

УДК 621.78:669.295

СТРУКТУРА І ТОПОГРАФІЯ ПОВЕРХНІ СПЛАВІВ ТИТАНУ ПІСЛЯ ТЕРМОДИFUЗІЙНОГО НАСИЧЕННЯ З КАРБІДУ БОРУ У ВАКУУМІ

І. М. ПОГРЕЛЮК, Х. Б. ВАСИЛІВ, В. М. ФЕДІРКО, О. В. САМБОРСЬКИЙ

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

Фазовий склад і топографія поверхні титанових сплавів після термодифузійного насичення з карбіду бору залежать від способу та температури насичення. Після насичення при 800...850°C на їх поверхні формується шар монобориду титану TiB. З підвищенням температури до 900...950°C на фоні дисперсної структури монобориду титану зароджуються острівці дибориду TiB₂, формуючи двофазний покрив. Це впливає на якість поверхні. Витримка при 850 і 900°C сприяє росту висотних параметрів профілів матеріалів у 1,5–2,5 рази за неконтактного і в 2–3,5 рази за контактного насичення. Клас чистоти поверхні знижується відповідно на 1 і 2 квалітети. При 950°C спостерігається активний ріст зерен покриву. При цьому якість поверхні погіршується на два квалітети.

Ключові слова: титанові сплави, борування, контактне та неконтактне насичення, карбід бору.

Хіміко-термічна обробка – один із найважливіших і розповсюджених методів зміцнення поверхні титанових сплавів, щоб підвищити тріботехнічні характеристики. Найчастіше використовують дифузійне насичення поверхні елементами втілення киснем, азотом, бором [1, 2]. Борують різноманітними методами, в тому числі і з порошків [3, 4]. Як основу насичувальних середовищ використовують порошки різних боровмісних речовин, причому сьогодні перевагу надають порошковим сумішам на основі технічного карбіду бору [5]. Під час термодифузійного насичення з карбіду бору у вакуумі на поверхні титанових сплавів формується новий рельєф, профіль якого залежить від температурно-часових параметрів борування і пов'язаний із структурою та фазовим складом сформованих шарів.

Нижче вивчено закономірності зміни структурно-фазового стану та топографії поверхні титанових сплавів за термодифузійного насичення з карбіду бору в вакуумі.

Методика випробувань. Досліджували зразки (10×15×1 mm) технічно чистого титану VT1-0 і сплавів OT4 (Ti–3,5Al–1,5Mn), VT6c (Ti–5,0Al–4,0V). Насичували з порошку карбіду бору в вакуумі 1 Pa (парціальний тиск кисню ~0,1 Pa) [6]. Зразки в робочу камеру завантажували в спеціальному циліндричному контейнері (склянци) з нержавної сталі X18H10T. Діаметр і товщина його основи 65 і 21 mm відповідно, товщина бічних стінок 7 mm. У контейнер засипали порошок карбіду бору, створюючи шар завтовшки 32 mm. Злегка струшували для ущільнення. Насичували контактним та неконтактним способами. За контактного зразки розміщували в порошковій засипці, а за безконтактного – над нею. Температури насичення 800; 850; 900 і 950°C були традиційні для хіміко-термічної обробки таких сплавів [1]. Ізотермічна витримка 1...20 h. За-

гальна площа поверхні зразків за кожного завантаження 20...21 mm². Перед обробкою поверхню зразків полірували, промивали в спирті і висушували.

Фазовий склад поверхневих шарів титанових сплавів після борування визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 (монохроматичні CuK_α-промені з фокусуванням за схемою Брегга–Бретано). Напруга на аноді рентгенівської трубки 30 kV за струму через неї 10 mA. Використовували пакети програмного забезпечення Sietronix, Powder Cell 2.4 і FullProf, за допомогою яких виконували Фур'є-обробку дифрактограм, визначали положення дифракційних максимумів, які ідентифікували згідно з даними картотеки JCPDS-ASTM. Мікроструктуру борованих шарів на сплавах вивчали з допомогою металографічного мікроскопа “НЕОРНОТ-2” і сканівного електронного EVO-40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy. Профілограми поверхні зразків перед і після борування знімали на профілометрі типу 170621. Кількісні характеристики мікрогеометрії поверхні (висотні параметри R_a , R_z , R_{max} , крокові S і S_m , середній радіус кривизни виступів профілю) визначали за допомогою спеціально розроблених програм [7]. У вихідному стані параметри профілю поверхні зразків відповідали 9...10 квалітету чистоти (ГОСТ 2789-73) за середньої висоти мікронерівностей $R_a = 0,14...0,30 \mu m$.

