

УДК 669.295:621.793:620.178.162.4

## ПОЛІПШЕННЯ АНТИФРИКЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ VT6

О. Г. ЛУК'ЯНЕНКО<sup>1</sup>, І. М. ПОГРЕЛЮК<sup>1</sup>, І. Л. ПОБОЛЬ<sup>2</sup>,  
В. С. ТРУШ<sup>1</sup>, С. М. ЛАВРИСЬ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> Фізико-технічний інститут НАН Білорусі, Мінськ

Вивчено вплив модифікування поверхні титанового сплаву VT6 елементами втілення (азот, кисень) на коефіцієнт тертя в парі з пластиною нержавкої сталі X18H10T за тертя ковзання без мастильного матеріалу з питомим навантаженням 1,0 МПа упродовж 600 с. Виявлено, що значення коефіцієнта тертя нітридного та оксидного покриттів з напиленням вуглецем стабільні, а оксинітридного становить ~0,18.

**Ключові слова:** титановий сплав, тертя, тертя без мастильного матеріалу, коефіцієнт тертя, хіміко-термічна обробка, іонне напилення.

Титанові сплави мають суттєві переваги проти сталі під час застосування у виробках аерокосмічної, хімічної, медичної та інших галузей. Зокрема, вони легші, корозійнотривкіші та володіють високою питомою міцністю. Крім того, м'якші за сталь, мають гексагональну щільноупаковану структуру (ГЦУ) і через високу хімічну активність завжди покриті дуже тонким оксидним шаром. Та, на жаль, як правило, не придатні для трибологічного використання внаслідок низької твердості і схильності до адгезії в умовах тертя (схоплювання, мікрозварювання) [1]. Тому деталі з необроблених сплавів швидко схоплюються в трибологічних парах. Щоб усунути цей недолік, на них різними методами наносять покриття [2]. Сьогодні дослідники зосереджують увагу на дворівневій або гібридній інженерії поверхні титанових сплавів, що передбачає послідовне застосування двох або більше технологій обробки поверхні для отримання композиту з комбінованими властивостями, які не вдається досягнути будь-якою окремою технологією модифікування поверхні металу [3]. Дворівнева інженерія поверхні може використовувати два різних процеси [4, 5]. Оксидуванням та азотуванням титанових сплавів суттєво зменшують коефіцієнт тертя в парах тертя [6, 7], а напилення аморфним вуглецем підсилює цей ефект [7].

Мета цього дослідження – поліпшити антифрикційні характеристики титанового сплаву VT6 комбінованими зносотривкими покриттями.

**Матеріал та методики.** Використовували зразки ( $\alpha+\beta$ )-титанового сплаву VT6 (ГОСТ 19807-74) системи Ti-6Al-4V, який містить такі легувальні елементи (mass.%) 5,3...6,8 Al; 3,5...5,0 V і домішки (не більше): 0,10 C; 0,30 Fe; 0,15 Si; 0,20 O; 0,05 N; 0,015 H. Поверхневий шар зразків модифікували різними хіміко-термічними обробками (ХТО):

– оксидуванням: нагрів до 750°C у вакуумі  $P = 0,6$  mPa, витримка 5 h у вакуумі 0,1 Pa, охолодження до 350°C і напускання атмосферного повітря, після чого охолодження до кімнатної температури; отримали покритв оксиду TiO<sub>2</sub> (рис. 1а);

Рис. 1. Фазовий склад поверхні зразків сплаву ВТ6 після:  
*a* – оксидування; *b* – азотування;  
*c* – оксинітрування.

Fig. 1. The phase composition of BT6 titanium alloy samples surface after: *a* – oxidation;  
*b* – nitriding; *c* – oxynitriding.

