

УДК 621.785

В. Г. ХИЖНЯК, М. М. БОБІНА, О. М. СОЛОВАР

Національний технічний університет України «КПІ», Україна

ЗНОСОСТІЙКІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ АЗОТУ ТА ВУГЛЕЦЮ НА ТИТАНОВОМУ СПЛАВІ ВТ6

В роботі вирішується задача підвищення зносостійкості титанового сплаву ВТ6 методом нітроцементації в закритому реакційному просторі. В якості вихідних компонентів використовували гідрид титану та оксалат амонію. Отримане покриття складається з нітриду титану TiN, карбіду титану TiC та твердого розчину вуглецю і азоту в титані. Зносостійкість в умовах тертя ковзання без змащування сплаву ВТ6 з карбонітридним покриттям, при максимальному навантаженні, швидкості та тривалості випробування виявилась вищою в 13-14 разів.

Ключові слова: покриття, титанові сплави, нітроцементація, нітрид титана, карбід титана, мікротвердість, зносостійкість.

Вступ. Серед перспективних конструкційних матеріалів, освоєних промисловістю в минулі роки, особливе місце займає титан і його сплави, які відрізняються поєднанням ряду цінних властивостей, необхідних для застосування в багатьох галузях сучасної техніки. Мала питома вага і висока міцність титану та його сплавів роблять їх дуже цінними авіаційними матеріалами. В області літакобудування та виробництва авіаційних двигунів титан все більше витісняє алюміній і нержавіючу сталь. Корозійна стійкість титану і його сплавів робить їх незамінним матеріалом на морі.

Висока вартість титану і його сплавів в багатьох випадках компенсується їх більшою працездатністю, а в деяких випадках вони є єдиним матеріалом, з якого можна виготовити устаткування або конструкції, здатні працювати в даних конкретних умовах [1].

Безперервне розширення області застосування цих матеріалів в різних галузях техніки пояснюється сприятливим поєднанням їх фізико-хімічних властивостей. Проте титанові сплави мають і недоліки, найбільш значні серед яких – висока ціна, низькі твердість поверхні та зносостійкість. Два останні фактори обмежують застосування титанових сплавів для роботи в умовах тертя і контактних навантажень. Тому для підвищення цих характеристик застосовують різноманітні технології обробки їх поверхні. Автори роботи [2] пропонують різні технології обробки поверхні для підвищення трибологічних характеристик титанових сплавів. Серед них – плазмова і лазерна обробки, іонна імплантація, а також методи PVD та CVD. Всі способи обробки поверхні можна розділити на три групи. Мета способів обробки першої групи – зміна в основному мікроструктури поверхневого шару (без зміни її хімічного складу) шляхом впливу високих температур, швидкостей нагрівання й охолодження. В другу групу входять способи створення покриттів на матеріалі-основі. Нарешті до третьої і, можливо, найбільшої групи відносяться різні види хіміко-термічної обробки (ХТО) титанових сплавів: азотування, науглецювання, оксидування, нітрооксидування, нітроцементація, та ін.

Постановка завдання. При нітроцементації в приповерхневі шари одночасно дифундують вуглець і азот, утворюючи як тверді розчини, так і сполуки. Ка-

рбіди та нітриди титану завдяки високим фізико-хімічним характеристикам широко використовуються як зносо- та корозійностійкі покриття. Термодифузійна нітроцементация, яка реалізується двома способами (контактним і неконтактним), має низку технологічних переваг проти інших методів. Зокрема, вдається отримати тверде покриття регламентованого фазового складу з рівномірним забарвленням, процес придатний для обробки деталей складних конфігурацій, його легко контролювати та відтворювати.

Важливий етап для інженерії поверхні – оптимізація основних параметрів нітроцементации, щоб максимально зберегти механічні властивості матриці та забезпечити високу якість поверхні покриття. Для цього необхідно знизити температуру насичення; керувати розмірами модифікованих шарів без суттєвих втрат в інших властивостях шляхом зміни тривалості процесу; впливати на хімічний склад сполуки та товщину дифузійної зони, змінюючи газодинамічні параметри (парціальний тиск азоту); регулюючи вміст кисню у твердій фазі[3].

Формування нітроцементованих покриттів при термодифузійному насиченні титану пов'язано зі складними фазовими перетвореннями в поверхневих шарах металу. Ці перетворення зумовлені ізоморфністю монооксиду, мононітриду і карбіду титану в системі Ti-C-N-O і, відповідно, можливістю їх взаємного розчинення, утворенням твердих розчинів і потрійних з'єднань різного хімічного складу.

