

УДК 669.295:621.785.062

ВПЛИВ ТЕРМОДИFUЗІЙНИХ ПОКРИВІВ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ BT14

А. Т. ПІЧУГІН, О. І. ЯСЬКІВ, О. Г. ЛУК'ЯНЕНКО, І. М. ПОГРЕЛЮК

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

Досліджено вплив різних близьких за морфологією та розміром функціональних покривів (оксидних, нітридних, карбонітридних, карбооксидних), сформованих термодифузійним насиченням, на механічні властивості (короткочасну міцність, пластичність, схильність до сповільненого руйнування, втомну довговічність за малоциклового та обертового згинів) високоміцного термічно зміцнюваного титанового ($\alpha+\beta$)-сплаву BT14 (Ti–3,5...6,3% Al–2,5...3,8% Mo–0,9...1,9% V). Виявлено, що за подібної морфології модифікованого шару на механічні властивості найменше впливає двокомпонентний оксидний покрив, а вплив усіх покривів суттєво залежить від розмірного фактора (відносної частки металу, зайнятої модифікованим шаром, до робочого перерізу). Багатокомпонентні покриття на основі потрійних сполук втілення (карбонітридів, карбооксидів) забезпечують вищі міцнісні характеристики за порівнянних опору втомі та пластичності.

Ключові слова: ($\alpha+\beta$)-сплав титану, інженерія поверхні, термодифузійне насичення, бінарні та потрійні покриття, механічні властивості.

Для експлуатації відповідальних виробів з титанових сплавів за умов навантаження та впливу корозивних середовищ необхідно забезпечити високі фізико-хімічні характеристики їх робочих поверхонь. Нанесення функціональних покривів – один із варіантів вирішення цієї проблеми. Однак потрібно вивчити їх вплив на механічні властивості титанових сплавів, адже поверхневий шар структурно відрізняється від матриці, а підвищені температури під час формування таких покривів можуть суттєво змінювати характеристики металу.

Раніше [1] оцінили вплив різних функціональних покривів близької морфології та розмірів, сформованих термодифузійним насиченням, на механічні властивості технічно чистого титану BT1-0 (листовий прокат товщиною 1...1,5 mm). Нижче ці дослідження розвинуті для двофазних титанових сплавів. Вивчали високоміцний титановий ($\alpha+\beta$)-сплав мартенситного типу BT14 (склад за ГОСТ 19807-91: Ti–3,5...6,3% Al–2,5...3,8% Mo–0,9...1,9% V), який добре деформується в гарячому стані, задовільно зварюється усіма видами зварки, застосовується у відпаленому та термічно зміцненому станах, виробляється у вигляді листів, прутків тощо. У відпаленому стані він має такі механічні характеристики: лист – $\sigma_B = 835...885$ МПа, $\delta = 8\%$; пруток – $\sigma_B = 865...1080$ МПа, $\delta = 8...10\%$; твердість 255...340 НВ.

Методологія та методика досліджень. Використовуючи раніше розроблену методологію [1], для коректної порівняльної оцінки впливу різних функціональних покривів (оксидних, нітридних, карбонітридних, карбооксидних) на механічні властивості (короткочасну міцність, пластичність, схильність до сповільненого руйнування, втомну довговічність) титанового сплаву BT14 формували модифіковані шари з товщиною плівки відповідної хімічної сполуки 2...3 μm , глибиною

дифузійної (газонасиченої) зони 50...60 μm , твердістю на межі “плівка–метал” $H_{0,49} = 6...8 \text{ GPa}$. Створювали шари дифузійним насиченням як з однокомпонентних газових середовищ (азотування, оксидування), так і з багатокомпонентних (карбонітрування, карбооксидування) газиво-твердофазних (азот та порошкоподібний графіт) [2]. Карбонітрували контактним та неконтактним способами, а карбооксидували тільки неконтактним. Після термодифузійного насичення визначали фазовий склад покривів, твердість поверхні зразків, мікроструктуру приповерхневого шару, механічні характеристики зразків з покривами.