– азотуванням: нагрів до 850°C у вакуумі  $P = 0,6$  мПа, напускання очищеного технічного азоту до  $P = 10^5$  Па, витримка 3 h, охолодження в азоті до 250°C, вакуумування і охолодження до кімнатної температури; у результаті сформували покрив нітриду, склад якого, наближений до стехіометричного ( $\sim\text{TiN}_{0,83}$ ) (рис. 1*b*);

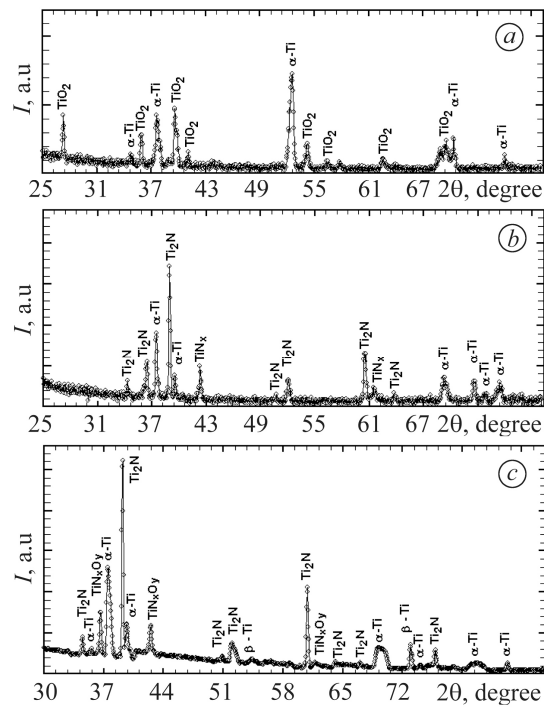
– оксинітруванням: нагрів до 650°C у вакуумі  $P = 0,6$  мПа, напускання азотокисневої суміші (80%  $\text{N}_2$  + 20%  $\text{O}_2$ ) до тиску  $P = 0,01$  Па, нагрів до 850°C та витримка 3 h, припинення напускання суміші, вакуумування з витримкою 0,5 h й охолодження; у результаті отримали оксинітрид, склад якого наближений до еквіатомного ( $\sim\text{TiN}_{0,46}\text{O}_{0,54}$ ) (рис. 1*c*).

Іонне напилення вуглецю на модифікований за різних ХТО поверхневий шар зразків сплаву виконували в Науковому інженерному центрі “Плазмотег” Фізико-технічного інституту НАН Білорусі. Шорсткість поверхні визначали профілометром моделі 17062, а її зміцнення, вимірюючи мікротвердість приладом ПМТ-3М за навантаження на індентор 0,49 N.

Трибологічні характеристики пари “торець циліндра–пластина” вивчали на лінійному трибометрі в умовах зворотно-поступального переміщення [8]. Реалізували тертя за лінійного контакту зразків за схемою “торець нерухомого циліндра (тіло)–осцилювальна пластина (контртіло)”. Як тіло досліджували азотований, оксидований та оксинітрований титановий сплав ВТ6, а також ці ж покриття з іонно напиленим на них вуглецем. Контртілом була пластина з нержавкої сталі Х18Н10Т. Фрикційну поведінку сплаву з покриттями вивчали за умов тертя без мастильного матеріалу (сухе тертя), розмаху переміщення 10 mm та питомого навантаження 1 МПа. Результати випробувань обробляли методами математичної статистики.

Фазовий склад поверхневих шарів металу визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 у монохроматичному  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні з фокусуванням трубки за схемою Бреґга–Брентано. Напруга на аноді рентгенівської трубки 30 kV за струму 20 mA. Сканували з кроком  $0,05^\circ$ . Використовували пакети програмного забезпечення Sietronix, Powder Cell 2.4 і FullProf, за якими здійснювали Фур’є-обробку дифрактограм, визначали місця дифракційних максимумів відбиття і періоди ґраток ідентифікованих за даними картотеки JCPDS-ASTM фаз.

Стан поверхні після дифузійного насичення та фретингу досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа EVO-40XVP, а хімічний склад поверхневого шару – використовуючи систему мікроаналізу INCA Energy 350.



