Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2010. – № 6. – Physicochemical Mechanics of Materials

УДК 669.295:621.795

ВПЛИВ ОКСИНІТРУВАННЯ НА ЗНОСОТРИВКІСТЬ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ ВТ14

I. М. ПОГРЕЛЮК, О. В. ТКАЧУК, О. В. САМБОРСЬКИЙ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено зносотривкість титанового сплаву ВТ14 після оксинітрування, реалізованого модифікуванням нестехіометричного нітриду титану киснем. Показано, що оксидний складник в оксинітридному покриві поліпшує зносотривкість сплаву у парі тертя з бронзою БрАЖ9-4л. Встановлено, що інтенсивність зношування трибопари титановий сплав ВТ14 із оксинітридним покривом–сталь У8 на один порядок нижча, ніж трибопари титановий сплав ВТ14 із оксинітридним покривом – бронза БрАЖ9-4л. Виявлено, що триботехнічна поведінка першої трибопари після заміни мастила АМГ-10 на И-40А поліпшується.

Ключові слова: титановий сплав BT14, оксинітрування, структурно-фазовий стан, зносотривкість, інтенсивність зношування.

Відмінна комбінація механічних властивостей у поєднанні з низькою густиною та високою корозійною тривкістю титанових сплавів порівняно з іншими металами робить їх привабливими для використання у багатьох галузях промисловості [1–3]. Проте тенденція до схоплювання під час тертя є перешкодою для їх застосування у вузлах, де виникають високі контактні навантаження та відносне ковзання між поверхнями. Для подолання цієї проблеми на поверхні титанових сплавів формують тверді нітридні чи оксидні шари насиченням з газової атмосфери за високих температур [4, 5]. У той же час оксинітриди титану поєднують та підсилюють властивості нітридів і оксидів, тому оксинітридні шари перспективні для підвищення зносотривкості титанових сплавів [6, 7].

Мета дослідження – вивчити триботехнічну поведінку титанового сплаву ВТ14 після оксинітрування.

Методика. Оксинітруванню піддавали диски з (α + β)-титанового сплаву ВТ14 (Ti-4,9Al-1,4V-3,2Mo) діаметром 42 mm і завтовшки 10 mm, які перед обробкою шліфували. Оксинітрували, модифікуючи нестехіометричний нітрид титану киснем на стадії охолодження від температури азотування до 500°С у розрідженому кисневмісному середовищі ($p_{O_2} = 0,001$ Pa) [8]. Структуру поверхні та

хімічний склад поверхневих шарів вивчали з допомогою растрового електронного мікроскопа EVO 40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy.

Поверхневе зміцнення оцінювали, вимірюючи мікротвердість приладом ПМТ-3М за навантаження на індентор 0,49 N. Шорсткість поверхні визначали профілометром 170621, визначаючи середнє арифметичне відхилення профілю R_a .

Випробування на тертя та зношування виконували на серійній установці СМЦ-2 за схемою спряження "диск-колодка" за умов граничного тертя ковзання. Як контртіло використовували бронзу БрАЖ9-4л і гартовану на 59 НRС сталь У8. Мастила: гідрорідина АМГ-10 (ТУ У 23.2-20574128-066:2007) і індустріальне мастило И-40А (ГОСТ 20799-88). Контактне навантаження становило 1 і 4 МРа.

Контактна особа: І. М. ПОГРЕЛЮК, e-mail: pohrelyuk@ipm.lviv.ua

Швидкість ковзання 0,6 m/s. Шлях тертя 5000 m. Зважували зразки після шляху тертя 1000; 2000 і 2000 m на вазі Voyager фірми "OHAUS" з точністю ±0,1 mg. Для досягнення у спряженні площі контактування 90% і більше пари тертя припрацьовували на шляху 200 m.

Результати та їх обговорення. Вплив структурно-фазового стану поверхневих шарів оксинітрованого титанового сплаву ВТ14 на зносотривкість. Під час модифікування нестехіометричного нітриду титану киснем фазовий склад поверхневих шарів еволюціонує за схемою

 $\text{TiN}_x + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiN}_x\text{O}_{1-x} \rightarrow \text{TiO}_{2-y} \rightarrow \text{TiO}_2$