Для випроб на короточасну міцність використовували два типи зразків: плоскі з перерізом $3 \times 1 \text{ mm}$ (площа $S = 3 \text{ mm}^2$), виготовлені з листового прокату титанового сплаву ВТ14 методом штампування [3] з подальшим доведенням робочої частини до необхідних розмірів у твердосплавних шаблонах (такі ж зразки застосовували для випроб на малоциклову втому чистим згином), та циліндричні п’ятикратні діаметром 5 mm (площа $S = 19,6 \text{ mm}^2$). Схильність до сповільненого руйнування під статичним навантаженням визначали на зразках з V-подібним концентратором [1], а для втомних випроб на обертовий згин використовували циліндричні зразки з мінімальним діаметром робочої частини 3,8 mm (стандарт ASTM E 466-96). Робочі поверхні зразків шліфували та полірували ($R_a = 1,5 \mu\text{m}$).

Результати та їх обговорення. Формуючи модифіковані поверхневі шари подібної морфології, дослідили та оцінили вплив фазового складу покривів на механічні характеристики сплаву.

Короточасна міцність та пластичність. Короточасну міцність σ_B та пластичність δ після різних видів хіміко-термічної обробки (ХТО) визначали на плоских та циліндричних п’ятикратних зразках. Встановили, що її вплив на ці характеристики суттєво залежить від розмірів зразків. Якщо у вихідному стані міцність плоских і циліндричних зразків практично однакова (різниця в межах статистичної похибки), то після ХТО результати кардинально різняться (табл. 1).

Таблиця 1. Короточасна міцність та пластичність плоских та циліндричних зразків сплаву ВТ14 після різних видів ХТО

Оброблення	Плоскі зразки 3×1 mm		Циліндричні ∅ 5 mm		$(\sigma_B^{\text{cyl}} - \sigma_B^{\text{fl}})$, MPa	$\sigma_{B \text{ СТТ}} / \sigma_{B \text{ in}}$	
	σ_B^{fl} , MPa	δ , %	σ_B^{cyl} , MPa	δ , %		3×1 mm	∅ 5 mm
Вихідний стан ($\sigma_{B \text{ in}}$)	1000	12,9	985	19,5	-15	1,00	1,00
Оксидування	830	15,1	965	17,0	+135	0,83	0,98
Азотування	850	17,5	930	18,5	+80	0,85	0,95
Карбооксидування (неконтактне)	845	11,2	955	16,0	+110	0,845	0,97
Карбонітрування (контактне)	855	14,2	945	16,5	+90	0,855	0,96
Карбонітрування (неконтактне)	875	13,9	950	16,5	+75	0,875	0,96

Примітка: $\sigma_{B \text{ СТТ}}$ – короточасна міцність після ХТО.

Слід відзначити, що за всіх видів ХТО міцність зразків, порівняно з вихідним станом, зменшується незалежно від їх розмірів. Однак параметр σ_B циліндричних зразків значно більший, ніж плоских з меншою площею перерізу: на 75 МПа – для карбонітрування (неконтактного) і 135 МПа – для оксидування.

Вплив ХТО на відносне видовження плоских і циліндричних зразків протилежний: для перших значення δ збільшується від 1% (карбонітрування неконтактне) до 4,6% (азотування), за винятком неконтактного карбооксидування, де воно зменшується на 1,7%; для циліндричних після всіх видів ХТО відносне видовження знижується, а найбільше (на 3,4%) – після неконтактного карбооксидування (табл. 1).

Отже, модифіковані шари, які утворюються під час ХТО, знеміцнюють матеріал. Цей вплив залежить від співвідношення товщини зміцненого (дифузійний шар + покрив) шару до загального перерізу зразків: що більше відношення перерізу зміцненої зони зразків до загального перерізу, то цей ефект відчутніший. Найменше на короткочасну міцність та пластичність сплаву впливають оксидування та азотування.

Падіння пластичності зразків після їх поверхневого модифікування можна пояснити так: за твердорозчинного зміцнення тонкий (50...60 μm) приповерхневий шар окрихчується, що спричиняє розтріскування під час деформування (основний метал пластичніший, ніж зміцнений шар та фазова плівка). Таким чином, зменшується ефективний переріз зразків (до 0,87 від вихідного перерізу для плоских зразків та до 0,96 – для циліндричних за товщини шару 50 μm), локалізується деформація, а отже, зменшується їх відносне видовження.

Сповільнене руйнування під статичним навантаженням. Одним із критеріїв роботоздатності виробів з титанових сплавів, особливо зі зміцненими поверхневими шарами, є їх схильність до сповільненого руйнування, під яким розуміють зародження та повільний розвиток тріщини під постійним навантаженням. З часом “живий” переріз зразка (деталі) зменшується, а напруження, які діють у вершині тріщини, зростають, і коли вони досягають критичних значень, тріщина миттєво розвивається, що призводить до руйнування. Схильність титанових сплавів до такого типу руйнування значно зростає, якщо виріб має гострі концентратори напружень. Саме тому використовували зразки з V-подібним вирізом (рис. 1 і табл. 2).