В роботі [4] було досліджено зразки технічно чистого титану BT1-0. Насичення здійснювали в суміші, яку часто використовують як активне середовище при нітроцементации: порошкоподібний графіт, попередньо насичений киснем, і технічно чистий молекулярний азот, попередньо очищений від кисню. Для насичення графіту киснем його попередньо піддавали відпалу в вакуумі 0,1 Па і на повітрі при 850 °C протягом 5 год. При насиченні у вуглець-азот-кисневмісному середовищі фазовий склад покриттів залежить від вмісту кисню в цьому середовищі. Так, якщо графіт попередньо відпалений у вакуумі, то при нітроцементации титану в температурному інтервалі 850-950 °C реалізується азотування. Якщо насичення відбувалося в середовищі азоту і графіту, попередньо відпаленому на повітрі, отримані інші результати. В цьому випадку здійснюється нітроцементация.

В роботі [5] досліджено вплив температури нітроцементации неконтактним способом на зміцнення поверхневих шарів. Нітроцементацию проводили при 950 °C протягом 5 год. При цьому утворюється товстий однорідний шар зі складом $TiC_{0,45}N_{0,55}$. Поверхнева мікротвердість такого покриття сягає 16,3 ГПа. Зі зниженням температури насичення до 850 °C вона падає до 15,2 ГПа. Причиною цього є зміна фазового складу покриття, в якому, окрім нітроцементитної сполуки, утворюється нітрид Ti_2N з нижчою твердістю. З подальшим зниженням температури насичення до 800°C така структура зберігається, проте мікротвердість падає до 11,6 ГПа. Це пояснюється зменшенням відносного вмісту вуглецю та азоту в покритті.

Тому актуальним є розробка нових способів обробки поверхні, що дозволяють отримувати карбонітридні сполуки у вигляді суцільних покриттів з хорошою адгезією до поверхні металу.

В роботі вирішується задача щодо можливості підвищення зносостійкості титанового сплаву за рахунок отримання багат шарового покриття на основі карбіду та нітриду титану в одному технологічному циклі за простою з технологічної точки зору, екологічно безпечною технологією, з властивостями, що не поступаються вже відомим покриттям такого ж складу.

Методика та техніка досліджень. Як об'єкт досліджень було обрано титановий сплав ВТ6.

Одночасне насичення поверхні сплаву ВТ6 азотом та вуглецем проводили при температурі 900°C протягом 2 годин в закритому реакційному просторі за умови зниженого тиску. В якості вихідних речовин, які використовувались для утворення активної газової фази в реакційному просторі, застосовували оксалат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, який при температурі 480-500 °C дисоціює з утворенням активного вуглецю та азоту. Для активації процесу використовували гідрид титану TiH_2 марки ТУ 14-1-2159.

Фазовий склад покриттів визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН 3-М. Вимірювання мікротвердості та уточнення товщини дифузійного шару, а також його окремих фаз проводили на пристроях ПМТ-3 і ПМТ-8 не менше, ніж в 20-25 полях зору. Для визначення хімічного складу покриттів у даній роботі був застосований мікрорентгеноспектральний аналіз, який проводили, використовуючи електронний растровий мікроскоп CamScan 4D (з мікроаналізатором – приставка EDX до мікроскопу CamScan 4D) фірми Oxford Instruments.

Зносостійкість в умовах тертя ковзання без змащування визначали на машині тертя 2070CMT-1 за схемою диск-колодка. У якості контртіла використовували диск зі сталі У8, обробленої на твердість 62 HRC, радіусом 25 мм та товщиною 10 мм.

Результати досліджень та їх обговорення. Одночасне насичення поверхні сплаву ВТ6 азотом та вуглецем проводили при температурі 900°C впродовж 2 годин. Для отримання насичуючого середовища використовували оксалат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, який при температурі 480-500 °C дисоціював з утворенням активних вуглецю та азоту, а також водню.

Після насичення при 900°C на поверхні отримали двошарове покриття: внутрішній шар на основі карбіду TiC товщиною 3,0-3,5 мкм мікротвердістю (24-25) ГПа з параметром ґратки $a=0,4321$ нм та зовнішній, на основі TiN , товщиною 2,0-2,5 мкм мікротвердістю (15-17) ГПа з параметром ґратки $a=0,4230$ нм (рис. 1).