**Результати та їх обговорення.** Фрикційну поведінку сплаву оцінювали у парі з нержавкою сталлю X18H10T (шорсткість поверхні  $R_a = 0,067 \pm 0,005 \mu\text{m}$ , твердість  $194,6 \pm 3,3 \text{ HV}_{0,49}$ ) під час сухого тертя. Для цього сформували покриття (рис. 1): оксиду ( $\sim\text{TiO}_2$ ), нітриду зі складом, наближеним до стехіометричного ( $\sim\text{TiN}_{0,83}$ ), та оксинітриду зі складом, наближеним до еквіатомного ( $\sim\text{TiN}_{0,46}\text{O}_{0,54}$ ). Досліджували також зразки з цими ж покриттями, але додатково іонно напilenі вуглецем. Поверхня азотованих зразків сплаву достатньо розвинена й шорстка (табл. 1 і рис. 2a), подальше іонне напilenня посилює її рельєфність, збільшуючи шорсткість (рис. 2b).

**Таблиця 1. Параметри шорсткості та мікротвердість титанового сплаву BT6 після ХТО та подальшого іонного напilenня вуглецем**

Режим ХТО	Після ХТО		ХТО + напilenня вуглецем	
	$R_a, \mu\text{m}$	$H_{0,49}, \text{GPa}$	$R_a, \mu\text{m}$	$H_{0,49}, \text{GPa}$
Азотування	$0,255 \pm 0,008$	$9,87 \pm 0,81$	$0,282 \pm 0,003$	$9,32 \pm 0,93$
Оксидування	$0,259 \pm 0,008$	$7,53 \pm 0,41$	$0,306 \pm 0,013$	$6,54 \pm 0,59$
Оксинітрування	$0,268 \pm 0,010$	$5,45 \pm 0,35$	$0,531 \pm 0,009$	$6,94 \pm 0,60$

