадання та стабілізація мікротвердості.

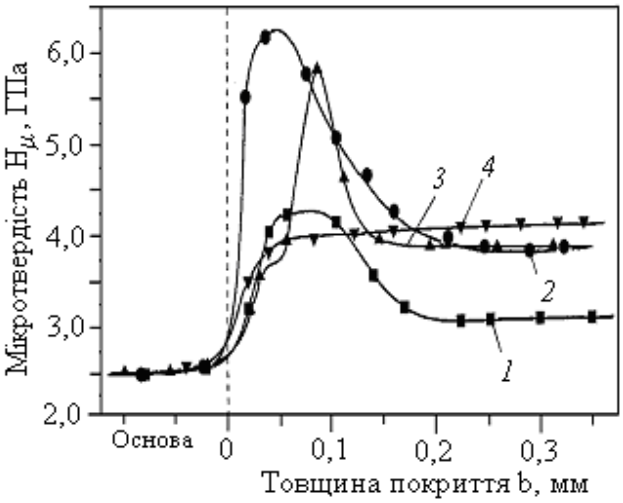

Рисунок 1 - Розподіл мікротвердості за товщиною плазмових покриттів порошками ПС-12НВК-01 (*1*), ПОАН-30 (*2*), (α+β) сплаву ТС-8 (*3*), карбідів титану та хрому (*4*)

Максимальна зміна мікротвердості імплантованих азотом сплавів відбувається в тонкому приповерхневому шарі металу. Нами здійснено вимірювання мікротвердості в широкому діапазоні глибин проникнення індентора (рис. 1) при зміні навантаження від 0,05 до 1,0 Н. За досліджуваних дози та енергії імплантовані іони, втілюючись у ґратку, проникають у глибину матеріалу [7], викликаючи об'ємні пошкодження в тонкому приповерхневому шарі. Іонна імплантація підвищує мікротвердість сплавів приблизно в 1,5 рази [7] (табл. 1). Криві немонотонні, мікротвердість змінюється на глибину, яка суттєво перевищує максимальний пробіг імплантованих іонів азоту. Максимальна глибина їх проникнення ~ 0,3…0,5 мкм, тоді як зміна мікротвердості простежується до глибини ~ 2,5 мкм, тобто на порядок більше [8]. Підвищення твердості пов'язують із утворенням дрібнодисперсних виділень нітридів [9] та дифузією вільного азоту в метал під час відпалу. Однак видимих змін структури не виявлено [7].

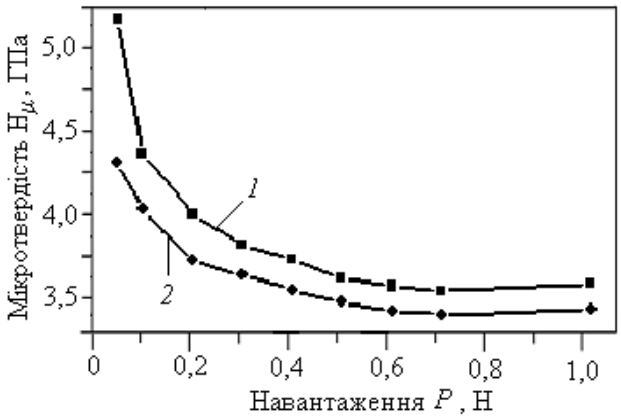

Рисунок 2 - Залежність поверхневої мікротвердості іонно-імплантованих азотом титанових сплавів ТС-5 (*1*) та ВТ-6 (*2*) від навантаження

Покриття нітридів титану, що нанесені на попередньо імплантовані азотом титанові сплави, щільні, добре зчеплені з матрицею, мають золотисте забарвлення, високу мікротвердість 16,5…16,8 ГПа та товщину ~ 10 мкм. Хімічним травленням (25% HF, 25% HNO_3, 50% гліцерину) зернистої структури нітридної плівки не виявлено [7].