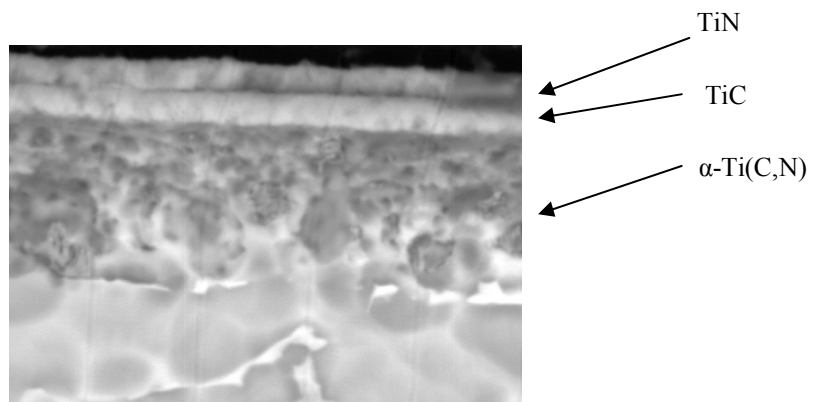


Рис. 1. Дифузійний шар, отриманий на сплаві ВТ6 після нітроцементзації при $T = 900^\circ\text{C}$ впродовж 2 год ($\times 1000$)

Під покриттям розташований шар твердого розчину вуглецю та азоту в $\alpha\text{-Ti}$ товщиною 30-35 мкм, мікротвердість якого плавно зменшується від 10 ГПа до 8 ГПа та твердого розчину азоту в $\alpha\text{-Ti}$ ($a=0,2948$ нм, $c=0,4669$ нм) товщиною

(25-30) мкм мікротвердість якого біля межі з α -фазою 7,8-8 ГПа і спадає до мікротвердості матриці (рис. 2). Треба відзначити, що в твердому розчині присутній в основному азот. Кількість вуглецю не перевищує кількох десятих (0,9-0,1 мас.%), що пояснюється його дуже малою розчинністю в титані при кімнатній температурі та великою стабільністю карбіду титану TiC.

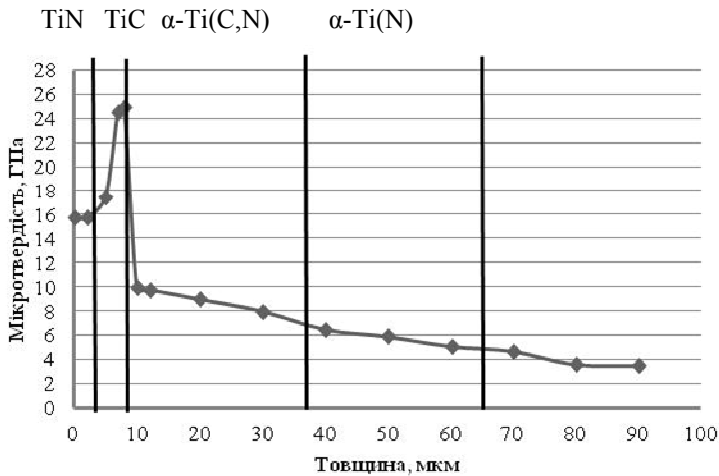


Рис.2. Розподіл мікротвердості в дифузійному покритті на поверхні сплаву VT6, отриманого після нітроцементації при $T=900^\circ\text{C}$ впродовж 2 год

В літературі зазначено [6], що в більшості випадків із-за високої спорідненості титану до кисню при високотемпературній нітроцементації на титанових сплавах формуються тільки оксидні фази, а нітрид та карбід титану не утворюються. Вакуумування дозволило значно зменшити вміст кисню в реакційному просторі, а присутність водню при температурах ведення процесу, імовірно привела до зв'язування атомів кисню в молекули води, які конденсувалися у холодній верхній частині реакційної камери. Таким чином, при прийнятих умовах ведення процесу, вдалося отримати покриття за участю нітриду та карбіду титану без присутності в них оксидних фаз.

Відомою особливістю титану та його сплавів в умовах контактної взаємодії є висока схильність до схоплення, що ускладнює обробку титану різанням і звужує номенклатуру виробів з нього [2,7]. Оксидні плівки при терті легко руйнуються внаслідок пластичної деформації основи. До того ж, для титана та його сплавів характерні низька теплопровідність, велика робота пружнодеформованих сил [7]. Наклепування поверхні в процесі тертя приводить до її значного зміцнення. Руйнування в процесі тертя титану та титанових сплавів відбувається не тільки з поверхні, а і на певній глибині, шляхом виривання окремих ділянок металу.