Результати досліджень та їх обговорення. Неконтактне насичення.

Після насичення при 800 та 850°C, згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу, на поверхні титанових сплавів формується однофазний шар монобориду титану TiB (рис. 1a, b). У дифракційному спектрі, знятому з поверхні зразків після обробки при 900 та 950°C, окрім TiB, фіксуємо фазу дибориду титану TiB₂ (рис. 1c, d). Після насичення при 900°C ця фаза представлена лише реперною лінією (101), що свідчить про незначний її вміст у сформованому покриві. З підвищенням температури до 950°C інтенсифікується борування, тому спектр ліній дибориду титану на дифрактограмах значно ширший. Зростає також і відносна інтенсивність рефлексів як монобориду TiB, так і дибориду TiB₂, причому на фоні зменшення відносної інтенсивності ліній α-титану, що опосередковано свідчить про потовщення боридного шару. Згідно з результатами металографічного аналізу після насичення при 950°C впродовж 5 h на титані ВТ1-0 товщина цього шару сягає 15...20 μm.

Візуально виявлено, що з формуванням двофазного боридного шару поверхня сплавів змінюється найсуттєвіше. Саме в цей час її забарвлення змінюється з металевого-сірого на коричневе з рожеватим відтінком. При цьому з блискучої вона стає матовою. Згідно з результатами мікрорентгеноспектрального та рентгенівського фазового аналізів еволюція боридного покриття з однофазного у двофазне протікає так: на фоні дисперсної (до 0,5 μm) структури монобориду титану вздовж напрямку полірування формуються ланцюжки (товщиною біля 2 μm) об'ємних частинок дибориду TiB₂ неправильної форми (рис. 2). З підвищенням температури і тривалістю борування їх кількість збільшується, вони укрупнюються та об'єднуються, набирають округлої форми і поступово заповнюють всю оброблювану поверхню (рис. 3). За високих температур насичення (950°C) у покриві, окрім боридних фаз, присутні збагачені вуглецем карбооксиди титану. Про це свідчать результати мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 4). Кількість їх у покриві невелика: у рентгенівському дифракційному спектрі поверхні рефлексів цієї фази не зафіксовано.

Зі зміною фазового складу боридного шару, згідно з профілометричним аналізом, змінюється мікрорельєф поверхні сплавів. Після насичення при

800°C, коли формується однофазний шар монобориду титану, істотних змін у топографії поверхні всіх досліджуваних сплавів не виявлено (рис. 5а).

Рис. 1. Дифрактограми, зняті з поверхні зразків титану ВТ1-0 після насичення з карбиду бору неконтактним способом у вакуумі 1 Па при 800 (а); 850 (б); 900 (с) і 950°C (д) впродовж 5 h.

Fig. 1. Diffraction patterns, obtained from the surface of BT1-0 titanium alloy after saturation from the boron carbide by a non-contact method in a vacuum of 1 Pa at 800 (a); 850 (b); 900 (c) and 950°C (d) for 5 h.

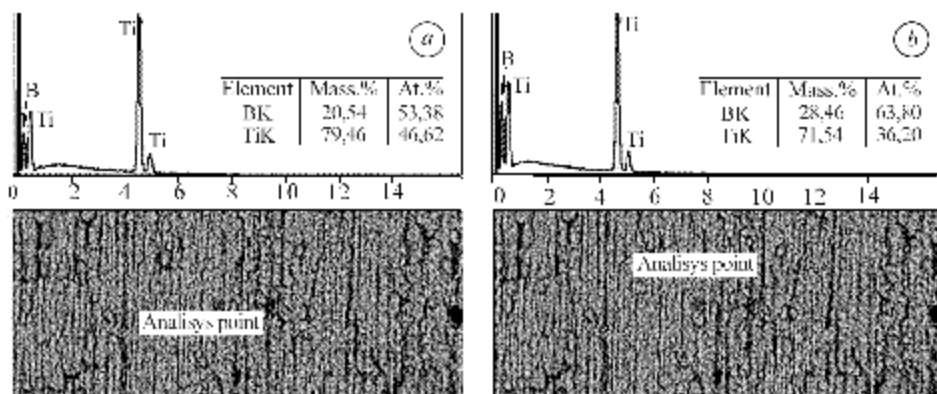
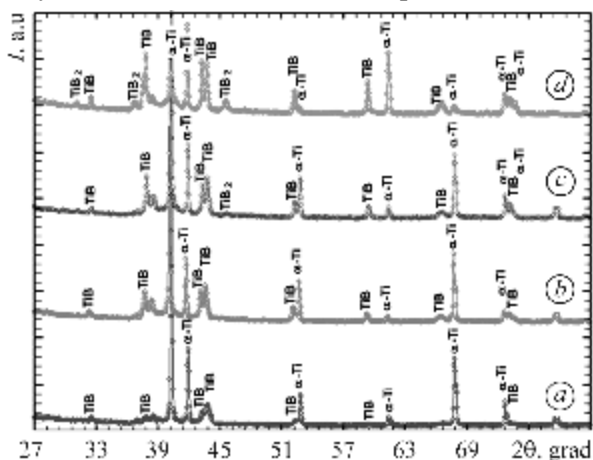