в результаті як доукомплектування нітриду, так і заміщення атомів азоту у ньому на атоми кисню. Структурно-фазовий стан поверхневих шарів титанових сплавів після оксинітрування за пропонованою схемою залежить від параметрів такої хіміко-термічної обробки (XTO) [8]. Вибираючи ті чи інші параметри XTO, після оксинітрування можна формувати на поверхні сплавів покрив, який, окрім оксинітридного, має оксидний складник (I) – TiO_{2-y} + TiN_xO_{1-x} або оксинітридний покрив TiN_xO_{1-x} (II). Такого структурно-фазового стану поверхневих шарів можна досягнути, реалізуючи оксинітрування за такими режимами. Режим І: нагрів до 850° С у вакуумі, напускання азоту (10^5 Pa), витримка 3 h, видалення азоту, напускання кисневмісного середовища ($p_{O_2} = 0,001$ Ра), охолодження у цьому середо-

вищі до 500°С, вакуумування і подальше охолодження. Режим ІІ: нагрів до 950°С у вакуумі, напускання азоту (10⁵ Ра), витримка 2 h, видалення азоту, напускання кисневмісного середовища ($p_{O_2} = 0,001$ Pa), охолодження у цьому середовищі до

500°С, вакуумування і подальше охолодження. Формування того чи іншого структурно-фазового стану поверхневих шарів підтверджують результати мікрорентгеноспектрального аналізу. Атомний склад кисню та азоту у поверхневій плівці сплаву ВТ14, оксинітрованого за режимом І, вказує на утворення субоксиду $TiO_{0.87}$, а за режимом II – оксинітриду $TiN_{0.37}O_{0.63}$ (рис. 1).



60µm

Element	Mass.%	At.%
N K	1,95	4,48
ОК	22,11	44,49
Ti K	75,94	51,03

Element	Mass.%	At.%	
N K	7,92	17,99	
ОК	15,74	31,29	
Ti K	76.34	50,71	

Рис. 1. Мікрорентгеноспектральний аналіз ділянок поверхні титанового сплаву BT14 залежно від режиму оксинітрування: а – режим І; b – режим ІІ.

Fig. 1. Micro X-ray spectrometry analysis of surface areas of BT14 titanium alloy depending on the regime of oxynitriding: a - regime I; b - regime II.

Під час притирання пари тертя титановий сплав ВТ14 з покривом І-бронза БрАЖ9-4л у гідрорідині АМГ-10 за контактного навантаження 1 МРа деформуються та зношуються мікровиступи вихідних контактуючих поверхонь, про що свідчить різке зростання з подальшим зменшенням коефіцієнта тертя і його стабілізація. Через вищу твердість покриву І, ніж бронзи (9,2 проти 2,8 GPa), під час тертя остання фрагментарно переноситься на поверхню оксинітрованого титану (рис. 2) із формуванням вторинних структур (оксидних фаз) [9–11], що супроводжується збільшенням маси диска (рис. 3*a*, крива *1*).



Рис. 2. Поверхня титанового сплаву BT14 з покривом I після тертя у парі з бронзою БрАЖ9-4л у вторинних електронах (*a*) і характеристичному випромінюванні титану (*b*) та міді (*c*) (контактне навантаження 1 МРа, гідрорідина АМГ-10).

Fig. 2. Surface of BT14 titanium alloy with coating I after friction in the friction couple with EpA%9-4 π bronze in secondary electrons (*a*) and characteristic radiation of titanium (*b*) and copper (*c*) (contact loading 1 MPa, hydrofluid AM\Gamma-10).



Рис. 3. Залежність зміни маси під час тертя диска (*a*) з титанового сплаву BT14 з покривами I (*1*) і II (*2*, *3*) у парі з бронзою БрАЖ9-4л (*1*, *2*) і сталлю У8 (*3*) та контртіл (*b*) з бронзи (*4*, *5*) і сталі (*6*) від шляху тертя за контактного навантаження 1 МРа у гідрорідині АМГ-10.

Fig. 3. Dependence of mass change under friction of BT14 titanium alloy disk (a) with coatings I (1) and II (2, 3) in the friction pair with БрАЖ9-4л bronze (1, 2) and У8 steel (3) and counterbodies (b) made of bronze (4, 5) and steel (6), respectively, on the friction path under contact loading 1 MPa in hydrofluid AMΓ-10.

Найінтенсивніше намащування бронзи на оксинітрований титановий диск (приріст маси) (рис. 3a, крива l) та найбільшу втрату маси бронзової колодки (рис. 3b, крива 4) зафіксовано на шляху тертя 1000 m, після чого тертя більшменш рівномірне. Це, очевидно, зумовлено згладжуванням поверхневих нерівностей. Загалом на базовому шляху випробування (5000 m) приріст маси оксинітрованого диска становить $2,60\cdot10^{-3}$ g (рис. 3a, крива l), а інтенсивність зношування колодки $1,72\cdot10^{-4}$ g/m (див. таблицю). Так як зміна маси оксинітрованого титанового диска на два порядки нижча, ніж бронзової колодки $(1,02\cdot10^{-1}$ g), то зношування трибопари, в основному, залежатиме від зношування колодки.

