УДК 621.78:669.295

ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ СПЛАВУ Ti-6Al-4V НА ЙОГО КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНЕ РУЙНУВАННЯ

О. Калахан, д. т. н., Г. Веселівська, к. т. н., Х. Задорожна*, аспірант,*
Ю. Дзьоба, гол. інженер, О. Лакіш, аспірант*
Львівський національний аграрний університет
**Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України*

Постановка проблеми. Одна з важливих експлуатаційних характеристик високоміцних титанових сплавів – опір втомі за робочих температур. Проте вироби з титанових сплавів особливо чутливі до концентраторів напружень, якими є поверхневі дефекти (вибоїни, мікронадрізи, подряпини тощо), тому природно допустити, що за допомогою модифікування поверхні можна підвищити їх робочі характеристики. Розв'язання проблеми фретингу титанових сплавів та покращання зносостійкості сплавів на основі титану можливе за допомогою високошвидкісної термічної обробки, нанесення спеціальних покриттів, хіміко-термічної обробки, плазмового напилення, іонної імплантації тощо. З-поміж цих методів особливе місце займають іонно-плазмові технології [1; 2], зокрема іонна імплантація [3; 4].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для розв'язання проблеми фретингу титанових сплавів як зарубіжні, так і вітчизняні науковці рекомендують застосовувати вакуумні іонно-плазмові покриття, що складаються з нітриду [5–7]. Ці покриття мають високу зносотривкість, низьку адгезійну та хімічну активність. Такий комплекс властивостей покриттів здатний знизити інтенсивність схоплювання, зменшити швидкість нагромадження втомних ушкоджень у поверхневих об'ємах металу, а також запобігти руйнуванню чи зменшенню інтенсивності корозійної пошкоджуваності. Покриття з нітридів титану (TiN), які широко використовуються для підвищення стійкості різального інструменту та оснащення, володіють високою твердістю (20...25 ГПа), зносостійкістю, термостабільністю, однак не застосовуються як зносостійкі у вузлах тертя деталей машин та механізмів через високий рівень зношування контртіла [8].

Постановка завдання. Для визначення впливу модифікування іонною імплантацією азоту та іонно-плазмовим покриттям з нітридів титану поверхневих шарів сплаву на їх корозійно-механічне руйнування за умов абразивного зношування та фретинг-втоми, як на повітрі, так і в корозійному середовищі, необхідно оцінити їх вплив на структурно-фазовий стан поверхневих шарів титанового сплаву Ti-6Al-4V та з'ясувати особливості їх руйнування за умов абразивного зношування та фретинг-втомних випробувань у середовищі 3%-го розчину NaCl.

Виклад основного матеріалу. Дослідження проводили на зразках із титанового (α+β)-сплаву Ti-6Al-4V після поверхневого модифікування.

Модифікацію поверхневих шарів здійснено на спеціалізованій установці „МАРІЯ” (на основі ЭЛУ – 9Б), яка дозволяла інтегрувати процеси іонної імплантації та осадження покриття нітридів титану. Зразки опромінювали іонами азоту високої енергії (30 кеВ) дозою $2 \cdot 10^{17}$ іон/см^2 з наступним відпалом у вакуумі за температури 530 °С впродовж 2 год. Покриття з нітриду титану наносили на попередньо імплантовані азотом зразки у два етапи. На І етапі очищували та активували поверхню підкладки бомбардуванням іонами титану. На ІІ етапі – осаджували покриття, яке одержували розпиленням катодів з титану високої чистоти в середовищі очищеного азоту за тиску 0,7 Па. Після нанесення покриття зразки охолоджували у вакуумі до 150 °С впродовж 25 хв.

Металографічні дослідження проводили на сканівному електронному мікроскопі ZEISS EVO 40XVP із системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy.

Корозійну зносостійкість поверхнево-модифікованого сплаву визначали на установці, що працює за принципом торцевого тертя (рис. 1) у середовищі 3%-го розчину NaCl.

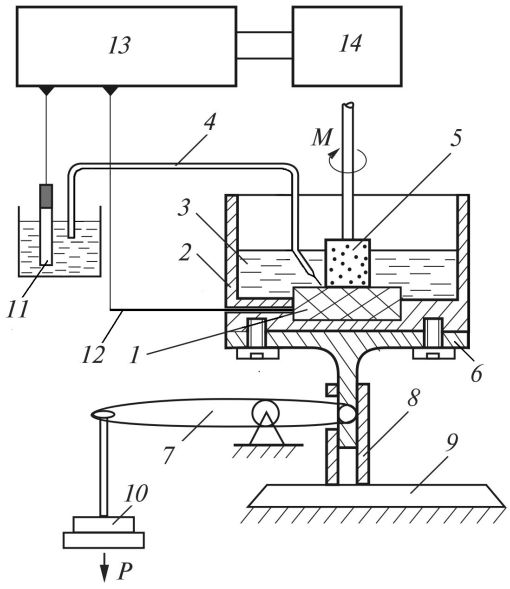


Рис. 1. Схема установки для корозійно-електрохімічних досліджень при абразивному зношуванні: 1 – зразок; 2 – робоча камера; 3 – корозійне середовище; 4 – електролітичний капіляр; 5 – абразив; 6 – рухомий столик; 7 – важіль; 8 – напрямна; 9 – основа; 10 – вантаж; 11 – електрод порівняння (стандартний); 12 – контактний пристрій; 13 – блок високоомного вольтметра потенціостату; 14 – самописець.