Дослідження зносостійкості проводили на установці 2070СМТ-1. При випробуванні пари «диск - колодка» - диск обертається, а колодка залишається нерухомою. Матеріал контртіла - загартована і відпущена сталь У8А у вигляді диска ($R = 25$ мм, $h = 10$ мм), поверхнева твердість становила 62 HRC. Швидкість обертання контртіла – 2,5, 5 і 7,5 м/хв, навантаження - 10, 20, та 30 Н. Час випробування кожного зразка - 1, 3, 5 хвилини. Втрати маси вихідного зразка при

тривалості випробування 5 хвилин, швидкості обертання контртіла 7,5 м/хв та навантаженні 30 Н складала – 0,1602 г/мм².

Проведенні випробування показали суттєву зміну триботехнічних характеристик зразків після нітроцементації в умовах тертя-ковзання, а саме зміну маси зразків зі сплаву ВТ6 в залежності від навантаження, швидкості обертання валу та часу (рис. 3).

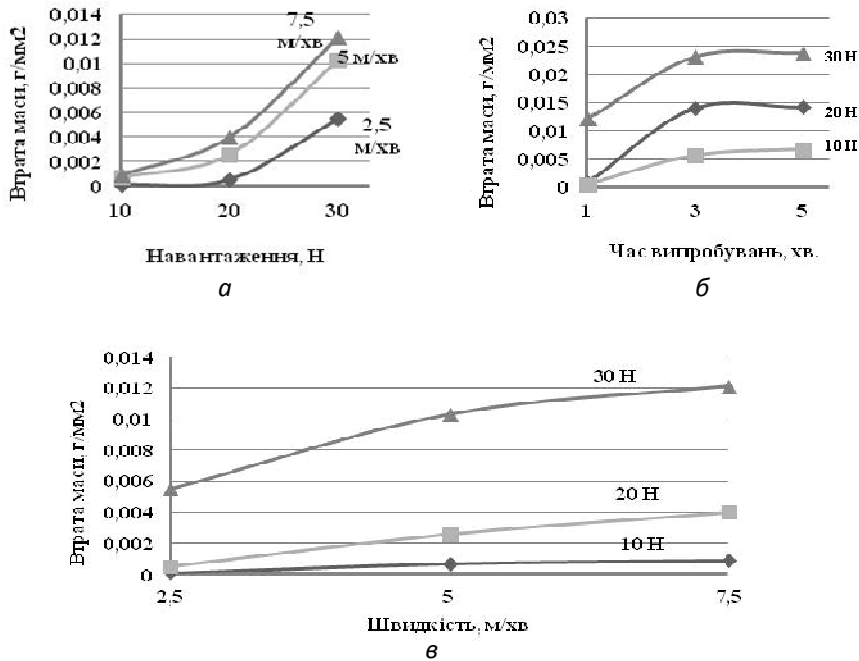


Рис.3. Втрати маси зразків з титанового сплаву ВТ6 після нітроцементації в залежності від умов випробування: а) часу випробування; б) навантаження на зразки; в) швидкості обертання контртіла

З отриманих даних видно, що при навантаженні 10 Н впродовж 1 хвилини незначне зношування зразків з нанесеним покриттям. При малих швидкостях та навантаженнях втрати маси зразків з покриттям майже не відрізнялися.

Зразки, що піддавали нітроцементації при найбільшій швидкості та навантаженні значно збільшили втрати маси, що можна пояснити руйнуванням покриття та виносом матеріалу поверхнею контртіла.

Слід зазначити, що ефекти характерні для зношування сплаву ВТ6 відсутні. Металографічним методом показано, що поверхні сплаву ВТ6 та контртіла зі сталі У8 гладкі, з невеликою кількістю слідів різання. В якості абразиву, який виступає в ролі різального матеріалу, приймають участь частки зруйнованого покриття: карбіду TiC, нітриду TiN, твердого розчину α -Ti(C,N)

При збільшенні швидкості обертання контртіла втрата маси зразків зростає в 5-8 разів, а при збільшенні навантаження – на порядок. При цьому, при вибраних умовах випробувань, нітроцементований за запропонованим режимом сплав ВТ6 в 13-14 разів перевищує за зносостійкістю необроблений.