Рис. 2. Мікрорентгеноспектральний аналіз ділянок поверхні (а – з дрібнозернистою структурою; б – з крупнозернистою) титанового сплаву ВТ1-0 після термодифузійного насичення з карбиду бору в вакуумі 1 Па неконтактним способом (850°C, 12 h).

Fig. 2. X-ray microspectrography of the surface area (a – with fine-grained structure; b – with coarse-grained structure) of BT1-0 titanium alloy after thermal-diffusion saturation from boron carbide in a vacuum of 1 Pa by a non-contact method (850°C, 12 h).

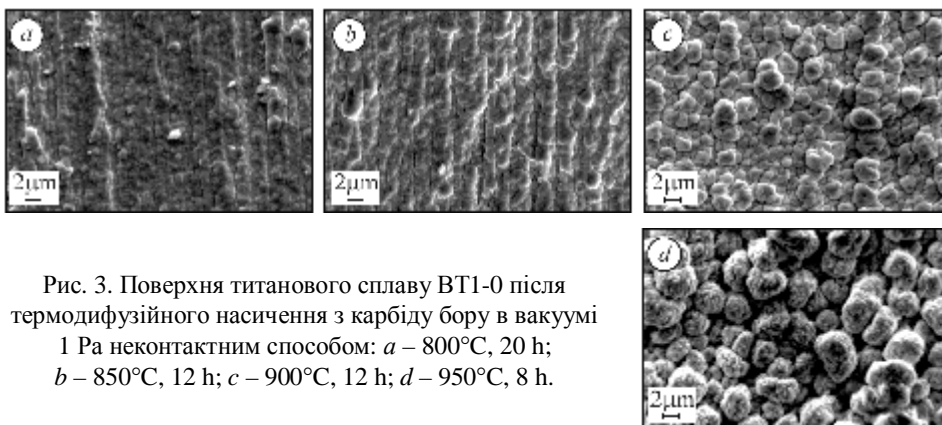


Рис. 3. Поверхня титанового сплаву ВТ1-0 після термодифузійного насичення з карбиду бору в вакуумі 1 Па неконтактним способом: а – 800°C, 20 h; б – 850°C, 12 h; с – 900°C, 12 h; д – 950°C, 8 h.

Fig. 3. Surface of BT1-0 titanium alloy after thermal-diffusion saturation from boron carbide in a vacuum of 1 Pa by a non-contact method: a – 800°C, 20 h; b – 850°C, 12 h; c – 900°C, 12 h; d – 950°C, 8 h.

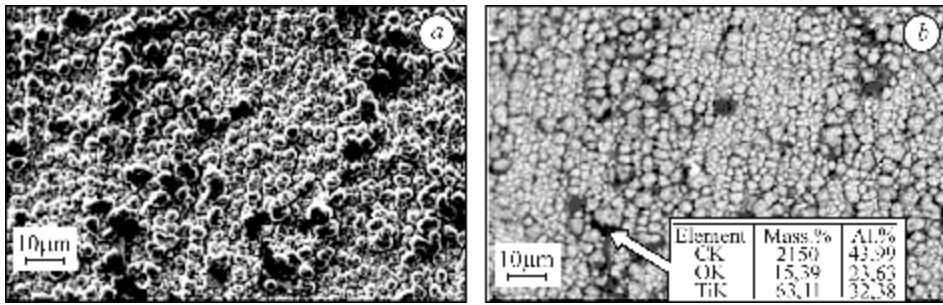


Рис. 4. Поверхня сплаву ВТ1-0 після термодифузійного насичення з карбіду бору в вакуумі 1 Па неконтактним способом (950°C, 3 h):
a – зображення у вторинних електронах; *b* – у відбитих.

