

УДК 669.295:621.785

ТРИБОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАРБОНІТРИДНИХ ПОКРИВІВ, СФОРМОВАНИХ НА ТИТАНІ ТЕРМОДИFUЗІЙНИМ КАРБОНІТРУВАННЯМ

О. І. ЯСЬКІВ, І. М. ПОГРЕЛЮК, О. В. САМБОРСЬКИЙ, В. М. ФЕДІРКО

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

Вивчено трибологічні властивості титанового сплаву VT14 з карбонітридними покриттями, сформованими контактним і неконтактним способами, а також з бінарними (оксидним та нітридним). За контактного способу зразки насичували у графітовій засипці, за неконтактного – розміщували над нею. Зносотривкість пари тертя титановий диск – бронзова колодка досліджували у гідрорідині АМГ-10 за навантажень до 3 МПа на шляху тертя до 15 км. Встановлено, що покриття на основі потрійних сполук втілення (карбонітриди титану) забезпечують вищу зносотривкість, ніж на основі бінарних сполук втілення (нітриди, оксиди титану).

Ключові слова: *титан, інженерія поверхні, карбонітрування, карбонітриди, нітриди, оксиди, зносотривкість.*

Титану та його сплавам властиві висока питома міцність, корозійна інертність та біосумісність. Тому їх широко використовують в авіаційній, автомобільній, хімічній промисловості та медицині [1–3]. Однак для експлуатації в умовах складних навантажень та впливу агресивних середовищ необхідно забезпечити поліпшені фізико-хімічні властивості робочих поверхонь, що вимагає додаткової обробки поверхні титану. Існує багато методів інженерії поверхні титанових сплавів [4], серед яких перспективними залишаються дифузійні, які не тільки технологічніші та екологічно чисті [5–7], а й сприяють високій адгезії покриття з матрицею через формування перехідного дифузійного шару.

Сучасні тенденції розвитку інженерії поверхні пов'язані з формуванням покриттів на основі потрійних сполук втілення (карбонітридів, карбооксидів та оксинітридів) [8] через вдале поєднання у них базових характеристик бінарних сполук, які в області еквіатомних складів є суттєво вищі [9].

Загальні принципи нанесення карбонітридних покриттів на поверхню титанових сплавів контактним термодифузійним насиченням (у графітовій засипці) описані раніше [10]. Встановлено, що за таких умов вуглець взаємодіє з титаном як через ділянки безпосереднього контакту графіту з металом (твердофазна взаємодія), так і через газову фазу (монооксид вуглецю) [11]. Показано, що за контактного насичення, змінюючи температурно-часові та газодинамічні параметри, можна впливати на морфологію та фазовий склад модифікованих шарів, забезпечуючи формування багатокомпонентних покриттів регламентованого складу при температурах нижче поліморфного перетворення (від 850°C).

Проте контактне насичення має низку недоліків, до яких слід віднести прип'якання мікрочастинок графіту до поверхні, що погіршує фазову однорідність, а відтак, якість поверхні покриття; складність оброблення крупногабаритних деталей у графітовій засипці тощо. Уникнути цього можна, використовуючи неконтактне насичення, коли зразки розміщують над графітовою засипкою. При цьому унеможлиблюється твердофазна взаємодія титану з вуглецем, а насичення відбу-

Контактна особа: О. І. ЯСЬКІВ, e-mail: oleh.yaskiv@ipm.lviv.ua

ватиметься лише через газофазну взаємодію. Можливість реалізації такого способу карбонітрування обговорювали у працях [12, 13]. Уточнено інтервали температурно-часових та газодинамічних параметрів карбонітрування і карбооксидування.

Нижче досліджено трибологічні властивості титану з карбонітридними покриттями, сформованими контактним і неконтактним способами, та порівняно їх з властивостями бінарних покриттів (оксиди, нітриди).

Методика досліджень. Випробовували зразки титанового ($\alpha+\beta$)-сплаву VT14 розмірами $10\times 15\times 1$ mm. Перед обробкою їх поверхню полірували, промивали у спирті та висушували. Насичували з твердофазного графіту в розрідженому азотовмісному середовищі, як під час карбонітрування [14, 15]. Зразки нагрівали у розрідженому до 1 Pa кисневмісному середовищі. Графіт заздалегідь просушували при 850°C упродовж 2 h.