Інтенсивність зношування бронзових і сталевих колодок на різних відтинках
шляху тертя трибопар титановий сплав ВТ14 з покривами I (чи II)–бронза
БрАЖ9-4л у мастилі АМГ-10 та титановий сплав ВТ14 з покривом ІІ–сталь У8
у мастилах АМГ-10 і И-40А за контактного навантаження 1 МРа

	Інтенсивність зношування колодок, g/m				
<i>l</i> , m	бронзової		сталевої		
	Ι	II	II*	II^{**}	
1000	6,19.10-4	3,48.10-3	1,53.10-4	1,97.10-4	
2000	1,13.10-4	2,14.10-5	6,23.10-5	7,87.10 ⁻⁶	
2000	6,46.10-6	3,07.10-4	3,73.10-5	3,76.10-6	
5000	$1,72 \cdot 10^{-4}$	8,28.10-4	7,05.10-5	5,28.10-5	

*- у мастилі АМГ-10; **- у мастилі И-40А.

Процеси, які відбуваються під час тертя у парі титановий сплав ВТ14 з покривом ІІ–бронза, такі ж, як у парі з покривом І, проте в результаті намащування бронзи на поверхню сплаву з покривом ІІ утворені вторинні структури нестабільні, і під час тертя з досягненням критичного розміру руйнуються (відколюються) [9–11], про що свідчить зміна маси диска (рис. 3*a*, крива 2) та дрібні часточки бронзи в мастилі. Тут намащування бронзи на поверхню оксинітрованого титану дещо інтенсивніше, що є наслідком вищих шорсткості поверхні та поверхневої мікротвердості покриву ІІ ($R_a = 0,63 \ \mu m, H_{0,49} = 14,7 \ GPa$ проти $R_a = 0,36 \ \mu m, H_{0,49} =$ = 9,2 GPa). Це, в свою чергу, обумовлює вищий коефіцієнт тертя (0,13 проти 0,09).

Під час тертя обох пар контртіла суттєво зношуються. Інтенсивність зношування бронзової колодки у парі титановий сплав ВТ14 з покривом II – бронза після базового шляху випробування становить 8,28·10⁻⁴ g/m, що у 5 разів більше, ніж у парі з покривом I (див. таблицю).

Отже, оксидний складник в оксинітридному покриві поліпшує зносотривкість титанового сплаву у парі тертя з бронзою БрАЖ9-4л.

Вплив матеріалу контртіла на зносотривкість оксинітрованого титанового сплаву ВТ14. Оскільки у парі тертя з бронзою титановий сплав із оксинітридною плівкою інтенсивно намащується, а контртіло суттєво втрачає масу, то бронзу БрАЖ9-4л замінили на твердіший матеріал – гартовану на 59 HRC сталь У8.

Виявлено, що і у такому спряженні відбуваються аналогічні, як і під час тертя у парі з бронзою, процеси. На шляху тертя 1000 m намащування на поверхню диска сталі таке саме, як і бронзи (рис. 3*a*, криві 2, 3). З подальшим випробуванням на базовому шляху тертя пари титановий сплав ВТ14 із покривом ІІ–сталь У8 маса оксинітрованого диска змінюється більше, ніж у парі з бронзою БрАЖ9-4л. Очевидно, це пов'язано із більшою твердістю сталі (відношення мікротвердості покриву і контртіла змінюється від 5 до 3 за переходу від бронзи до сталі), під час тертя якої з поверхнею оксинітрованого титану внаслідок намащування матеріалу контртіла нестабільні вторинні структури формуються інтенсивніше, досягають критичного розміру і відколюються [10].

Водночас, коли на базовому шляху тертя приріст маси оксинітрованих дисків практично однаковий (рис. 3a, криві 2, 3), то інтенсивність зношування сталевої колодки в 11,7 рази менша, ніж бронзової (7,05·10⁻⁵ проти 8,28·10⁻⁴).

Таким чином, зносотривкість пари тертя титановий сплав ВТ14 із оксинітридною плівкою–сталь У8 на порядок вища, ніж пари титановий сплав ВТ14 із оксинітридною плівкою–бронза БрАЖ9-4л. Вплив навантаження на зносотривкість оксинітрованого титанового сплаву ВТ14. Зі збільшенням контактного навантаження від 1 до 4 МРа під час тертя пари титановий сплав ВТ14 з оксинітридною плівкою–сталь У8 кінетика зношування принципово не змінюється, тоді як середнє значення коефіцієнта тертя після притирання зростає від 0,14 до 0,16. Характер його зміни за обох контактних навантажень однаковий: під час притирання він різко зростає, а зі збільшенням шляху тертя монотонно зменшується, стабілізуючись на певному рівні (рис. 4).