Умови випробувань такі: швидкість обертання контртіла – 76,8 об./хв; тривалість випробувань – 1 год. Усі дослідження проведено за фіксованого навантаження P = 4,9 Н. Робочий абразив – електрокорундовий циліндричний стрижень d = 10 мм із розміром зерна 25 мкм середньом’якої твердості на керамічній зв’язці типу 7К15. Опір зношуванню оцінювали порівняльним аналізом масових втрат ΔG, визначених гравіметричним методом із точністю ±0,0002 г. Вимірювання загального електродного потенціалу металів під час корозійно-

абразивного зношування здійснювали компенсаційним методом із точністю ±1,5 мВ.

Довговічність сплаву за умов фретинг-втоми та корозійної фретинг-втоми оцінювали за часом до повного руйнування призматичних зразків завбільшки 110 × 11 × 5 мм консольним згином (рис. 2).

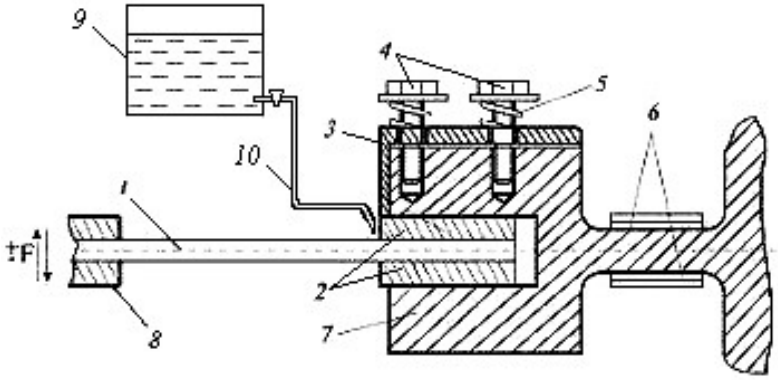
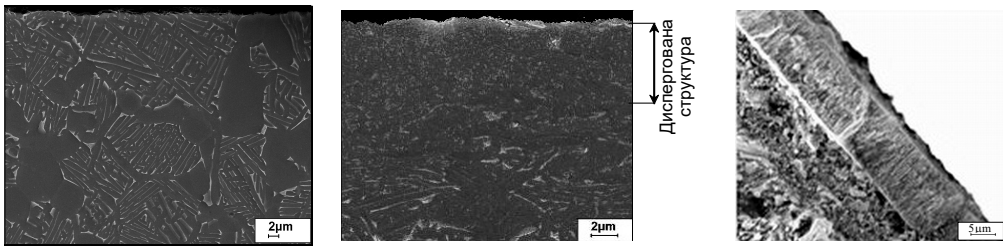


Рис. 2. Схема пристрою для випробувань зразків на фретинг-втому:
1 – зразок; 2 – пластинки-накладки; 3 – Г-подібний затискач; 4 – затяжні гвинти;
5 – пружина; 6 – чотириплечий міст тензорезисторів; 7 – нерухомий захват;
8 – рухомий захват; 9 – ємність з корозійним середовищем; 10 – капіляр.

База випробувань $1 \cdot 10^7$ циклів, амплітуда напружень σ_a = 80...200 МПа, частота навантаження f = 14…20 Гц. Середній контактний тиск у зоні фретингу q = 25...70 МПа залежно від напружень. Відтворення фретингу при втомних випробуваннях здійснювали на зразках, які утворювали пару фретингу при контакті двох плоских поверхонь упродовж усього випробування. Для створення однакової лінії фретинг-контакту досліджуваної пари зразків торці зразків-накладок шліфували одним пакетом. Корозійну фретинг-втому вивчали в 3%-му розчині NaCl.

Структура сплаву Ti-6Al-4V за формою часток α-фази характерна для пластично-деформованого та термічно оброблених сплавів. Мікроструктура дрібнозерниста рівновісного типу з розміром часток α-фази ~ 8...14 мкм (рис. 3, *а*).

У результаті металографічних досліджень виявлено, що внаслідок імплантації відбулося диспергування приповерхневої структури, що є наслідком утворення та еволюції радіаційних дефектів, без зміни шорсткості вихідної поверхні (R_a = 0,027 ± 0,003 мкм) (рис. 3, *б*). Унаслідок післяімплантаційного відпалу в шарі товщиною до 125 нм утворюється дрібнодисперсна зміцнювальна фаза з нітридів титану розміром 20...60 нм.



