

УДК 621.039.534.6

**ВПЛИВ ОКСИДУВАННЯ НА ЗНОСОТРИВКІСТЬ СПЛАВУ ВН-10***Н. Б. РАЦЬКА, Х. Б. ВАСИЛІВ, В. А. ВИНАР**Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Досліджено вплив оксидування сплаву ВН-10 системи ніобій–титан на його трибологічні властивості. Показано, що під час окиснення на поверхні сплаву утворюється захисна складна за будовою і хімічним складом відносно щільна та тверда окалина, яка складається з оксидів, близьких за стехіометрією до  $Ti_{0,4}Al_{0,3}Nb_{0,3}O_2$  і  $TiNb_2O_7$ . Після оксидування за оптимальної температури (673...773 К) мікротвердість сплаву підвищується на 25...28%. Це сприяє зростанню його зносотривкості за контактного тиску 1,5 МПа в умовах тертя без мащення на повітрі та після електролітичного наводнювання: знос оксидованого матеріалу на порядок нижчий, ніж у вихідному стані, коефіцієнт тертя знижується у 5 разів.

**Ключові слова:** *сплав, ніобій–титан, оксидування, мікроструктура, зносотривкість.*

Ніобій належить до перспективних матеріалів завдяки поєднанню жаротривкості, жароміцності, високої корозійної тривкості в кислотах та інших середовищах, добрій технологічності, стійкості до радіоактивного випромінювання та низки інших властивостей. Він має кристалічну ґратку з відкритою ОЦК структурою, що забезпечує високу розчинність легувальних елементів, у тому числі газів – водню, кисню, азоту. Невеликі домішки цих елементів сильно впливають на механічні та інші властивості металу [1–5]. Це дає змогу поліпшити властивості ніобію та розширити діапазон використання, створюючи сплави на його основі. Проте під час абсорбції газів підвищується схильність ніобію до окрихчування внаслідок утворення твердих оксидних ( $Nb_2O_5$ ,  $NbO_2$ ,  $NbO$ ) чи гідридних ( $NbH_{0,7}$ ... $NbH$ ) структур [6–9]. Оксидні плівки нещільні, тому не мають захисних властивостей, що, зокрема, проявляється під час тертя. Під час руйнування крихкого твердого оксидного шару в зоні тертя накопичуються його уламки, які виконують роль абразиву. Крім того, утворення ювенільних поверхонь контакту сприяє адгезійній взаємодії між ними та абсорбції газів. Тому суттєвим недоліком ніобію є низька зносотривкість [10, 11].

Щоб покращити експлуатаційні властивості ніобію, його легують титаном, алюмінієм тощо. На повітрі на поверхні сплаву виникає щільна міцно зчеплена з основою оксидна плівка. Додатковою хіміко-термічною обробкою киснем можна досягнути значного підвищення жаротривкості, поверхневої міцності, зносотривкості матеріалу [5, 7, 11]. Відомо, що сплави на основі перехідних металів розглядають як кандидатні для роботи в умовах дії водню, оскільки вони менш чутливі до водневого окрихчування та зношування, ніж сталі, за винятком деяких з аустенітною структурою [10–12]. Оксидні фази, присутні у сплавах, можуть відігравати роль бар'єрних шарів, які перешкоджають дифузії водню вглиб металу [12]. Тому мета роботи – дослідити трибологічну поведінку ніобій–титанового сплаву ВН-10 у вихідному стані та після хіміко-термічної обробки киснем під час тертя на повітрі та за водневого впливу.

**Методика експериментальних досліджень.** Досліджували сплав ВН-10 системи Nb–Ti (mass.%) 40...45 Ti; 6,7...7,3 Al; 3,5...4,4 V; 1,8 Zr; 0,13 O; 0,0018...0,24 C;

решта Nb. Хіміко-термічну обробку окисдуванням виконували у печі типу СНОЛ 1.6.2, 5.1/9-ИЗ за температури 373...1373 К упродовж 1 h на повітрі. Мікроструктуру сплаву вивчали на оптичному мікроскопі "Neophot-2", сканівному електронному мікроскопі EVO 40XVP з системою мікрорентгеноспектрального аналізу на енергодисперсійному рентгенівському спектрометрі INCA ENERGY 350. ДюрOMETричні вимірювання виконували за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3. Фазовий склад поверхневих шарів визначали на рентгенівському дифрактометри-дифрактографі ДРОН-3.0 у монохроматичному  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні з фокусуванням за схемою Бреґга-Бретано. Напруга на аноді рентгенівської трубки становила 30 kV за сили струму через трубку 10  $\mu\text{A}$ . Одержавши за автоматичного управління через комп'ютерні програми дифракційний спектр у вигляді уточнених значень міжплощинної віддалі  $d_i$  кристалічної ґратки фази та відносної інтенсивності рефлексів цієї фази  $I_i$  (пакети програмного забезпечення DHN-PDS та CSD), його ідентифікували, зіставляючи з картотекою JCPDS-ASTM [13].