Приріст маси оксинітрованого диска на шляху тертя 1000 m за навантаження 4 MPa на 25% більший, ніж за 1 MPa (рис. 5*a*). Далі різниця між приростами мас монотонно зменшується. Це пов'язано з тим, що внаслідок намащування сталі на диски згладжуються їх поверхні, тобто умови тертя у трибоспряженні поліпшуються. Знос сталевої колодки на базовому шляху тертя за контактного навантаження 4 MPa в 1,3 рази більший, ніж за 1 MPa (рис. 5*b*).



Рис. 5. Залежність зміни маси під час тертя диска (*a*) з титанового сплаву ВТ14 з покривом ІІ у парі зі сталлю У8 за контактного навантаження 1 (*l*) і 4 МРа (*2*) та контртіла (*b*) зі сталі (*3* і *4*) від шляху тертя у гідрорідині АМГ-10.

Fig. 5. Dependence of mass change under friction of BT14 titanium alloy disk (*a*) with coating II in the friction pair with V8 steel under contact loading 1 (*I*) and 4 MPa (*2*) and counterbody (*b*) made of steel (*3* and *4*), respectively, on the friction path in hydrofluid AMΓ-10.

Вплив мастила на зносотривкість оксинітрованого титанового сплаву ВТ14. Зносотривкість пари тертя залежить також і від виду мастила. Порівнювали вплив гідрорідини АМГ-10 та індустріального мастила И-40А під час тертя пари титановий сплав ВТ14 із оксинітридною плівкою–сталь У8.

Незалежно від виду мастила матеріал контртіла переноситься на поверхню оксинітрованого диска. На всьому шляху тертя, коли використовували мастило И-40А, приріст маси диска монотонно зростав і був більший, ніж коли застосовували мастило АМГ-10 (рис. 6*a*). Слід зауважити, що у другому випадку на базовому шляху тертя приріст маси і збільшується, і зменшується, що, ймовірно, пов'язано з утворенням і руйнуванням поверхневих нестабільних вторинних структур критичного розміру після намащування матеріалу контртіла на поверхню оксинітрованого титану [10].



Рис. 6. Залежність зміни маси під час тертя диска (*a*) з титанового сплаву BT14 з покривом II у парі зі сталлю У8 у гідрорідині АМГ-10 (*1*) і індустріальному мастилі И-40А (*2*) та контртіла (*b*) зі сталі (*3* і *4*) від шляху тертя за контактного навантаження 1 МРа; *1'* і *2'* – зміна маси під час тертя диска на різних відтинках шляху тертя у гідрорідині та індустріальному мастилі.

Fig. 6. Dependence of mass change under friction of BT14 titanium alloy disk (a) with coating II in the friction pair with V8 steel in hydrofluid AMΓ-10 (1) and И-40A industrial oil (2) and counterbody (b) made of steel (3 and 4), respectively, on the friction path under contact loading 1 MPa; 1' and 2' – mass change under disk friction on the different sections of the friction path in hydrofluid and industrial oil.

Очевидно, різну поведінку пари тертя титановий сплав BT14 із оксинітридною плівкою–сталь У8 визначають кінематична в'язкість (10 mm²/s за 50°C для гідрорідини АМГ-10 та 61...75 mm²/s за 40°C для мастила И-40А) та хімічний склад мастил. Гідрорідину отримують з продуктів гідрокрекінгу парафінистих нафт, тому вона складається із нафтенових та ізопарафінових вуглеводнів, а мастило И-40А – із сірчистих і малосірчистих нафт (масова частка сірки 1%). Використовуючи те чи інше мастило, фіксуємо різний коефіцієнт тертя, середні значення якого на шляху тертя після притирання становлять 0,14 (АМГ-10) і 0,10 (И-40А).

