

Підвищення зносостійкості сплаву системи Nb–Ti шляхом термодифузійного оксидування

В. І. Похмурський, Н. Б. Рацька¹, Х. Б. Василів, В. А. Винар

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

¹ nadijaratska@gmail.com

Проаналізовано вплив термодифузійного оксидування на структуру, фізико-механічні та трибологічні властивості ніобій-титанового сплаву. Запропоновано спосіб комбінованої хіміко-термічної обробки сплаву для формування поверхневого композиційного шару, що складається з оксидних включень типу рутилу $Ti(Nb,Al,V)O_2$ в матриці. Показано, що за об'ємного вмісту оксидних включень у газонасиченому шарі 40...50% підвищується зносостійкість сплаву, у тому числі за впливу водню.

Ключові слова: ніобій-титановий сплав, оксидування, мікроструктура, трибологічні властивості, водень.

Вступ. Застосування сплавів на основі ніобію у різних галузях промисловості зумовлено їх тугоплавкістю, корозійною стійкістю у багатьох агресивних середовищах, задовільною міцністю, хорошою теплопровідністю, радіаційною стійкістю тощо [1, 2]. Ці сплави є перспективними для виготовлення хімічної апаратури, обладнання ядерної енергетики, деталей реактивних двигунів, зокрема лопаток газових турбін, які експлуатуються за високих температур без охолодження [3–5]. Однак ніобій належить до екзотермічних оклюдерів, здатних поглинати гази у надрівноважних концентраціях з утворенням твердих розчинів, гідридних та оксидних фаз, які змінюють механічні властивості металу і можуть призводити до його окрихчування [5–9]. Окрім того, ніобій має низький опір зношуванню, схильний до поверхневого схоплювання з іншими металами [10, 11].

Для поліпшення експлуатаційних властивостей ніобій легують титаном, алюмінієм, ванадієм та іншими елементами, які зменшують питомий об'єм оксидної плівки, сприяють утворенню компактнішого оксиду, що знижує швидкість окиснення. Перспективними є сплави системи Nb–Ti типу ВН із високим вмістом титану, для яких характерні низька густина та задовільний опір високотемпературному окисненню [10–12]. Через екстремальні умови експлуатації сплавів на основі ніобію в багатьох агресивних середовищах, зокрема водневмісних, необхідно поліпшити фізико-хімічні та механічні властивості їх робочих поверхонь. Завдяки хіміко-термічній обробці (ХТО) оксидуванням, зокрема на повітрі, можна підвищити поверхневу твердість та зносостійкість матеріалу, а отже, поліпшити роботоздатність деталей з ніобій-титанових сплавів [13, 14].

Вивченню фізико-хімічних та механічних характеристик ніобію та його сплавів присвячено багато робіт [1–4, 15], але природу оксидних фаз, характер залежностей їх властивостей від хімічного складу і режимів термообробки на сьогодні досліджено недостатньо. Метою роботи є встановлення закономірностей високотемпературної взаємодії ніобій-титанового сплаву типу ВН із киснем та розробка на цій основі способів його керованого оксидування для підвищення зносостійкості.

Матеріали та методики досліджень. Досліджували сплав ВН-10 із таким хімічним складом, мас. %: 32 Ti; 8 Al; 4 V; 1,8 Zr; 0,13 O; 0,05 C; решта Nb. Хіміко-термічну обробку оксидуванням виконували у електропечі за температури

300...1100°C з кроком 100°C протягом 1–5 годин на повітрі. Після ХТО застосовували вакуумний відпал при 1100 або 1200°C за тиску 10^{-4} Па.

Для металографічних досліджень поверхневих шарів використовували сканувальний електронний пристрій EVO 40XVP із системою мікрорентгеноспектрального аналізу на енергодисперсійному рентгенівському спектрометрі INCA ENERGY 350. Мікротвердість вимірювали приладом ПМТ-3.

Фазовий склад визначали на дифрактометрі ДРОН-2 з використанням Fe_{α} -променів (пакети програмного забезпечення DHN-PDS та CSD) [16].