Вимірювання мікротвердості тонких, зокрема нітридних покриттів товщиною декілька мікрон, пов′язане з труднощами через можливе проколювання покриття індентором за навантажень, які перевищують критичні. Для одержання вірогідних значень проведено оцінювальний розрахунок необхідного навантаження на піраміду. Якщо кут між протилежними ребрами чотиригранної піраміди індентора складає 136°, то зв′язок між довжиною вимірюваної діагоналі та глибиною занурення піраміди описується формулою:

$$h = d/2\ \sqrt{2}\ \mathrm{tg}\ 68^{\circ} \approx d/7,$$

де h – глибина впровадження індентора, мкм;

d – довжина діагоналі відбитку, мкм.

За товщини покриття 10 мкм довжина діагоналі відбитку повинна становити ~ 70 мкм, але глибина впровадження індентора повинна бути у 10 разів меншою, ніж товщина покриття. Отже, необхідно вимірювати мікротвердість із довжиною діагоналі відбитку ~ 7 мкм. Оскільки очікувана мікротвердість знаходиться в межах 12,0-20,0 ГПа, то навантаження під час вимірювання повинно складати 0,3-0,5 Н. З врахуванням зазначеного вимірювання мікротвердості нітриду титану проведено за навантаження 0,5 Н з усередненням значень довжини відбитку діагоналі за 6 вимірюваннями (табл. 1)

Таблиця 1 - Мікротвердість поверхні іонно-імплантованих азотом титанових сплавів без та з нітридами титану

Характеристика покриття та основи	Основа		Іонна імплантація		Покриття TiN	
	ТС - 5	ВТ - 6	ТС - 5	ВТ - 6	ТС - 5	ВТ - 6
Мікротвердість H_{μ}, ГПа	3,1	3,0	5,2	4,3	16,8	16,5

За результатами досліджень абразивної зносостійкості (табл. 2) отримано наступні ряди зносостійкості поверхнево модифікованих різними способами титанових сплавів:

плазмове напилення – $(TiC\text{-}Cr_3C_2)Ni$ > ПОАН-30, ПС-12НВК01 > ТС-8 > ТС-5;

іонна імплантація азоту без та з нітридами титану – TiN > α, β - Ti(N) > Ti.

Таблиця 2 - Зношування поверхнево-модифікованих титанових сплавів

Поверхня сплаву		ΔG, мг
Вихідна	ТС-5	9,7
	ВТ-6	6,0
Плазмово напилена порошками	ТС-8	3,8
	$(TiC\text{-}Cr_3C_2)Ni$	2,6
	ПОАН-30	2,7
	ПС-12НВК-01	2,7
Імплантована азотом	ТС-5	4,1
	ВТ-6	5,3
Іонно-плазмово покрита TiN	ТС-5	0,3
	ВТ-6	0,2

Найвища абразивна зносостійкість плазмового покриття складним карбідом титану та хрому (70 % (Cr_3C_2-TiC)) (табл. 2) пов′язана з високою температурою плавлення та малою густиною карбідів [10], які за короткотривалого перебування часток у високотемпературній зоні струменя плазми, найменш розвинуто міжфазно взаємодіють [11], що й підтверджено рентгеноструктурними дослідженнями [10]. Це сприяє утворенню пластичної матриці з наявного в суміші нікелю, яка сукупно з високою твердістю зміцнювальної фази забезпечує покриття найбільшою зносостійкістю.

Дослідженнями фазового складу композиційного плакувального покриття ПОАН-30 виявлено міжфазну взаємодію при напиленні плакованих оксидів $(Ti,Al)Ni_3$ та утворення частково заміщеної стабілізованої η-фази $Ti_3NiAl_2O_x$. Оксид Al_2O_3, ймовірно, присутній у рентгеноаморфному стані. Згідно з [12], міцність закріплення оксидних часток у плакувальному шарі менша, порівняно з карбідами, що сприяє більшому зношуванню зазначеного покриття, незважаючи на наявність пластичної нікелевої матриці [10].