Карбонітрували термодифузійним насиченням контактним і неконтактним способами. За контактного зразки розміщували у графітовій засипці, а за неконтактного – над нею. Оксидували у розрідженому кисневмісному середовищі з подальшою витримкою на повітрі. Азотували у розрідженому азотовмісному середовищі. Технологічні параметри відповідних режимів обробки, а також фазовий склад покриттів наведені у таблиці.

Режими хіміко-термічної обробки та фазовий склад приповерхневих шарів

Режим	Параметри режиму	Фазовий склад приповерхневого шару
Оксидування	800°C , 5×10^{-2} Pa, 3 h; 650°C ; 1,5 h (повітря)	TiO_2 ; $\alpha\text{-Ti(O)}$
Азотування	800°C , 6 h, $P_{\text{N}_2} = 1$ Pa	Ti_2N ; $\alpha\text{-Ti(N)}$
Контактне карбонітрування	800°C , 5 h, $P_{\text{N}_2} = 10$ Pa, нагрів за розрідження 10 Pa	TiC_xN_y ; Ti_2N ; $\alpha\text{-Ti(N,O,C)}$
Неконтактне	800°C , 5 h, $P_{\text{N}_2} = 1$ Pa, нагрів за розрідження 10 Pa	TiC_xN_y ; Ti_2N ; $\alpha\text{-Ti(N,O,C)}$

Використовували технічно чистий молекулярний азот (кисню не більше 0,4 vol.% і парів води не більше 70 mg/m^3). Перед подачею в реакційний простір печі азот осушували і вивільняли від кисню, пропускаючи через капсулу з силікагелем і нагріту на $\sim 50^\circ\text{C}$ вище температури насичення титанову стружку (вміст кисню в межах 0,001...0,0005%).

Трибологічні властивості титанових сплавів з покриттями досліджували у парі з колодкою, виготовленою з бронзи БрАЖ9-4л. Як мастило використовували гідрорідину АМГ-10. Для оцінки роботоздатності пари випробовували за різних навантажень (на шляху тертя 5 km) у такій послідовності: спочатку реалізовували тертя під навантаженням 1 МПа, згодом цей самий зразок працював за навантаження 2 МПа, а далі – за навантаження 3 МПа. Таким чином, загальний шлях тертя роботоздатних зразків досягав 15 km за наростальних навантажень.

Для рентгенофазового аналізу (РФА) приповерхневих шарів використовували дифрактометр ДРОН-3.0 у CuK_α -випромінюванні з фокусуванням трубки за схемою Брега–Бретано. Напряга на аноді рентгенівської трубки становила 35 kV за струму 20 mA. Дифракційні дані обробляли за програмою Powder Cell 2.3 [16]. Дифракційний спектр зразків у вигляді набору уточнених значень міжплощинної віддалі d_i кристалічної ґратки фази та відносної інтенсивності рефлексів цієї фази I_i

ідентифікували, зіставляючи з еталонним, за допомогою картотеки JCPDS-ASTM [17]. Щоб оцінити хімічний склад карбонітридів, використовували відому [18] залежність вуглецевого (x) та азотного (y) компонентів у сполуці TiC_xN_y від параметра її ґратки a (склад карбонітридних фаз визначені для сполук, отриманих високотемпературним вакуумним спіканням порошкових матеріалів).

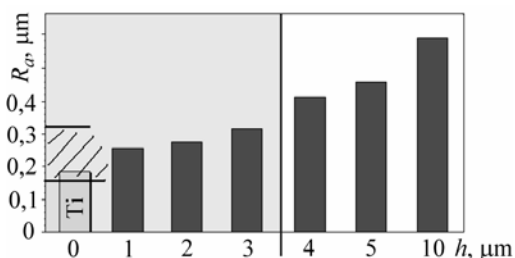


Рис. 1. Залежність шорсткості поверхні карбонітридних покриттів від їх товщини.

Fig. 1. Dependence of surface roughness on thickness of carbonitride coatings.