Пружно-пластичні властивості поверхневих шарів матеріалів вивчали методом динамічного інденування на приладі “Мікрон-гамма”, який базується на автоматичній реєстрації діаграми навантаження $P = f(h)$, де P – навантаження на індентор (алмазна піраміда Берковича), h – його заглиблення у досліджуваній матеріал [17, 18].

Стійкість поверхневих шарів матеріалів до абразивного зношування оцінювали скретч-методом, що базується на безперервній реєстрації сили опору руху індентора Берковича по поверхні із заданим навантаженням 1 Н і швидкістю переміщення 0,2 мм/с. Довжина ходу індентора сягала 2 мм. Метод поєднували з визначенням сили тертя, об’єму витісненого індентором матеріалу та параметрів шорсткості поверхні, яка формується на дні подряпини.

Вплив водневого чинника на трибологічні властивості матеріалів досліджували на повітрі, заздалегідь наводнюючи їх електролітично, а також у водні за тиску 0,1 МПа. Попередньо відпалені зразки розміром $50 \times 15 \times 2$ мм наводнювали електролітично за кімнатної температури в 1N розчині H_2SO_4 з 10 мг/л триоксиду миш’яку для інгібування рекомбінації водню на поверхні з використанням свинцевого анода. Поляризація тривала 1–3 години, густина струму сягала $1...2$ А/дм².

Зносостійкість матеріалів визначали на установках для трибологічних випробувань за умов реверсивного руху без мащення на повітрі за схемою тертя: пластина з досліджуваного металу – кулька з Al_2O_3 . Навантаження складало 2 Н, довжина доріжки тертя – 30 мм, період циклу реверсивного руху – 6 с.

Результати та їх обговорення. Сплав ВН-10 окисдували ізотермічно при температурі від 300 до 1100°C на повітрі протягом 1 години і досліджували його структурно-фазовий стан. Виявлено, що після витримки при температурі 400°C на поверхні сплаву починають формуватись нечисленні зерна оксидів. Їх кількість і розміри зростають із температурою окиснення, і при 1100°C вони повністю покривають поверхню. Із підвищенням температури до 600°C концентрація кисню на поверхні сплаву збільшується на 10...11% порівняно з вихідним станом ($185,83$ мл/м³), а за температури понад 700°C – у 1,5 раза.

Аналіз рентгенограм свідчить, що після окисдування сплаву від 300 до 500°C формується твердий розчин кисню і титану в ніобії з виділенням дисперсних фаз оксидів NbO , NbO_2 , $Nb_xTi_yAl_zO_k$. Вище за 700°C утворюються складні оксиди $Ti_{0,4}Al_{0,3}Nb_{0,3}O_2$ і $TiNb_2O_7$ [18]. Поетапно термодифузійне насичення сплаву ВН-10 із ростом температури в діапазоні 400...900°C можна представити так: $mNb(Ti,Al,V) + nO_2 \rightarrow Nb(Ti,Al,V,O) \rightarrow NbO, NbO_2, Nb_xTi_yAl_zO_k \rightarrow TiNb_2O_7, Ti_{0,4}Al_{0,3}Nb_{0,3}O_2$.

Внаслідок дифузії кисню у поверхневих шарах сплаву підвищується мікротвердість. При збільшенні температури ХТО в інтервалі 400...900°C максимальна мікротвердість зростає з 4,2 до 7 ГПа, а товщина зміцненого дифузійного шару – з 30 до 70 мкм (рис. 1).

Для підвищення експлуатаційного ресурсу окисдованого сплаву ВН-10 запропоновано збільшувати товщину зміцненого дифузійного шару шляхом комбінованої хіміко-термічної обробки (КХТО). Суть такої обробки полягає в попередньому окисдуванні за температур 800, 900 та 1100°C протягом 1–5 годин та відпалі у вакуумі при 1100 і 1200°C протягом 1 години.