Fig. 4. Surface of BT1-0 titanium alloy after thermal-diffusion saturation from boron carbide in a vacuum of 1 Pa by a non-contact method (950°C, 3 h):
a – secondary electron image; *b* – back scattered electron image.

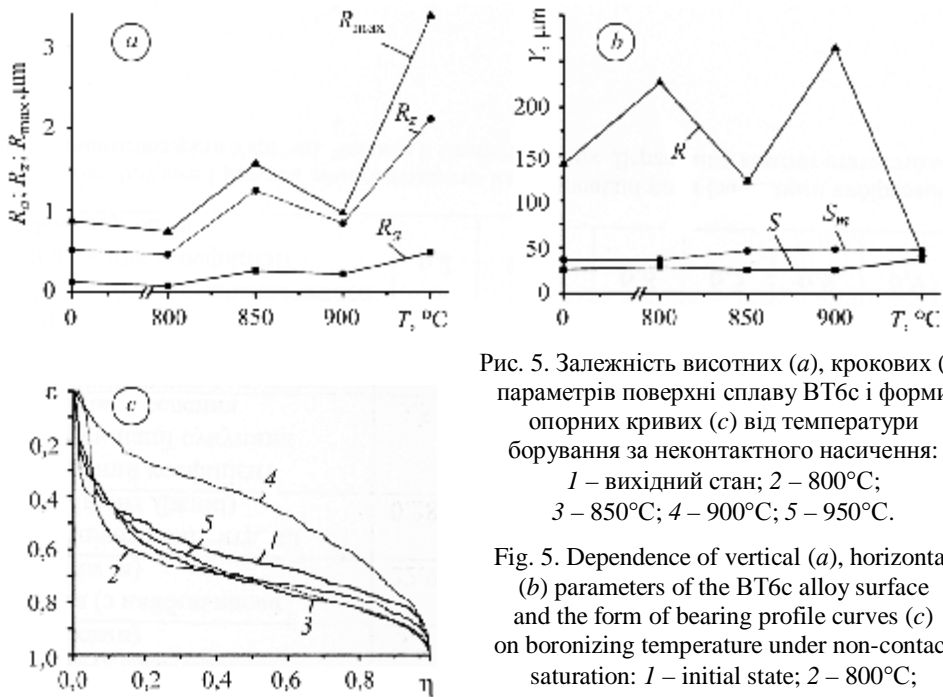


Рис. 5. Залежність висотних (*a*), крокових (*b*) параметрів поверхні сплаву ВТ6с і форми опорних кривих (*c*) від температури борування за неконтактного насичення:
1 – вихідний стан; *2* – 800°C;
3 – 850°C; *4* – 900°C; *5* – 950°C.

Fig. 5. Dependence of vertical (*a*), horizontal (*b*) parameters of the BT6c alloy surface and the form of bearing profile curves (*c*) on boronizing temperature under non-contact saturation: *1* – initial state; *2* – 800°C; *3* – 850°C; *4* – 900°C; *5* – 950°C.

З підвищенням температури насичення до 850°C висотні параметри профілів поверхні зразків сплавів ВТ1-0, ОТ4 і ВТ6с збільшуються в 1,5–2,5 рази (див. таблицю), що пов'язано з ростом зерен новоутвореної фази на поверхні всіх матеріалів. При цьому крокові характеристики рельєфу зразків сплавів ВТ1-0 і ВТ6 залишаються практично незмінними, а сплаву ОТ4 дещо збільшуються, що можна пов'язати зі сегрегацією зерен на поверхні.

З підвищенням температури насичення до 900°C висотні параметри R_z і R_{max} профілю поверхні сплаву ВТ6с дещо знижуються (рис. 5*a*). Форма опорної кривої профілю поверхні, що утворюється за цієї температури (крива 4 на рис. 5*b*), і вирівнювання висоти мікронерівностей вказують на злиття зерен і формування суцільного шару покриву. При цьому якість поверхні погіршується на один квалітет. Суттєвіше змінюється мікрорельєф під час формуван-

ня двофазного боридного шару. Хіміко-термічна обробка всіх сплавів при 950°C збільшує висоту мікрориступів поверхонь (в 3–3,5 рази), при цьому крокові параметри профілю зменшуються (див. таблицю), що пов'язано з активним формуванням нових зерен зовнішнього шару покриву. Чистота поверхні сплавів ВТ1-0 і ОТ4 після борування при 950°C погіршується на два квалітети, а сплаву ВТ6 – на один квалітет.