Результати та їх обговорення. Щоб встановити вплив фазового складу модифікованих шарів, одержаних термодифузійним насиченням, на їхні трибологічні властивості, необхідно сформувати покритви близьких морфології та розмірів. Виходили з таких міркувань. Із залежності шорсткості поверхні карбонітридних покриттів від їх розмірів видно, що з ростом товщини покриття якість поверхні знижується (рис. 1, заштрихована область – межі 10 класу шорсткості).

Тому для використання багатоконпонентних покриттів в умовах, коли висуваються строгі вимоги до якості поверхні (зокрема, для забезпечення високої зносотривкості), необхідно формувати покритви товщиною до 3 μm , коли вдається зберегти шорсткість поверхні на рівні вихідної. Глибину газонасиченого шару обмежили (до 60 μm), щоб уникнути підвищених температур та тривалих ізотермічних витримок, а також мінімізувати падіння механічних характеристик матриці. Так сформували структуру з товщиною покриття 2...3 μm та глибиною газонасиченого шару 50... 60 μm , а також зі сумірним рівнем поверхневого зміцнення ($H_{0,49} = 6...8 \text{ GPa}$).

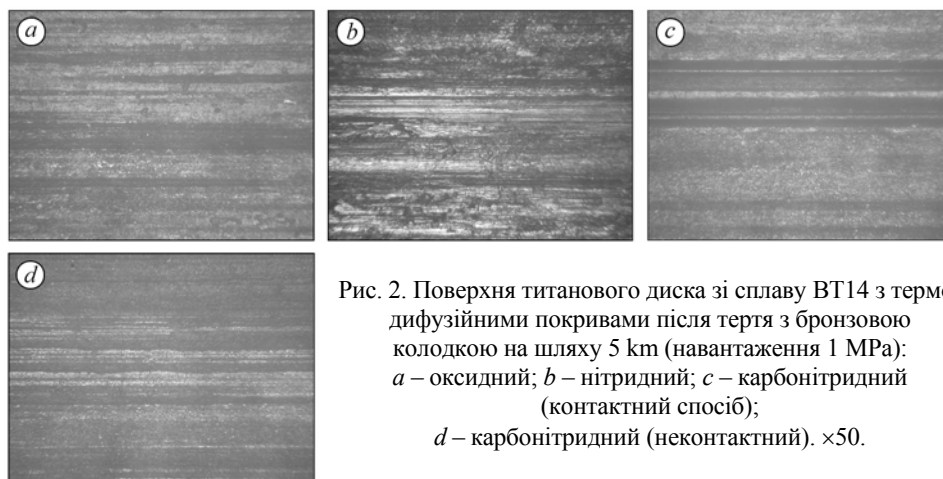


Рис. 2. Поверхня титанового диска зі сплаву BT14 з термодифузійними покриттями після тертя з бронзовою колідкою на шляху 5 км (навантаження 1 МПа): a – оксидний; b – нітридний; c – карбонітридний (контактний спосіб); d – карбонітридний (неконтактний). $\times 50$.

Fig. 2. Surface of titanium BT14 alloy disk with thermodiffusion coatings after friction with bronze counterbody on 5 km length (at loading 1 MPa): a – oxide; b – nitride; c – carbonitride (contact method); d – carbonitride (noncontact) coatings. $\times 50$.

Слід зауважити, що результати трибологічних випробувань засвідчили високу зносотривкість усіх досліджуваних покриттів. Взаємодія з матеріалом контртіла призводить або до зношування диска, або ж до намащування м'якшого металу на поверхню твердішого покриття. На фотографіях можна побачити як сліди зно-

шування диска (у вигляді рівчаків) (рис. 2 *b–d*), так і намащування на поверхню (рис. 2*a*). Загалом зміна маси диска (або ж намащування матеріалу колодки на диск) незначна, тоді як зношування бронзової колодки (м'якшого матеріалу) на два–чотири порядки більше.