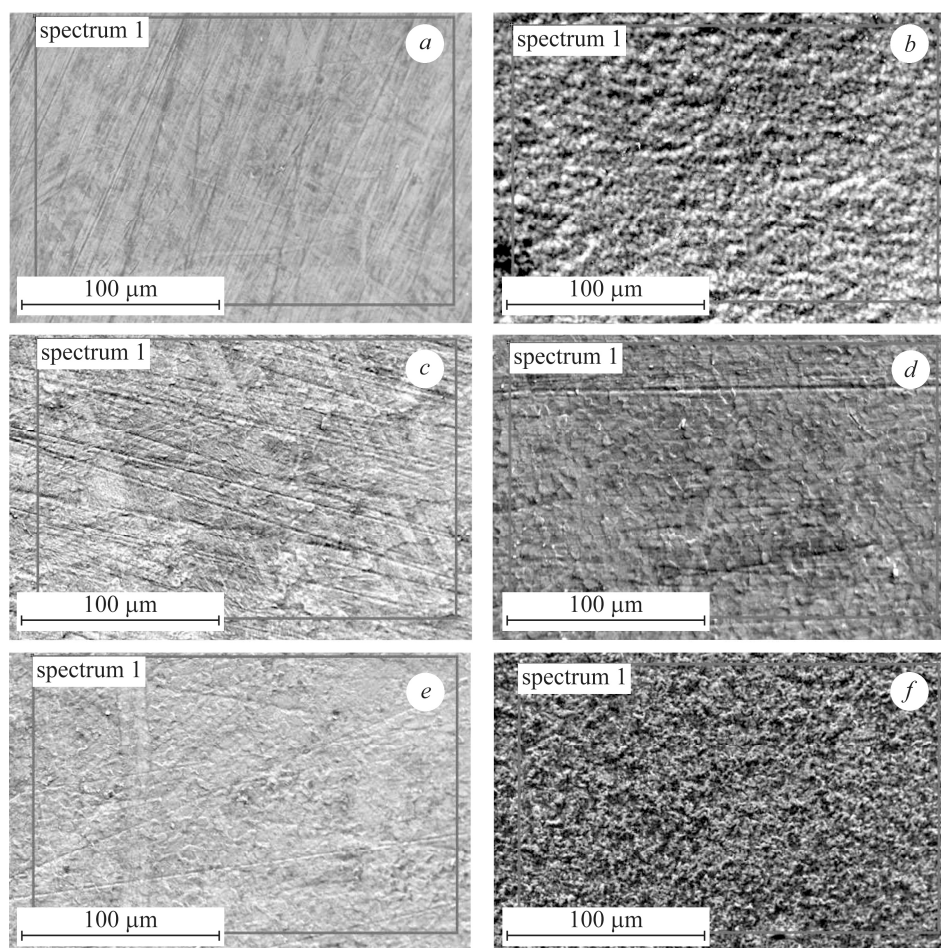


Рис. 2. Стан поверхні зразків сплаву BT6 з покриттями: *a* – TiN; *b* – TiN+C; *c* – TiO; *d* – TiO+C; *e* – TiNO; *f* – TiNO+C.

Fig. 2. Surface of BT6 alloy samples with cover rings: *a* – TiN; *b* – TiN+C; *c* – TiO; *d* – TiO+C; *e* – TiNO; *f* – TiNO+C.

Поверхня окисдованих зразків успадкує структуру поверхневого шару з чіткими зернами (рис. 2с). Після іонного напilenня вуглецем шорсткість поверхні погіршується, межі зерен розмиваються (табл. 1 і рис. 2d). Оксиніровані зразки вкриті суцільним шаром оксинітриду (рис. 2e), який після іонного напilenня вуглецем має вигляд зеренної структури з розмитими межами (рис. 2f). Слід зауважити, що найвідчутніше шорсткість погіршується після напilenня вуглецю на оксинітридний покрив (табл. 1).

Елементний склад поверхневого шару зразків наведено у табл. 2 та 3. Слід відмітити, що кількість елементів-складників нержавкої сталі (Fe, Cr, Ni) на поверхні зразків така ж, як і домішок у сплаві ВТ6.

**Таблиця 2. Елементний склад поверхневого шару зразків сплаву ВТ6 після різних ХТО**

Елемент	Азотування (TiN)		Оксидування (TiO)		Оксинітрування (TiNO)	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
C K	1,37	4,51	2,61	7,47	1,57	5,18
N K	9,50	20,43	0,00	0,00	6,98	15,00
O K	4,36	9,47	14,24	30,57	7,53	16,35
Al K	4,58	5,93	4,47	5,69	4,68	6,02
Ti K	76,24	56,8	75,27	53,99	75,77	54,94
V K	3,82	2,62	3,02	2,04	3,07	2,09
Cr K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe K	0,18	0,11	0,29	0,18	0,23	0,14
Ni K	0,17	0,1	0,10	0,06	0,16	0,10

**Таблиця 3. Елементний склад поверхневого шару зразків сплаву ВТ6 після різних ХТО та іонного напilenня вуглецем**

Елемент	TiN + C		TiO + C		TiNO + C	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
C K	9,02	25,40	4,83	11,42	8,45	18,92
N K	2,53	6,11	0,00	0,00	8,11	15,56
O K	2,41	5,09	26,03	46,15	16,06	26,97
Al K	3,35	4,20	3,45	3,62	0,27	0,27
Ti K	77,99	56,1	63,48	37,59	66,06	37,76
V K	4,52	3,00	1,79	1,00	0,32	0,17
Cr K	0,08	0,05	0,17	0,09	0,10	0,05
Fe K	0,10	0,06	0,25	0,13	0,62	0,30
Ni K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Зрозуміло, що різний стан поверхні вплине на параметри тертя ковзання без мастильного матеріалу. Виявили, що внаслідок сухого тертя ковзання зразків сплаву ВТ6 з нітридним покривом по пластині зі сталі X18H10T коефіцієнт тертя, починаючи зі значення 0,15, через 100 с збільшується, а через 600 с досягає значення 0,55 (рис. 3a). Це викликано тим, що після притирання починається абразивне зношування контртіла – сталеві пластини через високу шорсткість й твердість нітридного покриву (табл. 2, рис. 4).