На властивості нікелевої матриці, її пластичність впливають компоненти ядра самофлюсових порошків на нікелевій основі [13]. Наявні в механічній суміші самофлюсівних порошків сплавів на нікелевій основі (NiCrBSi) карбіди вольфраму, які фіксуються рентгеноструктурно, при напиленні не окрихчують нікель насиченням присутнім у них вуглецем. Наявні в ядрі (NiCrBSi) бориди при взаємодії з оболонкою нікелю можуть утворювати бориди нікелю та окрихчувати матрицю [10].

Вищезазначене та наявність у складі поверхні фази TiX (X = O, N, C) структурного типу NaCl сприяють значно меншій зносостійкості покриття ПС-12НВК-01, порівняно з покриттями порошками (TiC-Cr_3C_2)Ni та ПОАН-30. Плазмове напилення порошком сплаву ТС-8, який є сумішшю сплавів ВТ-20 та ТС-5 з додатками Fe, Ni, Cr, найменш стійке до абразивного зношування [10].

Особливістю зношування матеріалів абразивом є зрізання ним поверхні покриттів (рис. 3-5). Дія частинок, які зв′язані між собою (корундовий камінь), поєднує мікрозрізання в′язкого, крихкого характеру та пластичне деформування поверхні. Інтенсивність зношування збільшується зі зростанням частки мікрозрізання [14]. Висока агресивність абразивного зношування зумовлена специфічною взаємодією поверхонь покриттів і сплаву з абразивними частинками, які з великою відносною швидкістю ковзають поверхнею та з певною силою, залежно від густини абразивних частинок та їх розмірів, втискаються в неї. Кожна частинка, яка контактує з поверхнею, залишає на ній слід у вигляді подряпин (рис. 3). Поверхня покривається багатьма такими подряпинами однакового напрямку. Насправді під зовнішньою однотипністю подряпин, утворених на різних поверхнево модифікованих сплавах, простежується різний механізм їх виникнення залежно від взаємодії металу з абразивними частинками. Під час ковзання жорсткозакріпленого електрокорундового каменю поверхнею матричного сплаву (рис. 3) та плазмонапиленими поверхнями (рис. 4) подряпини спричинює в основному мікрозрізання. Цьому сприяє уламкова форма та висока твердість частинок корунду, а також підвищений тиск у точках контакту поверхні з закріпленими частками, що найбільше виступають. Опір зношуванню сплавів за такого характеру руйнування визначається опором відриву їх частинок. Абразивне зерно, ковзаючи поверхнею, взаємодіє одночасно зі всіма її структурними елементами. За достатньо великої відносної швидкості абразивних частинок поверхнею обтікання твердих включень модифікованої поверхні практично неможливе. Дрібні тверді включення такої поверхні, які менші за абразивне зерно, втискатимуться в м′яку основу сплаву, а деякі з них відтискатимуться разом з основою до країв подряпин і, зрештою, усуватимуться з поверхні.

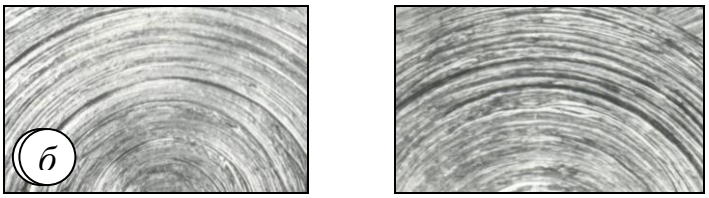

Рисунок 3 - Пошкодження матричних поверхонь сплавів абразивним зношуванням, ×16: *а* – сплав ТС-5; *б* – сплав ВТ-6

Якщо в структурі модифікованої поверхні є тверді включення, розмір яких сумірний із абразивом, під час руху абразивної маси поверхнею в'язка основа разом із дрібними твердими включеннями, розсіяними за об′ємом модифікованої поверхні, неперервно передеформовується. Такі деформаційні процеси визначають, здебільшого, інтенсивність зношування.