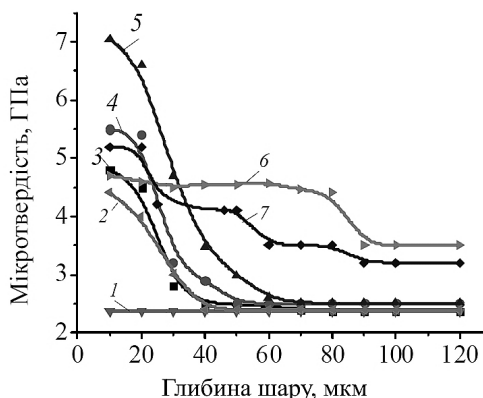


Рис. 1. Розподіл середніх значень мікротвердості по перерізу сплаву ВН-10 після оксидування за різної температури (1 – $T = 300^{\circ}\text{C}$; 2 – $T = 400^{\circ}\text{C}$; 3 – $T = 500^{\circ}\text{C}$; 4 – $T = 800^{\circ}\text{C}$; 5 – $T = 900^{\circ}\text{C}$) та КХТО (6 – оксидування при 900°C протягом 3 годин і відпал при 1200°C ; 7 – оксидування при 800°C протягом 1 години і відпал при 1100°C).

Відпал у вакуумі сприяє збільшенню товщини газонасиченого шару до 100...120 мкм, але його структура залежить від температурно-часових режимів КХТО. Зокрема, після відпалу при 1100°C у структурі сплаву виникають дві зони: зовнішня – із високою густиною включень ($> 80\%$ в об'ємі шару) і внутрішня, де їх значно менше (рис. 2,а). Мікротвердість зон різниться на 1...1,5 ГПа (на рис. 1 крива 7). Із підвищенням температури оксидування до 1100°C і збільшенням його тривалості до 5 годин вміст оксидних включень у внутрішній зоні зростає, проте неоднорідність структури зберігається.

Із підвищенням температури відпалу до 1200°C збільшуються глибина газонасиченого шару і однорідність його структури. Найбільш однорідну структуру отримано після оксидування при 900°C протягом 3 годин і при 1100°C протягом 1 години (рис. 2,б). За цих режимів глибина газонасиченого шару сягає 90...100 мкм (на рис. 1 крива б), розподіл оксидних включень рівномірний, а їх вміст у дифузійній зоні становить 40...50%. За вищих температурно-часових режимів (наприклад, 1100°C , 3 години) концентрація оксидних включень у дифузійному шарі зростає до 60...70%, а після оксидування при 800°C не перевищує 20% (рис. 2,а,в).

Під час формування структури з вмістом включень 40...50% в об'ємі газонасиченого композиційного шару виділяються складні оксиди типу $\text{Ti}(\text{Nb},\text{Al},\text{V})\text{O}_2$ у твердому розчині титану в ніобії.

Отримані результати дають можливість цілеспрямовано формувати оксидні шари на поверхні сплаву ВН-10 із заданою структурою.

Згідно з принципом Шарпі–Бочвара, гетерогенна структура газонасиченого шару, що складається з твердих оксидних включень, локалізованих у відносно м'якій матриці твердого розчину титану в ніобії, може сприяти покращанню зносостійкості сплаву ВН-10 [19, 20]. Тому вивчали вплив структури гетерогенного газонасиченого шару на його трибологічні властивості. Для цього визначали залежність масового зносу від тривалості тертя вихідного сплаву (на рис. 3 крива 1) та після КХТО, що забезпечують концентрацію оксидних включень у дифузійному шарі до 20...30% (крива 2), 40...50% (крива 3) і 70...80% (крива 4).

Найкращу зносостійкість виявлено при формуванні газонасиченого шару з вмістом оксидних фаз в об'ємі 40...50% і однорідною структурою, яку забезпечує, зокрема, оксидування при 900°C протягом 3 годин і подальший відпал при 1200°C (на рис. 3 крива 3). Після КХТО за таких температурно-часових умов масові втрати матеріалу від зношування знижуються у 4-5 разів.