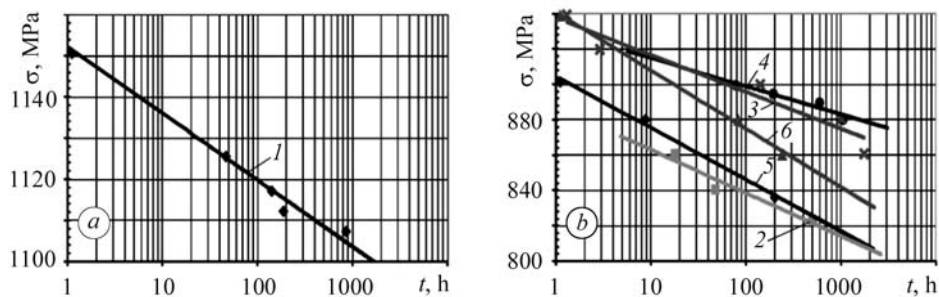


Рис. 1. Криві сповільненого руйнування під статичним навантаженням сплаву VT14 у вихідному стані (а) та після різних видів ХТО (b): 1 – оксидування; 2 – азотування; 3 – карбооксидування (неконтактне); 4, 5 – контактне та неконтактне карбонітрування.

Fig. 1. Curves of delayed fracture under static loading of VT14 alloy in the initial state (a) and after different types of chemical heat treatment (ChHT) (b): 1 – oxidation; 2 – nitriding; 3 – carbo-oxidation (noncontact); 4, 5 – contact and noncontact carbo-nitriding.

За усіх видів та режимів ХТО руйнівні напруження спадають лінійно зі збільшенням часу до руйнування. Також суттєво знижується напруження руйнування σ_c , визначене на базі 1200 h витримки під статичним навантаженням, порівняно з вихідним (після відпалу) станом ($\sigma_c = 1100$ MPa). Це можна пояснити відчутним збільшенням частки α -фази у приповерхневому шарі металу внаслідок

її стабілізації домішками втілення під час дифузійного насичення та формуванням крихкої поверхневої фазової плівки (оксидної, нітридної, карбооксидної, карбонітридної). За переходу від β - до α -матриці знижується опір крихкому руйнуванню за статичного навантаження, принаймні, за кімнатної температури [4, 5].

Таблиця 2. Руйнівні напруження за сповільненого руйнування під статичним навантаженням сплаву VT14 після різних видів ХТО

Оброблення	σ_B , МПа	Руйнівне напруження σ_C , МПа	$\sigma_{B\text{СТТ}}/\sigma_{B\text{in}}$	$\sigma_{C\text{СТТ}}/\sigma_{C\text{in}}$	$\sigma_{C\text{СТТ}}/\sigma_{B\text{in}}$	$\sigma_{C\text{СТТ}}/\sigma_{B\text{СТТ}}$
Вихідний стан	1000	1100	1,00	1,00	1,10	1,10
Оксидування	830	810	0,83	0,74	0,81	0,98
Азотування	850	875	0,85	0,795	0,875	1,03
Карбооксидування (неконтактне)	845	880	0,845	0,80	0,88	1,04
Карбонітрування (контактне)	855	815	0,855	0,74	0,815	0,95
Карбонітрування (неконтактне)	875	840	0,875	0,76	0,84	0,96

Примітка: σ_B – короткочасна міцність плоских зразків розміром 3×1 mm; σ_C – напруження руйнування зразків на базі 1200 h.

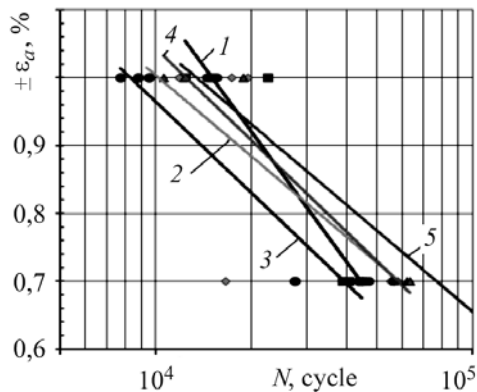


Рис. 2. Вплив різних видів ХТО на малоциклову втому (чистий згин) титанового сплаву VT14: 1 – оксидування; 2 – азотування; 3 – карбооксидування (неконтактне); 4, 5 – контактне та неконтактне карбонітрування.