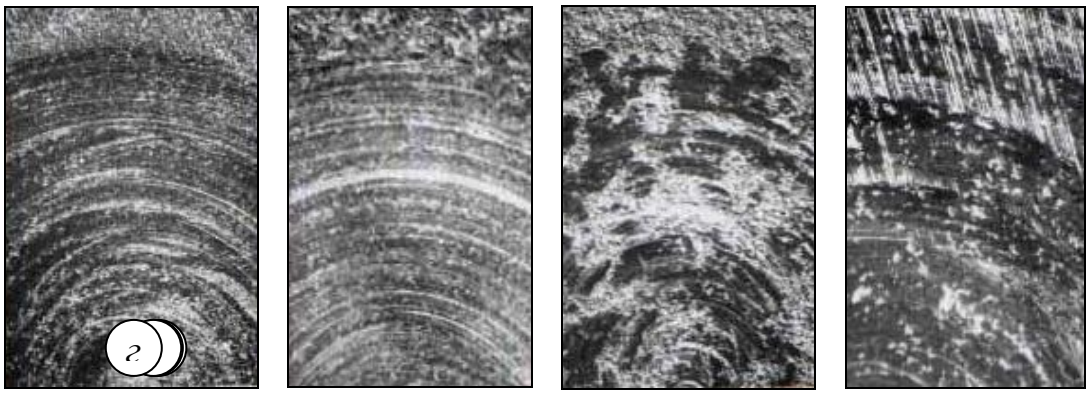

Рисунок 4 - Пошкодження плазмових покриттів абразивним зношуванням *а, б, в* × 28; *г* × 56: *а* – ТС-8, *б* – (TiC-Cr_3C_2)Ni, *в* – ПОАН-30, *г* – ПС-12НВК-01

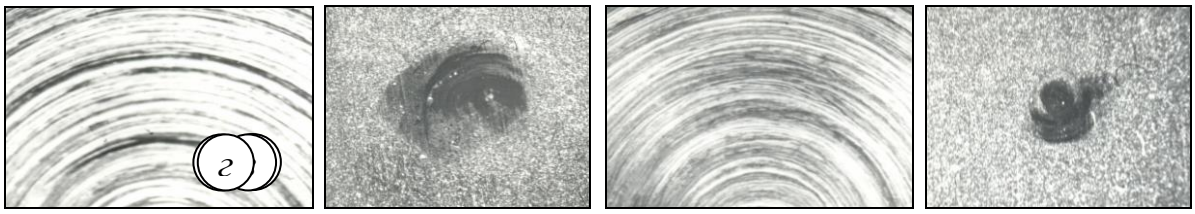

Рисунок 5 - Пошкодження іонно-імплантованих азотом (*а, в*) та іонно-плазмовим покриттям нітридами титану (*б, г*) поверхонь зразків абразивним зношуванням, ×16; *а, б* – сплав ТС-5; *в, г* – сплав ВТ-6

Іонне впровадження азоту усуває характерні особливості зношування сплавів титану, що полягають у схоплюванні, утворенні задирів та проорюванні поверхні (рис.3). Треки зношування в опромінених зразках (рис. 5*а, в*) виглядають запрасованими та заполірованими, про що свідчить їх рівна окрайка.

Висновки

Характер розподілу мікротвердості за товщиною плазмових покриттів залежить від їх природи. Чим ширша зона проміжного шару (0,02…0,11 мкм залежно від покриття), тим повільніше зростає мікротвердість. Максимальні значення мікротвердості досягаються на відстані 0,04…0,1 мм від границі проміжного шару. Відмінною рисою покриття ПОАН-30 є інтенсивніше зростання мікротвердості в проміжному шарі.

При іонному азотуванні дозою $2 \cdot 10^{17}$ іон/см^2 за енергії 30 кеВ товщина імплантованого шару становить 2,5 мкм, що на порядок перевищує максимальний пробіг іонів азоту в титанових сплавах.

При іонно-плазмовому методі нанесення нітриду титану в розрідженій атмосфері азоту протягом 2 год утворюється покриття товщиною ~ 10 мкм, яке

підвищує поверхневу мікротвердість попередньо іонно-імплантованих азотом титанових сплавів у 5 разів.