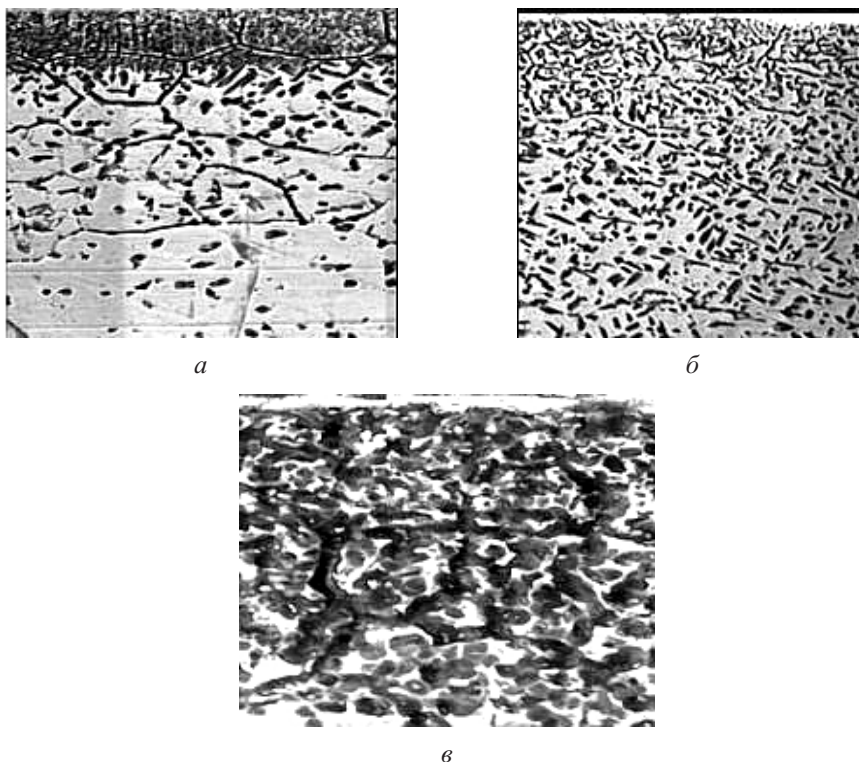


Рис. 2. Мікроструктура поверхневого шару сплаву ВН-10 після КХТО: *a* – оксидування при 800°C протягом 1 години і відпал при 1100°C (оксидних включень > 80%); *б* – оксидування при 900°C протягом 3 годин і відпал при 1200°C (~ 40%); *в* – оксидування при 1100°C протягом 3 годин і відпал при 1200°C (~ 70%) (×250).

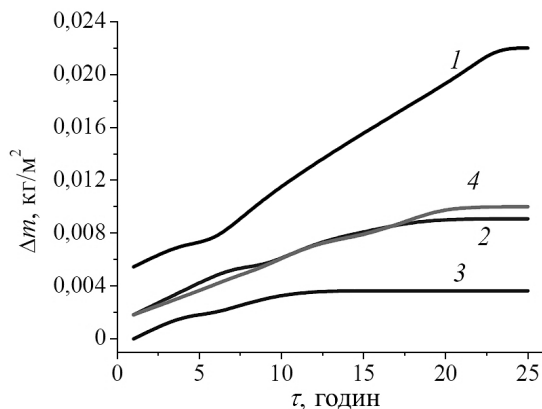


Рис. 3. Залежність масового зносу Δm сплаву ВН-10 від тривалості тертя у вихідному стані (1) та після оксидування при 800°C протягом 1 години і відпалу при 1200°C (2), оксидування при 900°C протягом 3 годин і відпалу при 1200°C (3) і оксидування при 1100°C протягом 3 годин і відпалу при 1200°C (4).

Після КХТО за режимів, що забезпечують інше співвідношення фаз в об'ємі шару, зносостійкість гірша. Зокрема, це стосується обробок, коли кількість оксидних включень у матриці становить відповідно 10...15% (на рис. 3 крива 2) і 70...80% (крива 4).

Методом скретч-тестування встановлено, що після КХТО сплаву за оптимального режиму практично удвічі знижується глибина трека і на третину зменшується об'єм матеріалу, витісненого індентором за межі подряпини, що свідчить про поверхневе його зміцнення (рис. 4).