Fig. 2. Effect of different types of ChNT on low-cycle fatigue (pure bending) of VT14 titanium alloy: 1 – oxidation; 2 – nitriding; 3 – carbo-oxidation (noncontact); 4, 5 – contact and noncontact carbo-nitriding.

Найбільше (на 290 МПа) напруження руйнування знижуються після оксидування (табл. 2). Це пов'язують зі суттєвим окрихченням поверхневого шару металу внаслідок газонасичення та формування крихкої оксидної плівки [6, 7]. Найвищі їх значення під час 1200 h витримки під навантаженням зафіксовано після неконтактного карбооксидування (880 МПа) та азотування (875 МПа).

Втомна довговічність за малоциклового чистого згину. Руйнування деталі під час експлуатації, як правило, починається з поверхневого шару металу, який знаходиться у найнапруженішому стані і слугує межею поділу фаз. Для встановлення впливу фазово-структурного стану модифікованих шарів на опірність втомі зразки з різними функціональними покриттями подібної морфології випробовували на малоциклову втому методом симетричного чистого згину (рис. 2; табл. 3).

Таблиця 3. Малоциклова втома сплаву VT14 після різних режимів ХТО

Режим	Середня кількість циклів до руйнування та відхилення від середнього значення за амплітуди деформації					
	$\pm \varepsilon_a = 0,7\%$			$\pm \varepsilon_a = 1,0\%$		
	N	$\pm \Delta N / \delta N$	k	N	$\pm \Delta N / \delta N$	k
Вихідний стан	95 690	4535 / 4,7%	1,0	59 880	2818 / 2,8%	1,0
Оксидування	41 410	1680 / 4%	0,43	16 680	3060 / 18,3%	0,28
Азотування	43 220	13350 / 30,9%	0,45	16 250	2280 / 14%	0,27
Карбооксидування (неконтактне)	38 700	5590 / 14,4%	0,40	8 690	520 / 5,9%	0,15
Карбонітрування (контактне)	54 990	7650 / 13,9%	0,57	13 920	2520 / 18,1%	0,23
Карбонітрування (неконтактне)	75 150	23670 / 31,5%	0,79	15 090	320 / 2,12%	0,25

Примітка: k – відношення кількості циклів до руйнування після ХТО до такої ж у вихідному стані.

За амплітуди деформації 0,7% зразки з карбонітридними шарами, утвореними і неконтактним, і контактним способами, мають найбільшу циклічну довговічність. За ними ідуть зразки з нітридними, оксидними та карбооксидними покриттями. Зі збільшенням амплітуди деформації ($\varepsilon_a = 1,0\%$) ця послідовність дещо змінюється: після оксидування – найвища; після азотування, карбонітрування (неконтактне), карбонітрування (контактне) та карбооксидування – найнижча.

Втомна довговічність за обертового згину. Відомо, що на механізм утворення і розвитку тріщини в титанових сплавах найсильніше впливає мікроструктура металу, а її зародження суттєво залежить від стану поверхні [6]. Втомна тріщина значно легше утворюється на поверхні зразків з пластинчастою структурою, але швидкість її розповсюдження приблизно в 5–10 разів нижча, ніж у металі із зернистою структурою.

Домішки втілення (кисень, азот, вуглець) спотворюють кристалічну решітку титану, змінюють її періоди, відношення c/a і суттєво, а іноді вирішально – кристалографію ковзання і механізми пластичної деформації. Загалом їх вплив на службові властивості титану та його сплавів визначає їх схильність до мікроруйнування. Він негативний, якщо процеси мікроруйнування полегшуються, проте може бути й позитивним як наслідок зміцнення, або як фактор, який збільшує кількість активних систем ковзання.

Дію різних видів ХТО на здатність сплаву VT14 чинити опір руйнуванню оцінювали за результатами випробувань на циклічну витривалість за обертового згину (табл. 4 та рис. 3). Виявили, що вони неоднозначно впливають на границю втоми сплаву, порівняно з вихідним станом (460 МПа). Зокрема, оксидування (370 МПа), азотування (425 МПа), контактне (420 МПа) та неконтактне (440 МПа) карбонітрування знижують її проти вихідного стану. При цьому вона становить 0,39...0,47 від короточасної міцності сплаву після ХТО. Тобто границя втоми за обертового згину зразків, підданих ХТО, корелює зі зміною (зменшенням) їх короточасної міцності після відповідної обробки. Найнижчі значення границі втоми за цих умов сплав має після оксидування (370 МПа), а найвищі – після неконтактного карбооксидування (540 МПа). Останнє можна пояснити зміцненням, або збільшенням кількості активних систем ковзання у поверхневому шарі металу [7].