Випробовували тертям за умов реверсивного руху для пар тертя: пластина з досліджуваного металу–палець з гартованої сталі 45 або кулька з кераміки (для випробувань наводненого матеріалу). Навантаження 1,5 МПа, швидкість ковзання індентора 1,6 mm/s, тривалість випробувань 2000...90000 s. Попередньо відпалені зразки розміром 50×15×2 mm електролітично наводнювали катодною поляризацією, використовуючи свинцевий анод за кімнатної температури в 1N розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з 10 mg/l триоксиду миш'яку для інгібування рекомбінації водню на поверхні. Тривалість поляризації 1 h, густина струму 1,0 і 2,0  $\text{A}/\text{dm}^2$ .

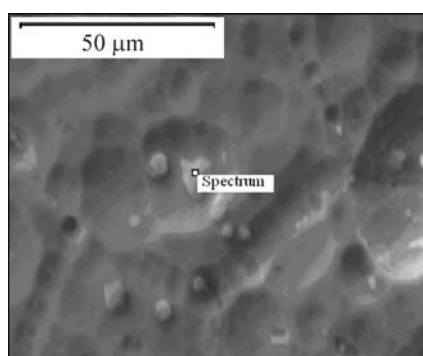


Рис. 1. Мікроструктура поверхні окисдуваного сплаву VH-10.

Fig. 1. The surface microstructure of oxidized VH-10 alloy.

**Результати експерименту та їх обговорення.** Для поверхневого окисдування сплав VH-10 системи Nb-Ti витримували у печі на повітрі за різних температур від 373 до 1373 К упродовж 1 h. Після високотемпературної витримки на поверхні сплаву утворюються вторинні фази, кількість і концентрація кисню в яких зростає з підвищенням температури. За допомогою точкового поелементного рентгеноспектрального аналізу встановили хімічний склад оксидних фаз за 773 К (в at.%): O – 65,94; Al – 4,59; Ti – 14,78; V – 1,51; Nb – 12,39 (рис. 1). Після окиснення виявили зміни у мікроструктурі поперечного перерізу шліфа.

Приповерхневий газонасичений шар темніший і має дрібніші зерна у структурі. За мікротвердістю товщина його досягає відповідно 0,03...0,07 mm після окисдування за температур 373...1173 К (рис. 2a). Підвищення температури окисдування спочатку сприяє зростанню мікротвердості (за 773 К вона максимальна і на 30% вища від вихідної), а понад 773 К – поступовому зниженню майже до вихідних значень (рис. 2a). Такий розподіл мікротвердості пов'язаний з утворенням зміцнювального твердого розчину кисню у сплаві за температур до 773 К і зростанням кількості вторинних оксидних виділень та рекристалізаційними процесами за вищих температур [6, 7].

Аналіз рентгенограм сплаву VH-10 у вихідному стані свідчить про структуру твердого розчину титану в ніобії з параметром ґратки  $a = 0,3251$  nm. Після окисдування за температури 773 К спостерігають збільшення ширини рефлексів і зміщення їх максимумів. Це пов'язано з розпадом твердого розчину і формуванням складних сполук типу  $\text{Al}_{2,25}\text{Nb}_{0,75}\text{Ti}_3$  (параметри ґратки  $a = 0,4555$  nm,  $c =$

= 0,5542 nm). Після відпалу за температури понад 773 K у дифракційному спектрі сплаву фіксують низку додаткових піків, що відповідають оксидам  $Ti_{0,4}Al_{0,3}Nb_{0,3}O_2$  ( $a = 0,4596(1)$  nm) і  $TiNb_2O_7$  ( $a = 2,0412(2)$  nm). З підвищенням температури їх кількість збільшується, вміст кисню в оксидних фазах зростає до 73 at.% [6].