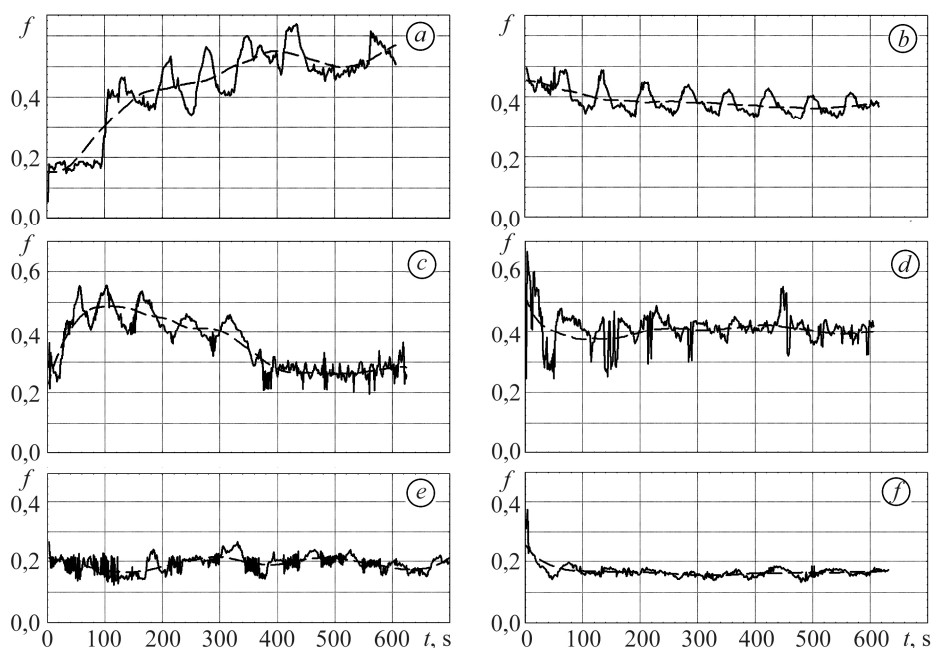
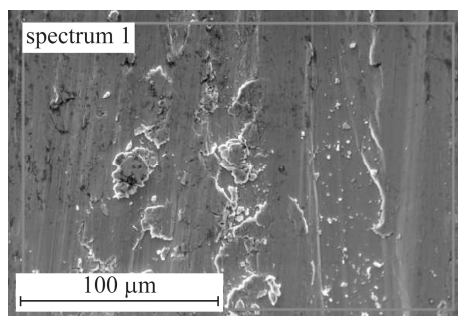


Рис. 3. Зміна коефіцієнта тертя  $f$  у часі під час сухого тертя ковзання зразків сплаву ВТ6 з покритвом по пластині зі сталі X18H10T за питомого навантаження 1,0 МПа:

$a$  – TiN;  $b$  – TiN+C;  $c$  – TiO;  $d$  – TiO+C;  $e$  – TiNO;  $f$  – TiNO+C.

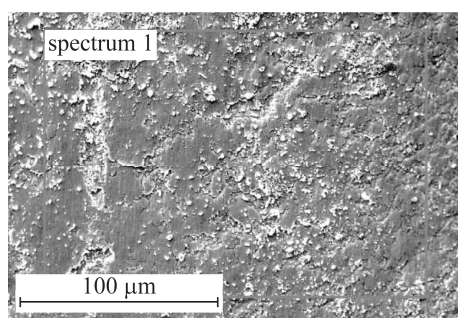
Fig. 3. Change in the friction coefficient  $f$  in time at the dry sliding friction of BT6 alloy with coating along the X18H10T plate at a specific load 1.0 MPa:

$a$  – TiN;  $b$  – TiN+C;  $c$  – TiO;  $d$  – TiO+C;  $e$  – TiNO;  $f$  – TiNO+C.



Елемент	wt.%	at.%
C K	1,07	3,52
N K	3,81	8,2
O K	4,54	11,24
Al K	4,34	6,37
Ti K	68,65	57,84
V K	3,87	3,01
Cr K	2,61	1,98
Fe K	10,07	7,14

$a$



Елемент	wt.%	at.%
C K	3,55	8,89
N K	4,64	9,97
O K	21,15	39,79
Al K	0,47	0,52
Ti K	30,75	19,32
V K	0,57	0,34
Cr K	7,44	4,31
Fe K	28,59	15,41
Ni K	2,84	1,45

$b$

Рис. 4. Поверхня зразків з покритвами TiN ( $a$ ) та TiN+C ( $b$ ) та елементний склад після тертя в парі з нержавіючою сталлю.