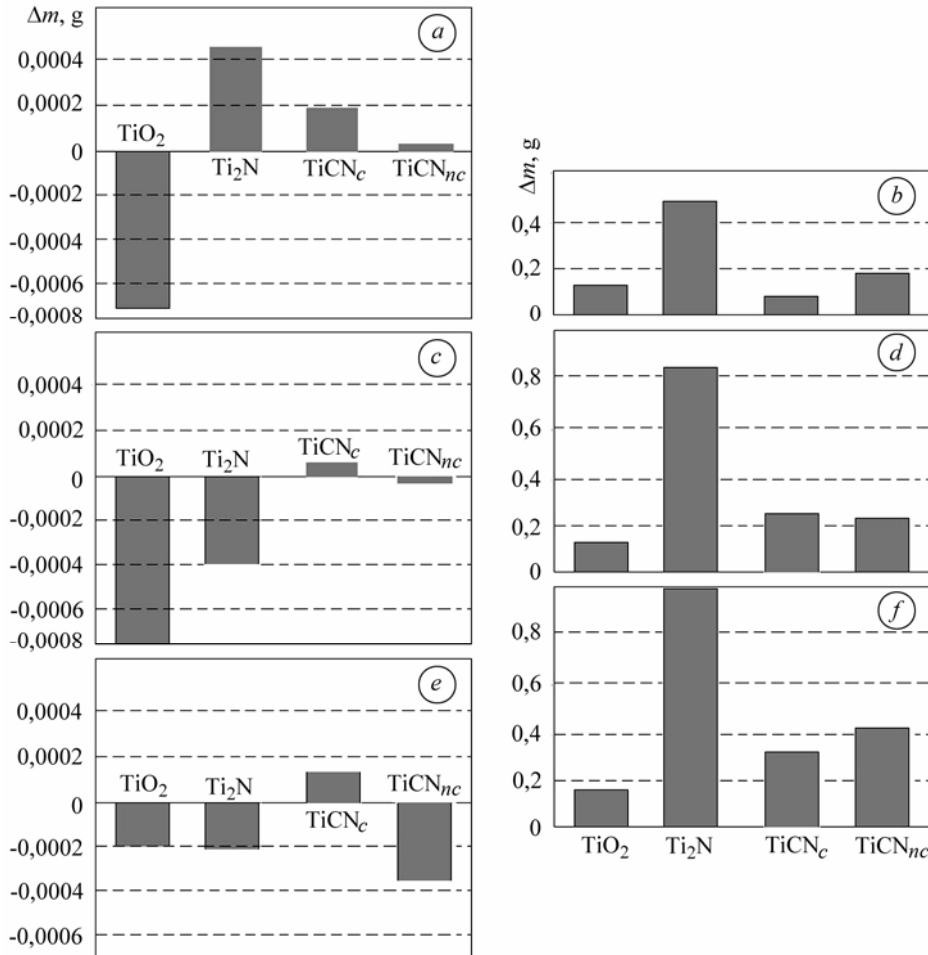


Рис. 3. Інтенсивність зношування (m , g) пари титановий диск з покритвом (*a*, *c*, *e*) – бронзова колодка (*b*, *d*, *f*) на шляху тертя 5 km за навантажень 1 МПа (*a*, *b*); 2 (*c*, *d*); 3 (*e*, *f*); TiCN_c – контактний спосіб; TiCN_{nc} – неконтактний.

Fig. 3. The intensity of wear (m , g) of the pair titanium disk with coatings (*a*, *c*, *e*) – bronze counterbody (*b*, *d*, *f*) on 5 km length at loadings 1 MPa (*a*, *b*); 2 (*c*, *d*); 3 (*e*, *f*); TiCN_c – contact method; TiCN_{nc} – noncontact.

У той же час триботехнічна поведінка зразків залежить від фазового складу покритву, а також рівня навантаження. Зокрема, під навантаженням 1 МПа для оксидного покритву відбувається намащування на диск матеріалу колодки, тоді як для інших покриттів виявлено зношування диска (рис. 3). Зі збільшенням контактного навантаження до 2 МПа інтенсивність зношування диска змінюється слабо, причому за карбонітридної поверхні (контактний спосіб) втрата маси менша. Характер зношування нітридної та карбонітридної (неконтактний спосіб) поверхонь змінюється на намащування матеріалу контртіла. Це свідчить про іншу триботехнічну поведінку карбонітридних покриттів, сформованих різними способами: за контактного насичення зношується диск, тоді як за неконтактного – відбувається

намащування матеріалу контртіла. З подальшим збільшенням навантаження (до 3 МПа) якісний характер зношування диска зберігається, лише зменшується намащування на бінарні (оксид та нітрид) покриття, тоді як приріст чи втрата маси диска з потрійними карбонітридними покриттями зростає.