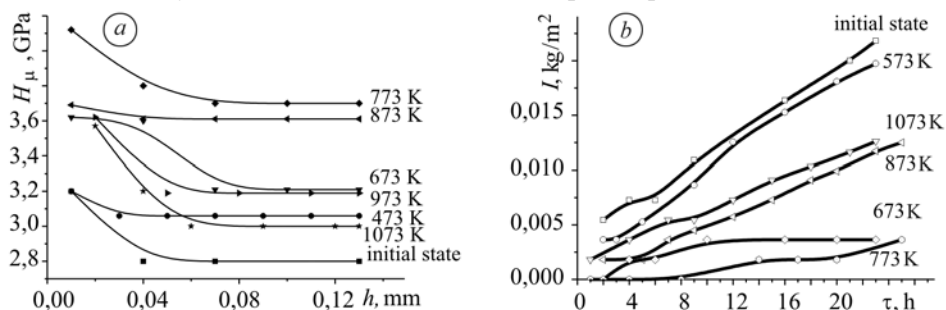
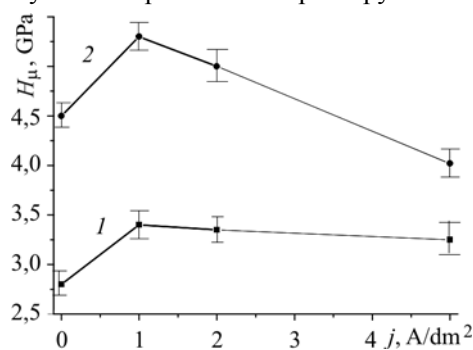


Рис. 2. Вплив температури оксидування на мікротвердість (а) та зношування (b) сплаву ВН-10.  
Fig. 2. The influence of oxidation temperature on microhardness (a) and wear (b) of BN-10 alloy.

Досліджували вплив поверхневого зміцнення сплаву ВН-10 оксидуванням на його трибологічну поведінку. На повітрі випробовували за умови реверсивного тертя у парі з контртілом з гартованої сталі 45. Оксидування за температури 873 і 1073 K призводить до зниження удвічі масових втрат внаслідок зношування. Найвища зносотривкість – після оксидування за температури 773 K, за якої досягається максимальна мікротвердість: знос матеріалу на порядок нижчий, ніж у вихідному стані (рис. 2b). У мікроструктурі поверхні тертя оксидованого за 673...773 K металу виявлено незначні пошкодження порівняно з вихідним матеріалом, на поверхні якого видно сліди зношування абразивного характеру.

Рис. 3. Вплив густини струму наводнювання на мікротвердість неоксидованого (1) та оксидованого (2) сплаву ВН-10.

Fig. 3. The influence of cathode polarization current density on microhardness in initial state (1) and after oxidation (2) of BN-10 alloy.



Оскільки сплави на основі ніобію використовують в енергетичній промисловості для виготовлення вузлів, що працюють в умовах агресивного водневого впливу, то дослідження трибологічних властивостей оксидованого сплаву системи Nb–Ti за дії водню відкривають нові перспективи щодо його застосування [10, 11]. Неоксидований сплав та оксидований за температури 773 K, що забезпечує найвищу мікротвердість та зносотривкість, наводнювали електролітично впродовж 1 h за густини струму 1, 2 і 5 A/dm<sup>2</sup>. Встановили, що після наводнювання за густини струму 1 A/dm<sup>2</sup> мікротвердість як неоксидованого, так і оксидованого сплаву підвищується на 20...22% (рис. 3). Зі зростанням густини струму наводнювання до 5 A/dm<sup>2</sup> мікротвердість поверхні оксидованого сплаву знижується, досягаючи 0,9 від вихідної. Зміна мікротвердості неоксидованого матеріалу несуттєва. Її збільшення під час наводнювання може бути пов'язано з розчиненням водню в кристалічній ґратці, оскільки гідридних фаз за цих умов наводнювання не виявили. Імовірна причина зниження мікротвердості оксидованого сплаву зі збільшенням густини струму наводнювання – відновлення іонізованим воднем вищих оксидів у поверхневих шарах сплаву до нижчих.

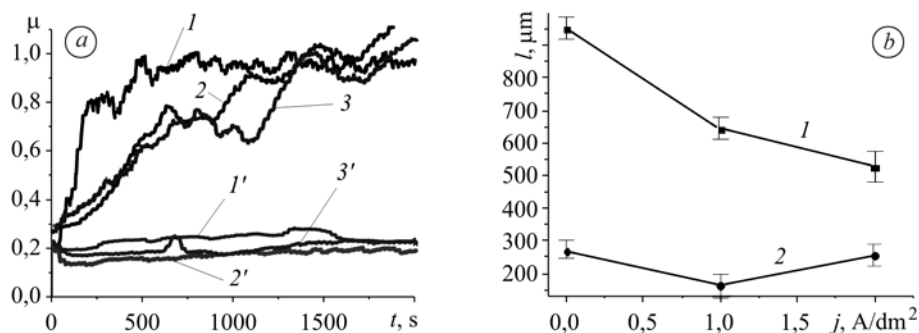


Рис. 4. Вплив густини струму катодної поляризації на кінетику зміни коефіцієнта тертя неокисованого ( $1-3$ ) і окисованого за температури 773 К ( $1'-3'$ ) сплаву ВН-10 ( $a$ ):  $1, 1'$  – без наводнювання;  $2, 2'$  – після наводнювання за густини струму 1 А/дм<sup>2</sup>;  $3, 3'$  – за 2 А/дм<sup>2</sup>. Ширина доріжки тертя неокисованого ( $1$ ) і окисованого ( $2$ ) сплавів ( $b$ ).