За допомогою методу наноіндентування підтверджено покращання механічних характеристик поверхневих мікрооб'ємів сплаву ВН-10 після КХТО (таблиця). Зокрема у 1,5 раза підвищується мікротвердість, на 35...40% збільшуються внутрішні напруження 2-го роду при незначному погіршенні пластичності (ступінь пластичності $\varepsilon(A_{\text{пл}} - A_{\text{пр}})/A_{\text{пл}}$ знижується на 10%).

**Вплив КХТО і наводнювання на фізико-механічні характеристики
поверхневого шару сплаву ВН-10**

Матеріал	Стан після обробки	H_M , ГПа	E , ГПа	$A_{\text{пл}}$, Дж	$A_{\text{пр}}$, Дж	ε	σ_n , ГПа
Ненаводнений	Вихідний	4,628	124,5	43,73	9,94	0,773	0,981
	Оксидований	6,899	127,1	42,03	12,55	0,701	1,351
Наводнений	Вихідний	4,967	115,2	43,93	10,11	0,769	1,018
	Оксидований	5,126	123,3	44,48	10,09	0,773	1,060

Примітка. H_M – мікротвердість за Меєром; E – модуль Юнга; $A_{\text{пл}}$, $A_{\text{пр}}$ – робота пластичної і пружної деформацій; ε – ступінь пластичності.

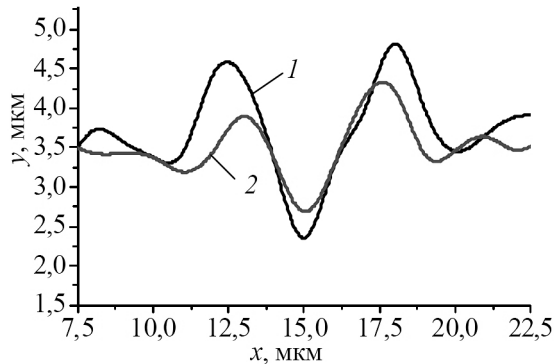


Рис. 4. Профіль подряпини сплаву ВН-10 у вихідному стані (1) та після КХТО (2): x , y – координати профілю подряпини.

Враховуючи, що сплави Nb–Ti, зміцнені термодифузійним оксидуванням, можуть працювати за умов водневого впливу, досліджували трибологічні властивості оксидованого сплаву після електролітичного наводнювання.

Сплав ВН-10 у вихідному стані та після КХТО електролітично наводнювали за густини струму 1 А/дм². Концентрація водню у приповерхневих шарах сплаву збільшується з 13,60 до 86,02 мл/м³. Після оксидування здатність до поглинання водню матеріалом суттєво знижується, оскільки оксидований шар відіграє роль дифузійного бар'єра, який перешкоджає проникненню водню у сплав.

Згідно з результатами наноіндентування після наводнювання мікротвердість (за Меєром) сплаву у вихідному стані зростає на 7...10%. Це пов'язано з утворенням твердого розчину водню в кристалічній ґратці приповерхневих шарів матеріалів, оскільки гідридних фаз за даних умов наводнювання не виявлено (таблиця).

Водень, проникаючи в окисдований шар, сприяє зниженню напружень і підвищенню його пластичності. Мікротвердість (за Меєром) поверхневого шару знижується приблизно на 25%, а ступінь пластичності ϵ зростає з 0,70 до 0,77 (таблиця).

Установлено, що при реверсивному терті сплаву у вихідному стані коефіцієнт тертя близький до одиниці (на рис. 5,а крива 1). Після наводнювання сплаву коефіцієнт тертя спочатку знижується до 0,6...0,7, на поверхні утворюються численні дрібнодисперсні продукти зношування. Після стирання зміцненого шару коефіцієнт тертя ідентичний до матеріалу у вихідному стані (на рис. 5,а криві 2', 3').