Проаналізуємо поведінку під час тертя матеріалу контртіла (рис. 3b). Загалом вона подібна для усіх пар. За тенденції до зростання втрат маси зі збільшенням навантаження максимальні втрати маси колодки зафіксовано у парі з нітридною поверхнею. Під час тертя з оксидною вони не змінюються, а для решти покриттів зростають приблизно у 1,5 рази. Загалом за усіх навантажень мінімальні втрати маси колодки виявлено після роботи з оксидною поверхнею. Істотної різниці у впливі способу формування карбонітридного покриття на знос контртіла не зафіксовано, лише втрати маси поступово зростають зі збільшенням навантаження. Під час тертя з бінарними (оксидним та нітридним) покриттями під максимальним навантаженням 3 МПа суттєвого зростання втрат маси не зафіксовано.

Описані закономірності зміни маси диска та колодки досить добре узгоджуються з закономірностями зміни коефіцієнта тертя залежно від фазового складу покриття (рис. 4). Найвищі його значення притаманні бінарним покриттям, найнижчі – карбонітридному, сформованому неконтактним способом. Це свідчить, що найпридатнішим для підвищення зносотривкості у цих умовах є карбонітридні покриття, причому неконтактний спосіб ефективніший.

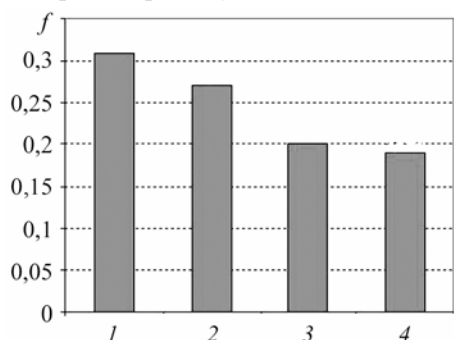


Рис. 4. Коефіцієнти тертя титанового сплаву BT14 у парі з бронзою БрАЖ9-4л за навантаження 2 МПа після різних видів термодифузійного насичення: 1 – оксидування; 2 – азотування; 3 – контактне карбонітрування; 4 – неконтактне.

Fig. 4. Friction coefficient of titanium alloy BT14 in pair with БрАЖ9-4л bronze under loading 2 МПа after different diffusion treatments: 1 – oxidizing; 2 – nitriding; 3 – carbonitriding (contact); 4 – carbonitriding (noncontact).

Підсумовуючи результати дослідження впливу фазового складу покриттів близької морфології (покритв 2...3 μm , газонасичений шар 50...60 μm), можна зробити висновок, що покриття на основі потрійних сполук втілення (карбонітриди титану) порівняно з покриттями на основі бінарних сполук (нітриди, оксиди титану) забезпечують вищу зносотривкість. При цьому оптимальним є карбонітридний покритв, отриманий неконтактним способом.

РЕЗЮМЕ. Изучены трибологические свойства титанового сплава BT14 с карбонитридными покрытиями, сформированными контактным и неконтактным способами, а также с бинарными покрытиями (оксидным и нитридным). При контактном способе образцы насыщали из графитной засыпки, а при неконтактном – размещали над ней. Износостойкость пары трения титановый диск – бронзовая колодка исследована в гидрожидкости АМГ-10 при нагрузках до 3 МПа на пути трения до 15 км. Установлено, что покрытия на базе тройных соединений внедрения (карбонитриды) обеспечивают более высокую износостойкость, нежели на базе бинарных соединений внедрения (нитриды, оксиды).