Характеристики рельєфу поверхні титанових сплавів після термодифузійного насичення в середовищі карбіду бору неконтактним/контактним способами ($t = 5$ h)

Сплав	$T, ^\circ\text{C}$	$R_a, \mu\text{m}$	$R_z, \mu\text{m}$	$S, \mu\text{m}$	$S_m, \mu\text{m}$	$R_{\text{max}}, \mu\text{m}$
ВТ1-0	Вихідний стан	0,31	1,45	34,3	61,1	1,82
	800	0,24 / 0,33	0,93 / 1,17	34,7 / 32,6	57,33 / 45,4	1,1 / 1,8
	850	0,45 / –	1,88 / –	34,7 / –	61 / –	2,3 / –
	900	– / 0,58	– / 2,34	– / 26,7	– / 61,3	– / 3,05
	950	0,72 / 0,62	2,99 / 2,62	26,29 / 21,8	36,2 / 30,4	3,81 / 3,07
ОТ4	Вихідний стан	0,14	0,62	26,2	61,11	0,87
	800	0,16 / 0,26	0,79 / 1,02	20,38 / 33,06	60,6 / 52,92	1,01 / 1,43
	850	0,38 / –	1,42 / –	41,6 / –	60,11 / –	2,33 / –
	900	– / 0,3	– / 1,53	– / 19,5	– / 55,35	– / 1,94
	950	0,48 / 0,65	2,15 / 2,51	29,11 / 36,6	38,9 / 48,3	2,76 / 3,76
ВТ6с	Вихідний стан	0,13	0,52	25,8	36,58	0,87
	800	0,08 / 0,22	0,46 / 1,02	29,1 / 37,5	36,5 / 59,8	0,74 / 1,28
	850	0,26 / –	1,24 / –	25,7 / –	46 / –	1,57 / –
	900	0,22 / 0,41	0,84 / 1,53	25,3/54,1	47,5 / 70,9	0,97/1,83
	950	0,49 / 0,40	2,12 / 1,68	37,8/28,68	46,46 / 39,33	3,39 / 3,14

Контактний спосіб насичення. Зміна способу утворення боридного покриву на титанових сплавах з неконтактного на контактний не впливає на закономірності формування його фазового складу залежно від температури борування. Зокрема, після насичення при 800 та 850°C, згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу, на поверхні сплавів виникає однофазний шар монобориду титану TiB, а при 900 та 950°C – двофазний TiB₂ + TiB. З формуванням двофазного боридного шару забарвлення поверхні зразків змінюється з металево-сірого блискучого на сіро-попелясте матове. Поверхня сплаву ВТ1-0 після насичення при 950°C стає сіро-коричневою. На відміну від насичення неконтактним способом на поверхні титанових сплавів, особливо після насичення за високих температур, присутні сліди контакту порошку карбіду бору з металевою поверхнею (рис. 6).

Зародження, формування і ріст боридного покриву впливає на якість поверхні титанових сплавів. Її топографія, як і за неконтактного насичення, найвідчутніше змінюється саме під час формування двофазного боридного покриву. Зокрема, для технічно чистого титану ВТ1-0 після борування при 900°C середня висота мікрориступів зростає майже вдвічі (див. таблицю). З підвищенням температури насичення з 900 до 950°C максимальна висота мікрориступів R_{max} практично не змінюється, проте істотно зменшуються крокові характеристики S і S_m (на 25...30% після витримки при 900°C і на 90...95% при 950°C), що супроводжує зародження і ріст нових зерен на поверхні титану. Якість поверхні після борування при 800...850°C залишається незмінною, а при 900...950°C погіршується з 9 до 8 квалітету.