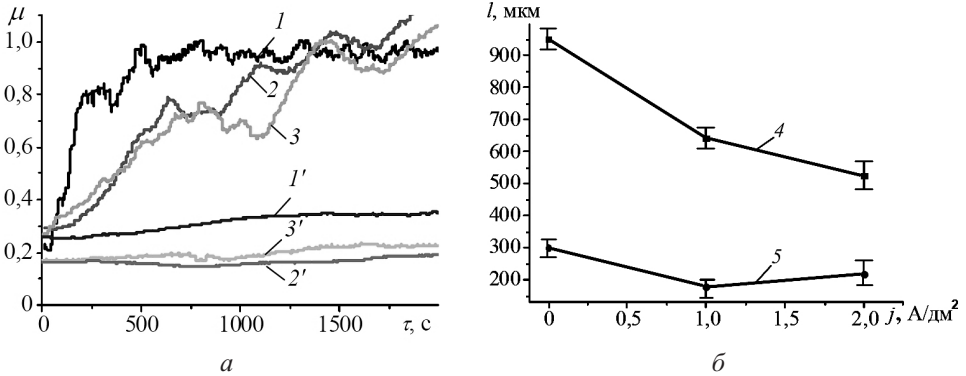


Рис. 5. Вплив густини струму j катодної поляризації на кінетику зміни коефіцієнта тертя μ неокисдованого (1-3) і окисдованого (1'-3') сплаву ВН-10 без наводнювання (1, 1') та після наводнювання за густини струму 1 (2, 2') і 2 А/дм² (3, 3') – а і ширина доріжки тертя l неокисдованого (4) та окисдованого (5) сплаву після наводнювання – б.

Після КХТО значення коефіцієнта тертя як ненаводненого, так і наводненого матеріалу знижуються до 0,2...0,3 і залишаються стабільними протягом усього часу випробувань (на рис. 5,а криві 1'-3'). Ширина доріжки тертя окисдованого сплаву у 2,5-3,5 раза вужча, ніж неокисдованого сплаву (рис. 5,б). Поверхня тертя гладка зі слідами пластичної деформації і практично без продуктів зношування.

За допомогою методу склерометрії виявлено, що під час переміщення індентора по поверхні окисдованого сплаву спостерігаються значно більші осциляції сили опору руйнуванню порівняно з неокисдованим (рис. 6), що пов'язано з різним характером руйнування структурних фаз.



Рис. 6. Зміна сили опору руйнуванню за методом склерометрії неокисдованого (1) та окисдованого (2) сплаву ВН-10 після наводнювання.

На поверхні тертя почергово змінюються ділянки крихкого руйнування оксидних включень і пластичної деформації матриці, оскільки індентор проходить через крихкі оксидні включення та пластичну матрицю. Наявність в оксидованому шарі твердих оксидних включень і відносно твердої, але пластичної матриці зумовлює поліпшення трибологічних характеристик сплаву.

Висновки

1. Запропоновано спосіб комплексної хіміко-термічної обробки сплаву VN-10 для формування зносостійкого поверхневого дифузійного композиційного шару, що складається з включень складних оксидів типу рутилу $Ti(Nb,Al,V)O_2$ у твердому розчині титану в ніобії. Установлено температурно-часові параметри режимів для отримання дифузійного композиційного шару з різним вмістом оксидних включень.

2. Показано, що формування насиченого шару з вмістом оксидних включень у його об'ємі 40...50% забезпечує ніобій-титановому сплаву найвищі антифрикційні властивості. Установлено, що зносостійкість сплаву підвищується у 4-5 разів за умов реверсивного тертя без змащування на повітрі.

3. Установлено, що поверхневий композиційний оксидний шар сприяє підвищенню зносостійкості сплаву VN-10 після електролітичного наводнювання, що проявляється у зниженні коефіцієнта тертя у 2,5...3,5 раза за умов реверсивного тертя.

4. Показано, що при електролітичному наводнюванні внаслідок утворення твердого розчину водню у матриці композиційного шару її пластичність зростає. Поверхня тертя оксидованого сплаву характеризується почерговою зміною крихкого руйнування оксидних включень і пластичної деформації матриці.

Резюме

Проанализировано влияние термодиффузионного оксидирования на структуру, физико-механические и трибологические свойства ниобий-титанового сплава. Предложен способ комбинированной химико-термической обработки сплава для формирования поверхностного композиционного слоя, состоящего из оксидных включений типа рутила $Ti(Nb,Al,V)O_2$ в матрице. Показано, что при объемном содержании оксидных включений в газонасыщенном слое 40...50% повышается износостойкость сплава, в том числе при влиянии водорода.