На базовому шляху тертя більша інтенсивність зношування сталевої колодки, коли застосовували гідрорідину АМГ-10 (див. таблицю). Зі збільшенням шляху тертя інтенсивність її зношування зменшується на один порядок, а під час вживання мастила И-40А – на два порядки, що, найімовірніше, пов'язано із кращими характеристиками мащення і меншим виділенням водню у зоні контакту внаслідок деструкції мастила, що призводить до менш інтенсивного водневого зношування [12]. Таким чином, у парі тертя титановий сплав ВТ14 із оксинітридною плівкою–сталь У8 мастило И-40А ефективніше, ніж гідрорідина АМГ-10.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що оксидний складник в оксинітридному покриві поліпшує зносотривкість титанового сплаву ВТ14 у парі тертя з бронзою БрАЖ9-4л. Інтенсивність зношування бронзової колодки при цьому у 5 разів менша, а коефіцієнт тертя – в 1,4 рази. Показано, що інтенсивність зношування титанового сплаву із оксинітридним покривом у парі зі сталлю на порядок нижча, ніж у парі з бронзою. Зі збільшенням контактного навантаження від 1 до 4 МРа під час тертя у парі титановий сплав ВТ14 із оксинітридним покривом–сталь У8 знос сталевої колодки зростає в 1,3 рази, а коефіцієнт тертя – від 0,14 до 0,16. Триботехнічні характеристики пари титановий сплав BT14 із оксинітридним покривом-сталь У8 під час випробувань у мастилі И-40А вищі, ніж у гідрорідині АМГ-10.

РЕЗЮМЕ. Исследована износостойкость титанового сплава BT14 после оксинитрирования, реализованного модифицированием нестехиометрического нитрида титана кислородом. Показано, что оксидная составляющая в оксинитридном покрытии улучшает износостойкость сплава в паре трения с бронзой БрАЖ9-4л. Установлено, что интенсивность изнашивания трибопары титановый сплав BT14 с оксинитридным покрытием–сталь У8 на один порядок ниже, нежели с бронзой БрАЖ9-4л. Триботехническое поведение первой трибопары после замены масла АМГ-10 на И-40А улучшается.

SUMMARY. Wear resistance of BT14 titanium alloy after oxynitriding realized by modification of nonstoichiometric titanium nitride with oxygen is investigated. It is shown that the oxide component in oxynitride coating improves the alloy wear resistance in the friction pair with the 5pA%9-4 π bronze. The wear intensity of tribounit BT14 titanium alloy with oxynitride coating–V8 steel is by one order lower than the wear intensity of tribounit BT14 titanium alloy with oxynitride coating–5pA%9-4 π bronze. Tribological behaviour of the first tribounit after replacement of AM Γ -10 oil by μ -40A improves.

- 1. Цвиккер У. Титан и его сплавы. М.: Металлургия, 1979. 512 с.
- 2. Lutjering Gerd, Williams James C. Titanium. Berlin: Springer, 2007. P. 442.
- 3. *Tribology* of titanium boride-coated titanium balls against alumina ceramic: Wear, friction, and micromechanisms / Curtis Lee, Anthony Sanders, Nishant Tikekar, K. S. Ravi Chandran // Wear. 2008. **265**. P. 375–386.
- 4. Федірко В. М., Погрелюк І. М. Азотування титану та його сплавів. К.: Наук. думка, 1995. 221 с.
- 5. *Dong H. and Bell T.* Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment // Wear. 2000. **238**, Iss. 2. P. 131–137.
- Preparation and characterization of titanium oxynitride thin films / M. Braic, M. Balaceanu, A. Vladescu et al. // Appl. Surf. Sci. – 2007. – 253. – P. 8210–8214.
- 7. *Titanium* oxynitride thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing process / Jean-Marie Chappe, Nicolas Martin, Jan Lintymer et al. // Ibid. 2007. **253**, Iss. 12. P. 5312–5316.
- 8. *Ткачук О. В.* Розроблення способів оксинітрування для підвищення зносо- та корозійної тривкості титанових сплавів: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Львів, 2010. 20 с.
- 9. Погрелюк І. М., Ткачук О. В., Федірко В. М. Зносостійкість титану після термодифузійного оксинітрування // Проблеми трибології. 2008. № 1. С. 29–33.
- 10. *Трибологія*: підруч. / М. В. Кіндрачук, В. Ф. Лабунець, М. І. Пашечко, Є. В. Корбут. К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту "НАУ-друк". 2009. 392 с.
- Підвищення точності дослідження трибологічних характеристик матеріалів / Я. М. Гладкий, А. А. Бурлаков, С. С. Бись та ін. // Наукові нотатки. – 2009. – Вип. 25, ч. 1. – С. 100–103.
- Влияние трения и наводороживания на трение и износ титановых сплавов / В. И. Гольдфайн, А. М. Зуев, А. Г. Клабуков и др. // Исследование водородного износа. – М.: Наука, 1977. – С. 7–80.

Одержано 15.07.2010