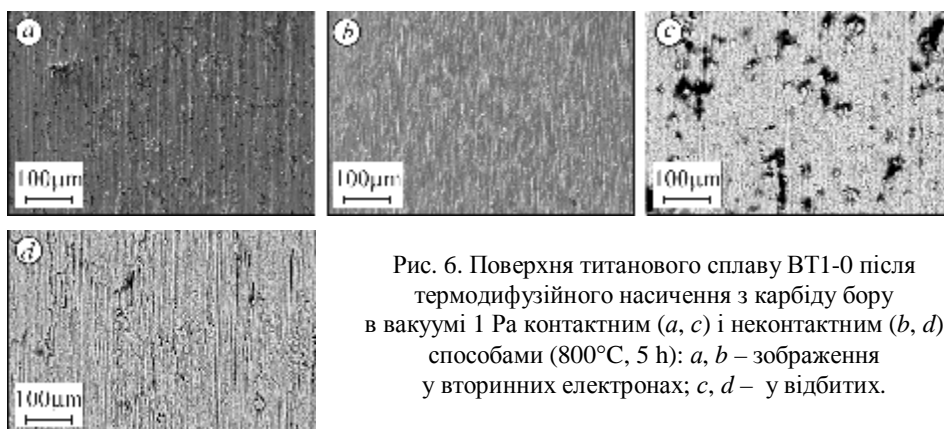


Рис. 6. Поверхня титанового сплаву ВТ1-0 після термодифузійного насичення з карбїду бору в вакуумі 1 Па контактним (а, с) і неконтактним (b, d) способами (800°C, 5 h): а, b – зображення у вторинних електронах; с, d – у відбитих.

Fig. 6. Surface of BT1-0 titanium alloy after thermal-diffusion saturation from boron carbide in a vacuum of 1 Pa by a contact (a, c) and non-contact (b, d) methods (800°C, 5 h): a, b – secondary electron image; c, d – back scattered electron image.

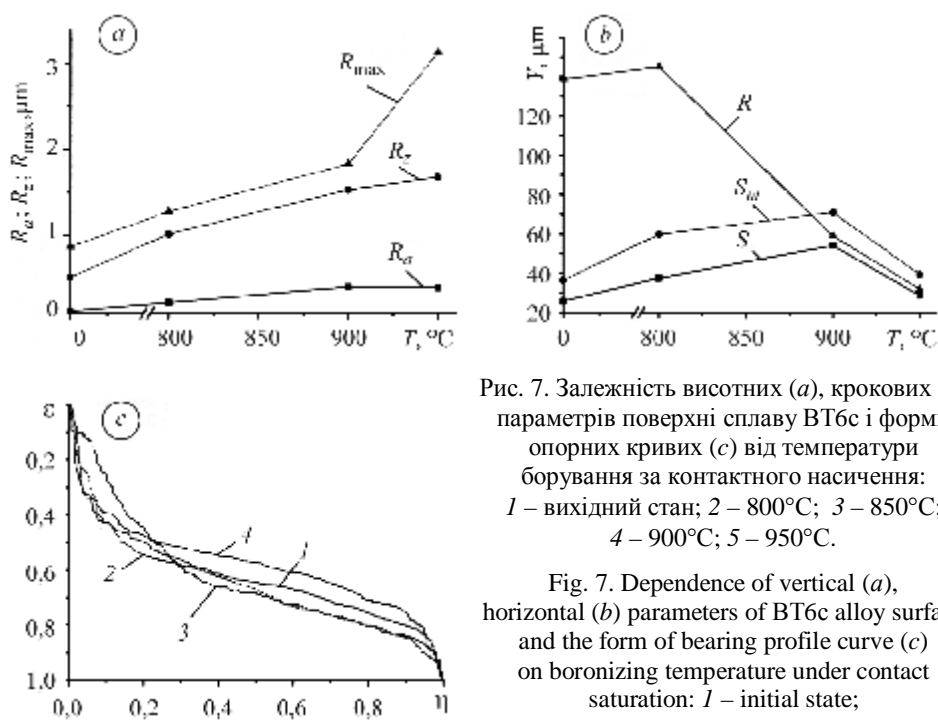


Рис. 7. Залежність висотних (а), крокових (b) параметрів поверхні сплаву ВТ6с і форми опорних кривих (с) від температури борування за контактного насичення: 1 – вихідний стан; 2 – 800°C; 3 – 850°C; 4 – 900°C; 5 – 950°C.

Fig. 7. Dependence of vertical (a), horizontal (b) parameters of BT6c alloy surface and the form of bearing profile curve (c) on boronizing temperature under contact saturation: 1 – initial state; 2 – 800°C; 3 – 850°C; 4 – 900°C; 5 – 950°C.