1. *Тугоплавкие металлы и сплавы* / Под ред. Г. С. Бурханова, Ю. В. Уфимова. – М.: Металлургия, 1986. – 251 с.
2. *Захаров М. В., Захаров А. М. Жаропрочные сплавы*. – М.: Металлургия, 1972. – 384 с.
3. *Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок* / Под ред. Р. Е. Шалина. – М.: Металлургия, 1995. – Кн. 1. – 352 с.
4. *Zheng J., Hou X., Wang X., et al. Isothermal oxidation mechanism of Nb–Ti–V–Al–Zr alloy at 700–1200°C: Diffusion and interface reaction // Corros. Sci.* – 2015. – **96**. – P. 186–195.
5. *Gahr S. P., Makenas B. J., and Birnbaum H. K. Fracture of niobium hydride // Acta Metall.* – 1980. – **28**, No. 9. – P. 1207–1213.
6. *Orlov V. M. and Novichkov V. Yu. Nature of failure of niobium in interaction with hydrogen // Mater. Sci.* – 1989. – **25**, No. 3. – P. 248–250.
7. *Аронс В. И., Мигай Л. Л., Жук Н. П., Рыбаков Б. Н. Водородная хрупкость ниобия // Защита металлов.* – 1985. – № 6. – С. 729–731.

8. *Borgschulte A., Rector J., Dam B., et al.* The role of niobium oxide as a surface catalyst for hydrogen absorption // *J. Catal.* – 2009. – No. 235. – P. 353–358.
9. *Фромм Е., Гебхардт Е.* Газы и углерод в металлах. – М.: Metallургия, 1980. – 711 с.
10. *L. J. Xu, S. L. Xiao, J. Tian, et al.* Microstructure and dry wear properties of Ti-Nb alloys for dental prostheses // *T. Nonferr. Metal. Soc.* – 2009. – **19**, Suppl. 3. – P. s639–s644.
11. *Murakami T., Mano H., Kaneda K., et al.* Friction and wear properties of zirconium and niobium in a hydrogen environment // *Wear.* – 2010. – **268**, Nos. 5-6. – P. 721–729.
12. *Lyutyi E. M., Eliseeva O. I., Stepanyshyn V. I., and Romanko S. Ya.* Mechanism and regularities of oxidation in Nb-Ti and Nb-Ti-Si systems // *Mater. Sci.* – 1996. – **31**, No. 1. – P. 105–111.
13. *Иванцов И. Г., Пыльников В. И.* Влияние кислорода на механические свойства ниобиевых сплавов // *Изв. АН СССР. Металлы.* – 1983. – № 1. – С. 108–111.
14. *Powder Diffraction File Search Manual: Alphabetical Listing and Search Section of Frequently Encountered Phass. Inorganic.* – Philadelphia: SMA, 1974.
15. *Головин Ю. И.* Наноиндентирование и его возможности. – М.: Metallургия, 1991. – 158 с.
16. *Игнатович С. Р., Закиев И. М.* Универсальный микро-наноиндентор “Микронгамма” // *Завод. лаб.* – 2011. – **77**, № 1. – С. 61–67.
17. *Rats'ka N. B., Vasylyv Kh. B., and Vynar V. A.* Influence of oxidation on the wear resistance of VN-10 alloy // *Mater. Sci.* – 2012. – **48**, No. 3. – P. 392–397.
18. *Shyrov V. V. and Rats'ka N. B.* Regularities of the oxidation of niobium with increased titanium content // *Ibid.* – 2009. – **44**, No. 4. – P. 581–588.
19. *Поверхностная прочность материала при трении* / Под ред Б. И. Костецкого. – Киев: Техніка, 1976. – 291 с.
20. *Костецкий Б. И.* Структурно-энергетическая приспособляемость материалов при трении // *Трение и износ.* – 1985. – **6**, № 2. – С. 201–212.

Поступила 30. 11. 2016