Особливістю зношування матеріалів абразивом є зрізання ним поверхні сплавів. Плазмово-напилені покриття мають абразивну зносостійкість щонайменше у 2…5 рази вищу, ніж титановий сплав ТС-5. Найбільш придатним матеріалом для експлуатації за нормальних температур в умовах сухого абразивного зношування є плазмове покриття порошком карбідів титану-хрому та плакований порошок (Ni)-Al_2O_3 марки ПОАН-30.

Модифікація поверхні титанових сплавів іонною імплантацією азотом та додатково плазмовим напиленням нітридів титану підсилює захисні властивості поверхневих плівок, зменшує абразивне зношування в 2,5-4,5 рази. Іонна імплантація азотом усуває особливості зношування матричного сплаву (схоплювання, задири, проорювання) та сприяє запрасовуванню та заполіруванню окрайок на треку зношування.

The serviceability of surface-modified by plasma coatings with a different structure-phase composite and ion implantation with nitrogen without and with titanium nitride coatings titanium pseudo-α TC-5 and (α+β) BT-6 alloys under the conditions of abrasive wear is explored. The differences of wear interaction of initial and modified surfaces, character of microhardness distributing after the thickness of plasma coatings and change of microhardness of the nitrogen implanted alloys are established. The got rows of wear resistant of the surface-modified by the different means of the titanium alloys are detected.

Література

1. Солонина О.П., Глазунов С.Г. Жаропрочные титановые сплавы. – М.: Металлургия, 1976. – 447 с.
2. Металлография титановых сплавов / Е.А. Борисова, Г.А. Бочвар, М.Я. Брун, С.Г. Глазунов, Б.А. Колачев. – М.: Металлургия, 1980. – 464 с.
3. Хирвонен Дж. Ионная имплантация. – М.: Металургия, 1985. – 391 с.
4. Perry A. G. Ion implantation of titanium alloys for biomaterial and other applications / J. Surface Engineering. – 1987. – V. 3. – № 2. – P. 154-160.
5. Гусева М.И. Ионная имплантация в металлах // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1982, – № 4. – С. 27-50.
6. Schmidt H., Exner H.E. Wear, corrosion and fatigue properties of ion implanted titanium alloy Ti-6Al-4V // Zeitschrift fur Metallkunde. – 1999. – V. 90. – P. 594.
7. Охота Г. Вплив іонної імплантації на структуру та мікротвердість титанових сплавів // “КМН–2003” – Львів: Фізико-механічний ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2003. – С. 160-163.
8. Раджабов Т.Б., Багдасарян А.С. Изменение поверхностной микротвердости и износостойкости сплава титана в результате ионного азотирования // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1986. – № 11. – С. 104-111.
9. Hubler G. K. Metastable materials formation by ion implantation // Proc. of the Materials Research Soc. Annual Meeting. N.Y. – Amsterdam – Oxford, 1982. – V. 7. – P. 341.
10. Особливості абразивного зношування плазмових покриттів різного структурно-фазового складу на титановому сплаві / В.І. Похмурський, О.С. Калахан, І.Ю. Завалій, Г.Г. Охота, Р.В. Денис // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – №4. – С. 63-69.
11. Формирование покрытия из карбида титана, плакированного никелем и влияние режимов напыления на его структуру и свойства / Ф.И. Китаев, А.С. Намычкин, А.Г. Баканов и др. // Порошковая металлургия, 1982. – №10. – С. 29-33.
12. Газотермические покрытия из порошковых материалов / Ю.С. Борисов, Ю.А. Харламов, С.Л. Сидоренко, Е.Н. Ардатовская. – К.: Наукова думка, 1987. – 543 с.
13. Газотермическое напыление композиционных порошков / А.Я. Кулик, Ю.С. Лепухин, М.Д. Никитин. – Л.: Машиностроение, 1985. – 199 с.
14. Добровольский А.Ф., Кошеленко П.И. Абразивная износостойкость материалов: Справ. пособие. – К.: Техника, 1989. – 128 с.

Одержано 04.01.2006 р.