Fig. 4. The state of the samples surface coated by TiN ( $a$ ) and TiN+C ( $b$ ) and the elementary composition after friction in the pair with stainless steel.

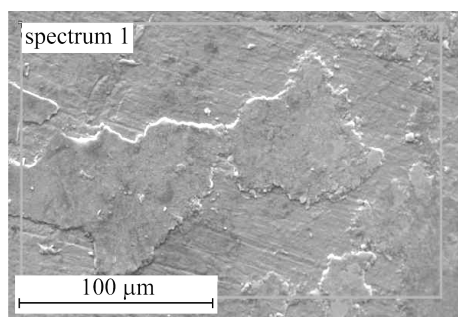
Напилення вуглецю на нітрид дещо змінює характер тертя, зокрема, коефіцієнт тертя ковзання, починаючи зі значення 0,45, поступово за 600 с зменшується до 0,38 (рис. 3*b*). На поверхні зразків з покриттями (рис. 4*a, c*) виявили елементи Cr, Fe, Ni нержавкої сталі (рис. 4*b, d*). Поведінка оксидного покриття на сплаві ВТ6 інша. Коефіцієнт тертя стартує зі 0,22 і впродовж 100 с досягає значення 0,48 (рис. 2*c*), впродовж наступних 300 с монотонно зменшується і на 400 с становить 0,28, залишаючись на цьому значенні до 600 с випробувань. На поверхні зразків після тертя спостерігаються острівці (рис. 5*a*), які містять елементи (Cr, Fe, Ni) нержавкої сталі (рис. 5*b*). Після іонного напилення вуглецю фрикційна поведінка оксидного покриття дещо змінюється, оскільки коефіцієнт тертя стартує зі значення 0,52 і впродовж перших 100 с монотонно зменшується до 0,4, залишаючись на цьому значенні до 600 с випробувань (рис. 3*d*). У результаті абразивного зношування на поверхні покриттів зафіксували елементи (Cr, Fe, Ni) нержавкої сталі.

Зовнішній вигляд і поведінка під час сухого тертя ковзання оксинітридного покриття відрізняється від покриттів. Зокрема, впродовж 700 с коефіцієнт змінюється в межах 0,18...0,22 (рис. 3*e*). Це можна пояснити тим, що твердість цього покриття найменша проти інших і тому процес припрацювання під час тертя відбувається швидше (рис. 5*c*). Після напилення вуглецю коефіцієнт тертя, починаючи зі значення 0,24, в перші 50 с монотонно знижується до ~0,18 і залишається на цьому рівні до кінця випробувань (див. рис. 3*f*). Це можна пояснити присутністю вуглецю у западинах рельєфу, який після деформування або руйнування мікрорівнин (рис. 5*d*) починає працювати як тверде мастило. Тертя відбувається за абразивним механізмом, про що свідчать складники (Cr, Fe, Ni) нержавкої сталі на тертьовій поверхні покриття.

Слід зауважити, що зі збільшенням твердості поверхні зразків у результаті ХТО та подальшого іонного напилення вуглецю змінюються триботехнічні характеристики досліджуваних трибопар: що більша твердість матеріалу покриття, то менше воно зношується. Тому сформовані тверді мікрорівнини менше піддаються зносу, через що посилюється абразивне пошкодження матеріалу контртіла (сталі X18H10T), а отже, збільшує коефіцієнт тертя та змінюється період припрацювання трибопари до моменту, поки западини між мікрорівнінями не заповняться продуктами зношування.