На топографію поверхні псевдо- α -сплаву ОТ4 впливають і більш низькі температури борування. Зокрема, після витримки при 800 і 900°C висота мікрориступів профілю збільшується відповідно у 1,5 і 2 рази, за незначного (на 25 і 30%) скорочення відстані між ними. Квалітет чистоти поверхні при цьому знижується на одиницю. Хіміко-термічна обробка сплаву при 950°C сприяє активному росту на його поверхні зерен. При цьому висота мікрориступів збільшується в 4,6 рази проти вихідного стану за збереження стабільної відстані між ними. Істотно зменшується радіус заокруглення мікронерівностей профілю. З формуванням боридного покриття чистота поверхні погіршується з 10 до 8 квалітету.

Витримка в реакційній суміші при 800 і 900°C ($\alpha+\beta$)-сплаву ВТ6с призводить до збільшення як висотних (відповідно в 2 і 3,5 рази), так і крокових

(в 2 і 3 рази) характеристик профілю його поверхні (рис. 7). З підвищенням температури борування до 950°C середня висота мікровиступів профілю (R_a , R_z) практично не збільшується, але істотно зростає параметр R_{max} . Також зменшується радіус заокруглення мікровиступів і майже вдвічі – відстані між ними. Якість поверхні сплаву при цьому погіршується з 10 до 9 квалітету (борування при 800°C) і до 8 квалітету (при 900 і 950°C).

Зміна способу формування боридного покриття з неконтактного на контактний хоча і не впливає на закономірності формування його фазового складу залежно від температури борування, проте інтенсифікує боридоутворення. Згідно з рентгенівським фазовим аналізом, інтенсивність рефлексів боридних фаз (як TiB при 800...850°C, так і TiB₂ при 900...950°C) у дифракційному спектрі поверхні борованих зразків за контактного насичення вища, а матричної фази (α -Ti) нижча (рис. 8), що свідчить про товстіший шар боридів на поверхні. Це підтверджує металогія: після контактного насичення титану VT1-0 товщина боридного шару становить біля 18...25 μm проти 15...20 μm після неконтактного (950°C, 5 h).

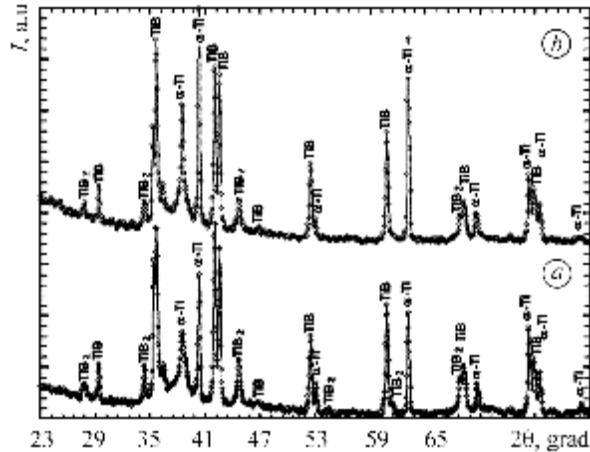
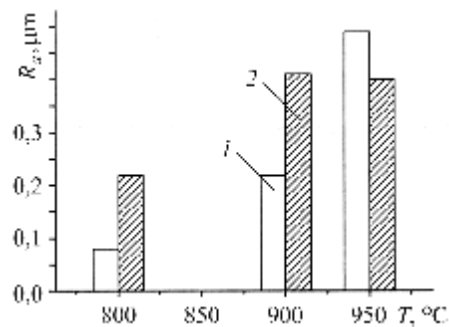


Рис. 8. Дифрактограми, зняті з поверхні зразків титану VT1-0 після насичення з карбиду бору контактним (а) і неконтактним (б) способами у вакуумі 1 Па при 950°C впродовж 5 h.

Fig. 8. Diffraction patterns, obtained from the surface of VT1-0 titanium alloy after saturation from boron carbide by a contact (a) and a non-contact (b) methods in a vacuum of 1 Pa at 950°C for 5 h.

Рис. 9. Вплив способу термодифузійного борування на висотні характеристики рельєфу поверхні: 1 – неконтактний спосіб насичення; 2 – контактний.

Fig. 9. Influence of the method of thermal-diffusion boronizing on vertical parameters of the surface profile: 1 – non-contact method of saturation; 2 – contact one.



На більшу швидкість формування покриттів за контактного насичення вказують і відмінності у параметрах, що характеризують топографію поверхні після борування різними способами. Зокрема, параметри профілів поверхні титанових сплавів, сформованих після термодифузійного контактного насичення при 800...900°C, удвічі більші, ніж після неконтактного (рис. 9).