Fig. 4. The influence of cathode polarization current density on the friction coefficient of nonoxidized ( $1-3$ ) and oxidized at a temperature of 773 K ( $1'-3'$ ) ВН-10 alloy ( $a$ ):  $1, 1'$  – non-hydrogenated;  $2, 2'$  – after hydrogenation at a current density of 1 A/dm<sup>2</sup>;  $3, 3'$  – at 2 A/dm<sup>2</sup>. Width of friction track of nonoxidized ( $1$ ) and oxidized ( $2$ ) alloys ( $b$ ).

Поверхнєве зміцнення матеріалу проявляється у його трибологічній поведінці. Так, за тертя ненаводненого сплаву впродовж перших 300 с коефіцієнт тертя зростає від 0,2 до 1 (рис. 4а), що свідчить, як і мікроструктура поверхні тертя (рис. 5а), про стирання поверхневого оксидного шару та локальне схоплювання поверхонь. Після електролітичного наводнювання за густини струму 1 і 2 А/дм<sup>2</sup> зростає мікротвердість поверхневих шарів сплаву, внаслідок чого час їх стирання підвищується відповідно у 3 і 4 рази порівняно з вихідним матеріалом. Це показує зміна коефіцієнта тертя від 0,2...0,3 до 1 (рис. 4а). Після зношування зміцненого шару коефіцієнт тертя зростає до 1, що свідчить про адгезійний характер тертя, ідентичний ненаводненому матеріалу. Заглиблення контргіла у матеріал під час тертя  $h$  оцінювали за шириною доріжки за формулою  $h = r - \sqrt{r^2 - b^2}$ , де  $r$  – радіус кульки-контргіла;  $b$  – півширина доріжки тертя (рис. 4б). Згідно з розрахунками, товщина зміцненого електролітичним наводнюванням шару не перевищує 10 μm.

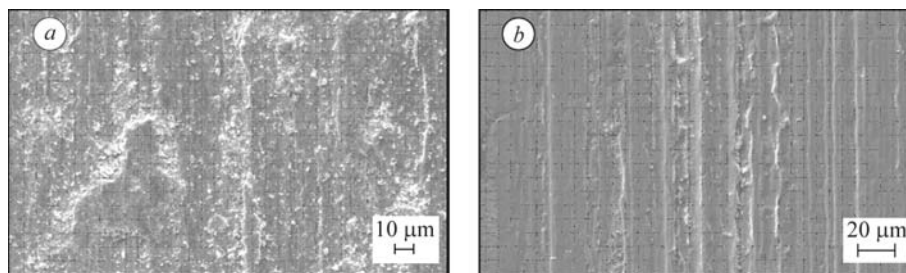


Рис. 5. Мікроструктура поверхні тертя неокисованого ( $a$ ) та окисованого сплаву ( $b$ ) після наводнювання за густини струму 1 А/дм<sup>2</sup> впродовж 1 h.

Fig. 5. Microstructure of the friction surface of nonoxidized ( $a$ ) and oxidized ( $b$ ) alloy after hydrogenation at a current density of 1 A/dm<sup>2</sup> for 1 h.

Після хіміко-термічної обробки сплаву окисуванням його зносотривкість підвищується. Коефіцієнти тертя як ненаводненого, так і наводненого металу стабільні впродовж всього часу випроб і не перевищують 0,2 (рис. 4а, криві  $1'-3'$ ), ширина доріжки тертя зменшується у 2–3 рази (рис. 4б). Мікроструктура поверхні тертя наводненого окисованого сплаву гладка і не містить продуктів зношування (рис. 5б).

## ВИСНОВКИ

Під час окиснення на поверхні сплаву ВН-10 утворюється захисна складна за будовою і хімічним складом відносно щільна та тверда окалина, яка складається з оксидів, близьких за стехіометрією до  $Ti_{0,4}Al_{0,3}Nb_{0,3}O_2$  і  $TiNb_2O_7$ . Після оксидування за оптимальної температури (673...773 К) мікротвердість сплаву підвищується на 25...28%. Це сприяє зростанню його зносотривкості за контактного тиску 1,5 МПа в умовах тертя без мащення на повітрі та після електролітичного наводнювання: знос оксидованого матеріалу на порядок нижчий, ніж у вихідному стані, коефіцієнт тертя знижується у 5 разів.