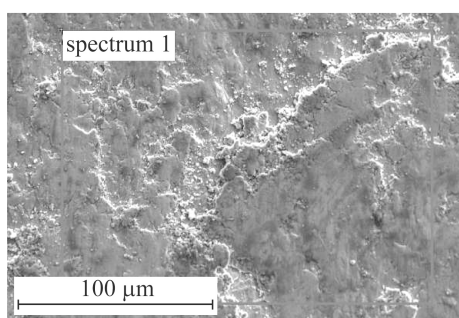
Виявили, що за всіх варіантів покриття зношування відбувається за абразивним механізмом (рис. 4*a, b* і 5) – м'якшої нержавкої сталі внаслідок тертя об тверді мікрорівнини покриття. Це підтверджує елементний аналіз тертьових поверхонь покриттів (рис. 4*b, d* і 5), де зафіксували елементи нержавкої сталі (Fe, Cr, Ni), кількість, яких у вихідному стані відповідала вмісту домішок у сплаві (табл. 2; 3).

Таким чином, іонне напилення вуглецю на нітридний, оксидний та оксинітридний покриття титану змінює його поведінку під час тертя ковзання без мастильного матеріалу по пластині з нержавкої сталі X18H10T, зокрема, стабілізує значення коефіцієнта тертя. Це пов'язано з тим, що вуглець разом із продуктами зношування відіграють роль твердого мастильного матеріалу, стабілізуючи значення коефіцієнта тертя у досліджуваних трибопарах. Іонне напилення вуглецю на нітридний та оксидний покриття нівелює різницю між ними у вихідному стані й забезпечує значення коефіцієнта тертя ковзання без змащування по сталевій пластині на рівні 0,38...0,4. Найнижче значення забезпечує оксинітридний покриття (0,18...0,22), а після іонного напилення вуглецю на поверхню оксинітридного покриття коефіцієнт тертя стабілізується на рівні ~0,18.



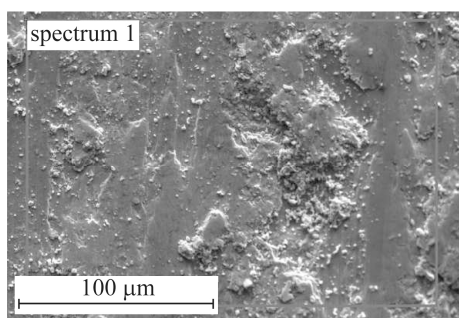
Елемент	wt.%	at.%
C K	4,98	11,88
N K	0,00	0,00
O K	30,24	54,17
Si K	0,46	0,47
Ti K	1,76	1,05
V K	0,05	0,03
Cr K	11,56	6,37
Mn K	0,85	0,44
Fe K	45,15	23,17

*a*



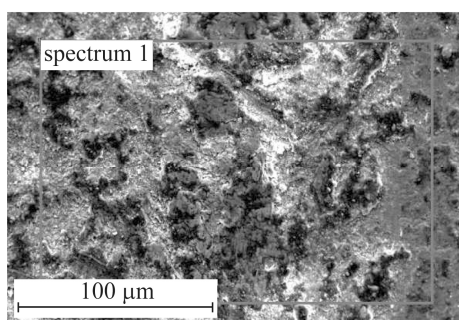
Елемент	wt.%	at.%
C K	5,79	15,55
N K	0,00	0,00
O K	18,61	37,51
Al K	1,17	1,40
Ti K	22,95	15,45
V K	1,15	0,73
Cr K	9,59	5,95
Fe K	36,97	21,35

*b*



Елемент	wt.%	at.%
C K	6,77	17,42
N K	1,56	3,45
O K	19,10	36,89
Al K	0,48	0,55
Si K	0,30	0,33
Ti K	14,49	9,34
V K	0,72	0,44
Cr K	9,81	5,83
Mn K	0,72	0,41
Fe K	41,45	22,93

*c*



Елемент	wt.%	at.%
C K	9,52	18,43
N K	12,05	20,01
O K	27,13	39,45
Si K	0,33	0,28
Ti K	6,05	2,94
V K	0,12	0,05
Cr K	8,24	3,69
Mn K	0,63	0,27
Fe K	32,48	13,53

*d*

Рис. 5. Поверхня зразків з покриттями TiO (*a*), TiO+C (*b*), TiNO (*c*) та TiNO+C (*d*) та елементний склад після тертя в парі з нержавіючою сталлю.