SUMMARY. Tribological properties of titanium alloy BT14 with carbonitride coatings deposited by contact and non-contact methods, as well as with binary coatings (oxide and nitride) have been investigated. During contact method the samples were saturated in graphite

powder, whereas during non-contact method the samples were placed over the graphite powder. Wear resistance of friction pair titanium disc – bronze counterbody was studied in the АМГ-10 hydraulic oil under loads up to 3 МПа on 15 km length. It was established that the coatings based on ternary compounds (carbonitrides) in comparison with coatings based on binary compounds (nitrides, oxides) provide the higher level of wear resistance.

1. *Хорев А. И., Хорев М. А.* Титановые сплавы: применение и перспективы развития // Титан. – 2005. – № 1 (16). – С. 40–53.
2. *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review / M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, A. K. Gogia // Progress in Mat. Sci. – 2009. – 54. – P. 397–425.*
3. *Аношкин Н. Ф.* Состояние и дальнейшее развитие материалов на основе титана // Фундаментальные проблемы российской металлургии на пороге XXI века. – М.: РАЕН, 1998. – 2. – С. 195–258.
4. *Dong H. and Bell T.* Surface engineering of titanium: an-overview // Ti-2003 Science and Technology // Proc. 10th World Conf. on Titanium Held at the CCH-Congress Center. – Germany; Hamburg, 2003. – P. 25–34.
5. *Surface Engineering of Titanium with Nitrogen / T. Bell, W. Bergman, J. Lanagan et al. // Surf. Eng.– 1986. – 2. – P. 133–143.*
6. *Liu L.* Surface hardening of titanium alloys by gas phase nitridation under kinetic control: Dissertation. – Case Western Reserve University, 2005. – 275 p.
7. *Колачев Б. А., Елагин В. И., Ливанов В. А.* Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов – М.: МИСиС, 1999. – 413 с.
8. *Bell T., Morton P. H., and Bloyce A.* Surface engineering of titanium and titanium alloys // Mater. Sci. Eng. – 1994. – А 184. – P. 835–851.
9. *Karlsson L.* Arc Evaporated Titanium Carbonitride Coatings: Dissertation. – Linkoping University, 1999. – 190 p.
10. *Федірко В. М., Погрелюк І. М., Яськів О. І.* Термодифузійне багатоконцентне насичення титанових сплавів. – К.: Наук. думка, 2009. – 165 с.
11. *Формирование функциональных покрытий при многокомпонентном насыщении титана элементами внедрения / В. Н. Федирко, И. Н. Погрелюк, О. И. Яськив, С. В. Гурич // Титан. – 2007. – № 1(20). – С. 52–58.*
12. *Яськів О. І.* Еволюція фазового складу покриттів за термодифузійного неконтактного карбонітрування титану // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2008. – 44, № 4. – С. 114–120.
(*Yas'kiv O. I.* Evolution of the phase composition of coatings in the course of thermodiffusion noncontact carbonitriding of titanium // Materials Science. – 2008. – 44, № 4. – P. 594–601.)
13. *Яськів О. І.* Поверхнєве зміцнення титану шляхом термодифузійного карбонітрування неконтактним способом // Там же. – 2008. – 44, № 5. – С. 63–68.
(*Yas'kiv O. I.* Surface hardening of titanium by noncontact thermodiffusion carbonitriding // Materials Science. – 2008. – 44, № 5. – P. 659–664.)
14. *Земсков Г. В., Коган Р. Л.* Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1978. – 207 с.
15. *Кулик А. Я., Пресман Ю. Н., Ляхович Л. С.* Диффузионное карбонитрирование титана // Защитные покрытия на металлах. – К.: Наук. думка, 1974. – Вып. 8. – С. 104–106.
16. *Kraus W. and Nolze G.* Powder Cell – A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // J. Appl. Cryst. – 1996. – 29. – P. 301–303.
17. *Powder Diffraction File 1974: Search manual alphabetical listing and search section of frequently encountered phases. Inorganic. – Philadelphia, 1974.*
18. *Вильк Ю. Н., Данишина И. Н.* Структурные параметры, рентгеновская и пикнометрические плотности карбонитрида титана в области гомогенности // Порошковая металлургия. – 1976. – № 12 (168). – С. 42–47.

Одержано 27.05.2011