ВИСНОВКИ

Фазовий склад і топографія поверхні титанових сплавів залежать від способу і температури термодифузійного насичення з карбиду бору. За 800...850°C

на їх поверхні формується однофазний шар монобориду титану TiB. З підвищенням температури до 900...950°C і збільшенням часу борування на фоні дисперсної структури монобориду титану з'являються ланцюжки частинок дибориду TiB₂, які поступово заповнюють всю оброблювану поверхню, формуючи двофазний покрив. Під час утворення двофазного боридного шару відчутно змінюється якість поверхні сплавів. Згідно з аналізом профілограм, при 800°C ріст зерен на поверхні спостерігається тільки за насичення контактним способом у сплавах ОТ4 і ВТ6с, легованих β-стабілізаторами. Витримка при 850 і 900°C сприяє збільшенню висотних параметрів профілів матеріалів у 1,5–2,5 рази за неконтактного і в 2–3,5 рази за контактних способів насичення, що свідчить про вищу швидкість формування боридного шару. Зміна крокових параметрів при цьому, як правило, не перевищує 25...30%. Клас чистоти поверхні знижується на одиницю під час насичення в газовому середовищі і на 1–2 – у твердому. Температура 950°C сприяє активному росту зерен покриву на поверхні сплавів, особливо на сплавах ОТ4 і ВТ6с. При цьому якість їх поверхні погіршується на два квалітети.

РЕЗЮМЕ. Фазовый состав и топография поверхности титановых сплавов после термодиффузионного насыщения из карбида бора зависят от способа и температуры насыщения. При 800...850°C на поверхности сплавов формируется слой моноборида титана TiB. С повышением температуры до 900...950°C на фоне дисперсной структуры моноборида титана образуются частицы диборида TiB₂, которые формируют двухфазное покрытие. При этом изменяется качество поверхности. Выдержка при 850 и 900°C способствует росту высотных параметров профилей материалов в 1,5–2,5 раза при бесконтактном и в 2–3,5 раза при контактном насыщении. Класс чистоты поверхности снижается соответственно на 1 и 2 квалитета. При 950°C наблюдается активный рост зерен покрытия. При этом качество поверхности ухудшается на два квалитета.

SUMMARY. Phase composition and topography of the titanium alloy surface after thermal-diffusion saturation from boron carbide depends on the method and temperature of saturation. At 800...850°C the monophase layer of TiB is formed on the alloy surface. With the increase of temperature to 900...950°C and time of boronizing the TiB₂ particles are formed on the surface. In this case the quality of surface deteriorates. Holding at 850 and 900°C promotes the growth of vertical parameters of material profiles in 1.5–2.5 times under non-contact saturation and in 2–3.5 times under contact one, respectively. The class of cleanliness decreases by 1 and 2 degrees respectively. At 950°C the active growth of coating grains is observed. In this case the quality of the surface deteriorates by two degrees.

1. Самсонов Г. В., Элик А. П. Тугоплавкие покрытия. – М.: Металлургия, 1976. – 558 с.
2. Попов А. А. Структура и свойства титановых сплавов. Ч. 1: Процессы формирования структуры (уч. пос.). – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2008. – 138 с.
3. Lijian He, Xiaonong Zhang, and Chengda Tong. Surface modification of pure titanium treated with B4C at high temperature // Surface and coatings technology. – 2006. – **200**. – P. 3016–3020.
4. Erdem Atar, T. Sabri Kayali, and Huseyin Cimenoglu. Characteristics and wear performance of borided Ti6Al4V alloy // Ibid. – 2008. – **202**. – P. 4583–4590.
5. Ворошин Л. Г. Борирование промышленных сталей и чугунов: Справ. пособие. – Минск: Беларусь, 1981. – 205 с.
6. Притула А. О., Погрелюк И. Н., Федирко В. Н. Влияние кислорода насыщающей среды на процесс борирования титановых сплавов // Металловедение и терм. обработка металлов. – 2008. – № 5 (635). – С. 27–32.
7. Комп'ютерний обробіток профілограм фрикційних поверхонь / В. В. Широков, Л. А. Арендар, Ю. І. Ковальчик та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2005. – № 1. – С. 93–96.
(Shyrovkov V. V., Arendar L. A., Koval'chuk Yu. I., Vasylyv Kh. B., and Vasylyv O. M. Computer Processing of Profilograms of Friction Surfaces // Materials Science. – 2005. – № 1. – P. 107–112.)

Одержано 07.04.2010