Слід зауважити, що за всіх досліджених видів та режимів ХТО зменшується кількість циклів, понад яку досягається межа витривалості (горизонтальна ділянка на кривих на рис. 3), тобто ліва гілка кривої втоми зміщується вліво відносно вихідного стану. Після безконтактного карбонітрування маємо найбільший розкид втомних характеристик сплаву. Також встановили, що фазово-структурний стан модифікованих шарів впливає на схильність сплаву до циклічного деформаційного зміцнення, пов'язаного з інтенсивним підвищенням густини дислокацій у пластичних матеріалах.

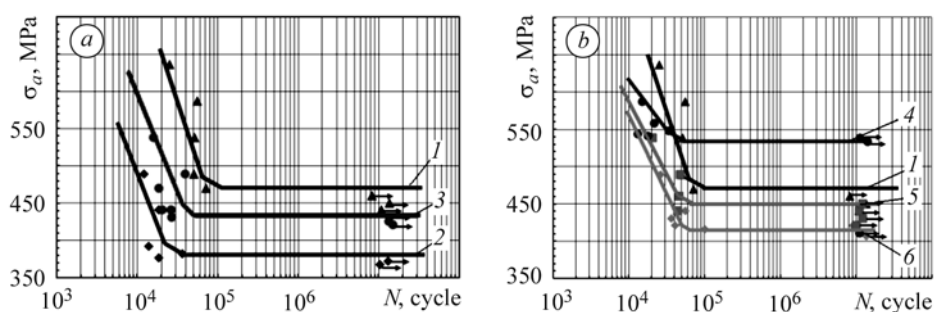


Рис. 3. Криві втоми (обертний згин) титанового сплаву BT14 після різних видів ХТО (а: 1 – вихідний стан; 2 – оксидування; 3 – азотування; б: 4 – карбооксидування (неконтактне); 5, 6 – контактне та неконтактне карбонітрування).

Fig. 3. Curves of fatigue (rotating bending) of BT14 titanium alloy after different types of ChNT (a: 1 – initial state; 2 – oxidation; 3 – nitriding; b: 4 – carbo-oxidation (noncontact); 5, 6 – contact and noncontact carbo-nitriding).

Таблиця 4. Вплив різних видів ХТО на границю втоми титанового сплаву BT14 за обертного згину циліндричних зразків Ø 5 mm

Оброблення	σ_B	σ_{-1}	$\sigma_{-1}/\sigma_{B\text{СТТ}}$	$\sigma_{-1}/\sigma_{-1\text{ in.}}$
	МПа			
Вихідний стан	985	460	0,47	1,00
Оксидування	965	370	0,38	0,81
Азотування	930	425	0,46	0,93
Карбооксидування (неконтактне)	955	540	0,57	1,17
Карбонітрування (контактне)	945	420	0,44	0,91
Карбонітрування (неконтактне)	950	440	0,46	0,96

Циклічне деформаційне зміцнення зафіксували після напрацювання зразками 10^5 циклів під напруженням, рівним 0,8 від границі витривалості, за обертного згину. Зокрема, границя втоми σ_{-1} сплаву на базі 5×10^7 циклів зростає після контактного карбонітрування з 420 до 518 МПа; після неконтактного – з 440 до 509 МПа; після неконтактного карбооксидування – з 540 до 598 МПа. Після оксидування та азотування його не виявили. Слід зауважити, що циклічне деформаційне зміцнення фіксується й у вихідному (відпаленому) стані, однак проявляється менш яскраво: приріст границі втоми не перевищує 50 МПа.