Висновок. В роботі показана можливість нітроцементзації титанового сплаву ВТ6. За 2 год насичення на поверхні формується багат шарове покриття на основі карбиду та нітриду титану товщиною відповідно 3,5 та 2,5 мкм, та твердого розчину C і N в α -титані товщиною 55-60 мкм. Встановлено, що глибина проникнення в матрицю азоту майже в 2 рази більша, ніж вуглецю. Мікротвердість шарів TiC, TiN становить 24,0-25,0 ГПа та 15,0-17,0 ГПа, перехідної зони безпосередньо за границею шару сполук та твердого розчину 10,0 ГПа і плавно зменшується до твердості основи. Проведені випробування нітроцементованих зразків зі сплаву ВТ6 показали збільшення зносостійкості в умовах тертя без змащування. Втрати маси, в залежності від умов випробувань, у нітроцементованих зразків зменшуються в 13-14 разів в порівнянні з вихідним сплавом. Отримані результати дозволяють рекомендувати процес нітроцементзації титанових сплавів для підвищення їх зносостійкості в умовах тертя без змащування.

Список літератури

1. Богуслаев А. В. Влияние методов отделочно – упрочняющей обработки лопаток из титановых сплавов на состояния их поверхностного слоя / Богуслаев А. В., Пухальская Г. В., Коваль А. Д // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2008. – №3. – С. 24-30.
2. Федирко В. Н. Азотирование титана и его сплавов / В. Н. Федирко, И. И. Погребок –К.: Наукова думка, 1995. – С. 220-223.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Т. 2. / под ред. академика РАН Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1023с.
4. Федирко В. Н. Формирование карбонитридных покрытий на Ti при диффузионном насыщении / И. Н. Погреблюк, О. И. Яськив, С. В. Гурын // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2006.- №5. – С. 26-29.
5. Трофимов В. А. Титановые сплавы в самолетах АНТК им. О. К. Антонова /В. А. Трофимов, С. Л. Антонюк, О. М. Ивасышин, А. Г. Моляр – К.: Наукова думка, 2005. – 298 с.
6. Скребцов А. А. Исследование влияния повышения содержания кислорода на механические свойства, механизм разрушения и структуру в промышленных сплавах титана /А. А. Скребцов, А. В. Овчинников // Тезы докладов Четвертой международной научно-технической конференции авиадвигательной отрасли (Запорожье – Алушта, 17 – 21 мая 2010 г.). – Запорожье: ОАО «Мотор Сич», 2010. – 272 с.
7. Титановые сплавы в машиностроении./ под ред. Г.И. Капырина. – Л.: Машиностроение, 1977.-248 с.

V. G. KHYZHNIAK, M. M. BOBINA, O. M. SOLOVAR

WEAR-RESISTANT COATINGS BASED ON NITROGEN AND CARBON ON TITANIUM ALLOY BT6

In this paper we solve the problem improve the wear resistance of titanium alloy BT6 by carbonitriding reaction in a closed space. As the initial components used titanium hydride and ammonium oxalate. The latter, at a temperature thermo chemical treatment of 900 ° C, dissociates from the release of carbon and nitrogen. X-ray diffraction analysis shows that the surface 2 hours saturation formed a two-layer coating on carbide and titanium nitride thickness respectively 3.5 and 2.5 microns, and solid solution C and N in α -titanium 55,0- thickness 60 microns. The depth of penetration into the matrix more nitrogen almost 2 times more than carbon. Micro hardness layers of TiC, TiN is 24.0-25.0 GPa and 15,0-17,0 GPa transition zone directly behind the border zone compounds solid solution of 10.0 GPa and hardness gradually reduced to the basics. Past studies on the wear resistance of the samples obtained carbonitriding BT6 showed that under dry friction, an increase tribological characteristics of titanium alloy. The loss of weight, depending on the test conditions, the carbonitriding samples are reduced by 13-14 times compared to the original alloy.

Keywords: cover, titanium alloys, carbonitriding, titanium nitride, titanium carbide, wear resistance.

Хижняк Віктор Гаврилович – д-р. техн. наук, професор кафедри металознавства та термічної обробки інженерно-фізичного факультету, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», вул. Політехнічна, 35, корп. № 9, м. Київ, Україна, 03053, тел.: +38 044 454 95 45.

Бобіна Марина Миколаївна – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри металознавства та термічної обробки, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», вул. Політехнічна, 35, корп. № 9, м. Київ, Україна, 03053, тел.: +38 044 454 95 45, E-mail: marina351@rambler.ru.

Соловар Олексій Миколайович – асистент кафедри металознавства та термічної обробки, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», вул. Політехнічна, 35, корп. № 9, м. Київ, Україна, 03053, тел.: +38 044 454 95 45, +38 093 455 44 17, E-mail: lexx84@ukr.net.