**РЕЗЮМЕ.** Исследовано влияние оксидирования сплава ВН-10 системы ниобий–титан на его трибологические свойства. Показано, что при окислении сплава на его поверхности образуется защитная слоистая по строению и химическому составу относительно плотная и твердая окалина, состоящая из оксидов, близких по стехиометрии к  $Ti_{0,4}Al_{0,3}Nb_{0,3}O_2$  и  $TiNb_2O_7$ . После оксидирования при оптимальной температуре (673...773 К) микротвердость сплава повышается на 25...28%. Это способствует повышению износостойкости в условиях трения без смазки (нагрузка 1,5 МПа) на воздухе и после электролитического наводороживания: износ материала на порядок ниже, чем в исходном состоянии, коэффициент трения снижается в 5 раз.

**SUMMARY.** The influence of oxidation of Nb–Ti alloy on its tribological properties has been investigated. The protective compact and hard oxide coating is formed under oxidation. Its structure and chemical composition are close by stoichiometry to  $Ti_{0,4}Al_{0,3}Nb_{0,3}O_2$  and  $TiNb_2O_7$ . After oxidation at the optimal temperature (673...773 K) the microhardness of the alloy increases by 25...28%. This increases the wear resistance (load 1.5 MPa) under dry friction in air and after electrolytic hydrogenation: wear of material is 10-fold lower than in the initial state, the friction coefficient is reduced 5 fold.

1. *Тугоплавкие металлы и сплавы* / Под ред. Г. С. Бурханова, Ю.В. Уфимова. – М.: Металлургия, 1986. – 252 с.
2. *Войтович Р. Ф., Головкин Э. И.* Высокотемпературное окисление металлов и сплавов: Справ. – К.: Наук. думка, 1984. – 256 с.
3. *Фромм Е., Гебхардт Е.* Газы и углерод в металлах. – М.: Металлургия, 1980. – 712 с.
4. *Физико-химические свойства оксидов: Справ.* / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова и др. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
5. *Влияние легирования на жаростойкость сплавов системы Nb–Ti–Al* / Б. С. Троицкий, А. М. Захарова, Г. В. Карсанов и др. // Физ.-хим. механика материалов. – 1981. – № 6. – С. 71–74.
6. *Широков В. В., Рацька Н. Б.* Закономірності оксидування ніобію з підвищенням вмістом титану // Там же. – 2008. – № 4. – С.102–108.
7. *Широков В. В., Рацька Н. Б.* Вплив оксидування на зносотривкість сплавів системи Nb–Ti. Конструкційна міцність і ресурс обладнання АЕС: Тези допов. наук.-техн. конф. / Відпов. ред. В. В. Марченко. – К.: Ін-т проблем міцності ім. Г. С. Писаренка НАН України, 2006. – С. 108–109.
8. *Механізм і закономірності окислення системи Nb–Ti та Nb–Ti–Si* / Є. М. Лютий, О. І. Єлісеєва, В. І. Степанишин та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1995. – **31**, № 1. – С. 107–115.  
(*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 // Materials Science. – 1995. – **31**, № 1. – P. 105–111.)
9. *Широков В. В., Рацька Н. Б.* Вплив домішок титану на структуру та фізико-механічні властивості ніобію // Там же. – 2007. – **43**, № 2. – С. 65–70.  
(*Shyrokov V. V. and Rats'ka N. B.* Influence of titanium admixtures on the structure and physico-mechanical properties of niobium // Materials Science. – 1995. – **43**, № 2. – P. 215–221.)
10. *Friction and wear properties of zirconium and niobium in a hydrogen environment* / T. Murakami, H. Mano, K. Kaneda, et al. // Wear. – 2010. – **268**. – P. 721–729.
11. *Effects of hydrogen environment on the friction and wear of the metals* / K. Fukuda, S. Nagano, J. Sugimura // Proc. JAST Tribology Conf. Tokyo (May 2008). – Tokyo, 2008. – P. 61–62.
12. *The tribologically induced effect of hydrogen effusion and penetration in steels* / B. Frisch, W.-R. Thiele // Wear. – 1984. – **95**. – P. 213–227.
13. *Powder Diffraction File 1974: Search manual alphabetical listing and search section of frequently encountered phases.* Inorganic. – Philadelphia: SMA, 1974.

Одержано 10.11.2011