ВИСНОВКИ

Фазово-структурний стан модифікованого шару суттєво впливає на механічні властивості ($\alpha+\beta$)-титанового сплаву BT14 за різних умов навантаження. Усі модифіковані шари з аналогічною морфологією (товщина фазової плівки, глибина дифузійного шару, твердість поверхні металу), які отримані різними методами

ХТО (оксидування, азотування, карбооксидування (неконтактне), карбонітрування (контактне), карбонітрування (неконтактне)), знижують механічні характеристики (коротко- та довготривала міцність, пластичність, втомна довговічність, схильність до сповільненого руйнування під статичним навантаженням) сплаву внаслідок утворення крихких поверхневого та дифузійного шарів. Вплив модифікованих шарів на короточасну міцність залежить від співвідношення товщини зміцненого (дифузійний шар + покрив) шару до загального перерізу зразків, тобто зі збільшенням перерізу він зменшується. Модифіковані шари з покриттями потрібних сполук втілення (карбонітриди, карбооксиди) порівняно з бінарними (оксиди, нітриди) забезпечують вищі характеристики міцності за сумірного опору втомі та пластичності. І для них, на відміну від бінарних, властиве деформаційне циклічне зміцнення за втомних випробувань.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние различных, близких по морфологии и размеру, функциональных покрытий (оксидных, нитридных, карбонитридных, карбооксидных), сформированных термодиффузионным насыщением, на механические свойства (кратковременную прочность, пластичность, склонность к замедленному разрушению, усталостную малоцикловую долговечность и при изгибе с вращением) высокопрочного термически упрочняемого титанового ($\alpha+\beta$)-сплава VT14 (Ti–3,5...6,3% Al–2,5...3,8% Mo–0,9...1,9% V). Показано, что при идентичной морфологии модифицированного слоя наименьшее влияние на комплекс механических свойств оказывает двухкомпонентное оксидное покрытие. Степень влияния всех покрытий определяется размерным фактором (относительной долей металла, занятого модифицированным слоем, к общему сечению). Многокомпонентные покрытия на основе тройных фаз внедрения (карбонитриды, карбооксиды) по сравнению с бинарными (оксиды, нитриды) обеспечивают более высокие прочностные характеристики при соизмеримых показателях сопротивления усталости и пластичности.

SUMMARY. The influence of different functional coatings (oxide, nitride, carbo-nitride, carbo-oxide) similar in morphology and size, formed by thermal diffusion saturation, on mechanical properties (short-term strength, plasticity, susceptibility to delayed fracture, fatigue low-cycle durability and under rotating bending) of high-strength VT14 titanium ($\alpha+\beta$)-alloy (Ti–3.5... 6.3% Al–2.5...3.8% Mo–0.9...1.9% V) was investigated. It is shown that for the modified layer with a similar morphology, the two-component oxide coating has the least effect on its mechanical properties. The effect of all coatings is determined by the size factor (the relative proportion of the employed metal covered by the modified layer to the total cross section). Multicomponent coatings based on triple-phase implementation (carbo-nitrides, carbo-oxides) in comparison with the binary ones (oxides, nitrides) provide a higher level of strength properties with comparable rates of fatigue resistance and reduced ductility.

1. *Вплив фазово-структурного стану приповерхневих шарів на механічні властивості титанового сплаву VT1-0 / А. Т. Пічугін, О. Г. Лук'яненко, О. І. Яськів, І. М. Погрелюк // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2011. – 47, № 5. – С. 90–95.*
(*Pichuhin A. T., Yas'kiv O. I., Luk'yanenko O. H., and Pohrelyuk I. M.* Influence of the phase-structural state of the surface layers on the mechanical properties of VT1-0 titanium alloy // *Materials Science.* – 2011. – 47, № 5. – P. 670–676.)
2. *Формирование функциональных покрытий при многокомпонентном насыщении титана элементами внедрения / В. Н. Федирко, И. Н. Погрелюк, О. И. Яськів, С. В. Гури́н // Титан. – 2007. – № 1(20). – С. 52–58.*
3. *Максимович Г. Г.* Микромеханические исследования свойств металлов и сплавов. – К.: Наук. думка, 1974. – 244 с.
4. *Колачев Б. А., Мальков А. В.* Физические основы разрушения титана. – М.: Металлургия, 1983. – 160 с.
5. *Глазунов С. Г., Моисеев В. Н.* Титановые сплавы. Конструкционные титановые сплавы. – М.: Металлургия, 1974. – 368 с.
6. *Федірко В. М., Погрелюк І. М., Яськів О. І.* Термодифузійне багатоконпонентне насичення титанових сплавів. – К.: Наук. думка, 2009. – 165 с.
7. *Modeling of diffusion saturation of titanium by interstitial elements under rarefied atmospheres / Ya. Matychak, V. Fedirko, A. Prytula, and I. Pohrelyuk // Defect and Diffusion Forum. – 2007. – 261–262. – P. 47–54.*

Одержано 02.04.2012