Fig. 5. The state of the samples surface coated by TiO (*a*), TiO+C (*b*), TiNO (*c*) and TiNO+C (*d*) and elementary composition after friction in the pair with stainless steel.

## ВИСНОВКИ

Використовуючи нітридний, оксидний та оксинітридний покриття на титановому сплаві VT6, можна позбутись локального з'єднання (схоплювання) з контртілом під час тертя ковзання без мастильного матеріалу. Іонне напилення вуглецю на ці покриття змінює поведінку титану під час тертя ковзання без мастильного матеріалу по пластині з нержавкої сталі X18H10T, зокрема, стабілізує коефіцієнт тертя нітридного та оксидного покриттів на рівні 0,38...0,4, а оксинітридного – на рівні ~0,18, у той час як без напилення вуглецю на поверхню оксинітриду він становить 0,18...0,26.

*РЕЗЮМЕ.* Проанализировано влияние модифицирования поверхности титанового сплава VT6 элементами внедрения (азот, кислород) на коэффициент трения в паре с пластиной из нержавеющей стали X18H10T при скольжении без смазочного материала с удельной нагрузкой 1,0 МПа в течение 600 с. Выявлено, что значения коэффициента трения нитридного и оксидного покрытий с ионным напылением углерода более стабильны, а оксинитрида с осажденным углеродом составляет ~0,18.

*SUMMARY.* The modification effect of the VT6 titanium alloy surface by the interstitial elements (nitrogen, oxygen) on the friction coefficient in the pair with the X18H10T stainless steel plate during sliding without lubricant at a specific load 1.0 MPa during 600 s has been analyzed. It was found that the values of friction coefficient of nitride and oxide coatings with ion sputtering by carbon are more stable, and for oxinitride with sputtered carbon is ~0.18.

*Публікація містить результати випробувань, виконаних за грантової підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень за конкурсним проектом Ф73/22194.*

1. *Budinski K. G.* Tribological properties of titanium alloys // *Wear.* – 1991. – **151.** – P. 203–217.
2. *Bansal D. G., Eryilmaz O. L., and Blau P. J.* Surface engineering to improve the durability and lubricity of Ti–6Al–4V alloy // *Wear.* – 2011. – **271.** – P. 2006–2015.
3. *Bell T., Dong H., and Sun Y.* Realizing the potential of duplex surface engineering // *Tribology Int.* – 1998. – **31,** № 1–3. – P. 127–137.
4. *Bansal D. G., Kirkham M., and Blau P. J.* Effects of combined diffusion treatments and cold working on the sliding friction and wear behavior of Ti–6Al–4V // *Wear.* – 2013. – **302.** – P. 837–844.
5. *Diffusive thermal treatments combined with PVD coatings for tribological protection of titanium alloys / E. Marin, R. Offoiaich, M. Regis, S. Fusi, A. Lanzutti, and L. Fedrizzi // Mat. and Design.* – 2016. – **89.** – P. 314–322.
6. *Pohrelyuk I. M., Fedirko V. M., and Dovhunyuk V. M.* Influence of nitriding and oxidation on the wear of titanium alloys // *Mat. Sci.* – 2000. – **36,** № 3. – P. 466–471. DOI: 10.1007/BF02769614
7. *Łepicka M. and Grądzka-Dahlke M.* Surface modification of Ti–6Al–4V titanium alloy for biomedical applications and its effect on tribological performance – a review // *Rev. Adv. Mat. Sci.* – 2016. – **46.** – P. 86–103.
8. *Effect of hydrogen heat treatment on antifriction properties of nitrided VT6 titanium-based alloy / I. N. Pohrelyuk, S. V. Skvortsova, V. N. Fedirko, A. G. Lukyanenko, V. S. Spektor, and O. V. Tkachuk // J. of Friction and Wear.* – 2016. – **37,** № 3. – P. 274–281.

*Одержано 07.12.2017*