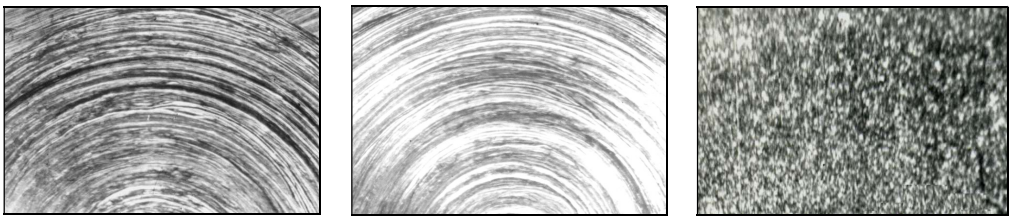
а) *б*) *в*)

Рис. 3. Мікроструктура сплаву Ti-6Al-4V у вихідному стані (*а*) та після поверхневого модифікування іонною імплантацією азоту (*б*) та осадження нітридного покриття (*в*).

Після нанесення іонно-плазмового покриття на попередньо іонно-імплантований азотом сплав утворюється добре зчеплена з матрицею нітридна плівка (рис. 3, *в*) товщиною ~ 10 мкм. Покриття містить на поверхні незначну кількість краплинної фази титану, який при напиленні не прореагував із азотом.

Іонна імплантація азоту, проведена перед нанесенням покриття, активує поверхню, а дрібнодисперсні включення з нітриду титану в поверхневих шарах сплаву взаємодіють з осадженим покриттям з нітриду титану, що значно збільшує адгезію покриття до підкладки. Крім того, за суміщеної обробки створюється плавний перехід фізико-хімічного стану покриття в матрицю і зникає межа розділу покриття–поверхня, що забезпечує адгезійну міцність та унеможливлює виникнення залишкових напружень розтягу, що повинно різко змінити експлуатаційні властивості виробів.

Відмінності абразивного зношування вихідної та модифікованих поверхонь встановлювали порівняльним макроскопічним аналізом зразків після випробувань (рис. 4).



а) *б*) *в*)

Рис. 4. Пошкодження поверхонь внаслідок абразивного зношування, ×16:
а – вихідна; *б* – іонно імплантована азотом; *в* – покриття з нітридів титану.

Особливістю зношування матеріалів абразивом є зрізання ним поверхні сплавів. Дія частинок, які зв'язані між собою (корундовий круг), поєднує мікрорізання в'язкого, крихкого характеру та пластичне деформування поверхні (рис. 4, *а*). Іонне проникнення азоту усуває характерні особливості зношування сплаву, що полягають у схоплюванні, утворенні задирів та проорюванні поверхні. Треки зношування в опромінених зразках виглядають запрасованими та заполірованими, про що свідчить їх рівна окрайка (рис. 4, *б*). Основними причинами підвищення тривкості до зношування сплаву після іонної імплантації азоту є створення в поверхневих шарах радіаційних дефектів та утворення домішок проникнення. На модифікованій поверхні, утвореній нітридом титану, твердість якого більша, ніж електрокорунду, не залишається помітних слідів тертя (рис. 4, *в*). Тут руйнування відбувається внаслідок стирання твердих структурних елементів або їх викришування під час зношування абразивними частинками.

У процесі корозійно-абразивного тертя фіксували характер зміни електродного потенціалу поверхні в 3%-му розчині NaCl. Зміна електродного потенціалу інтегрально відображає сутність електрохімічних процесів на межі поділу металу, що зношується, та середовища (рис. 5).

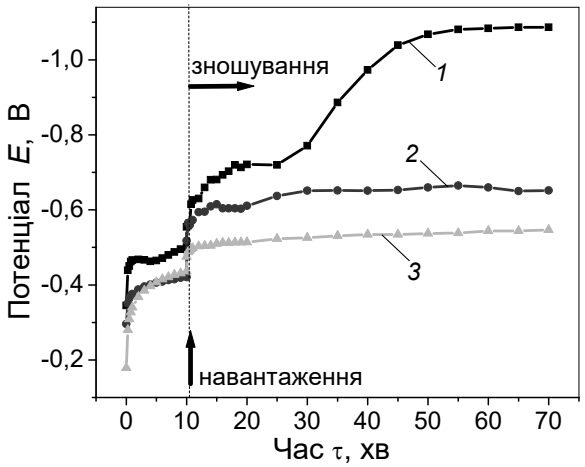


Рис. 5. Характер зміни електродного потенціалу під час корозійно-абразивного зношування сплаву Ti-6Al-4V: 1 – вихідна поверхня; 2 – імплантована азотом; 3 – покрита TiN.

Виявлено зміщення електродного потенціалу *E* в негативну область значень у початковий момент тертя з подальшою стабілізацією його значень, у процесі зношування, в області від'ємніших його значень. Це повинно б інтенсифікувати руйнування поверхні за рахунок електрохімічних процесів, проте інтенсивність зношування зразків як у вихідному стані, так і після модифікування у середовищі 3%-го розчину NaCl нижча порівняно з абразивним зношуванням на повітрі (рис. 6).

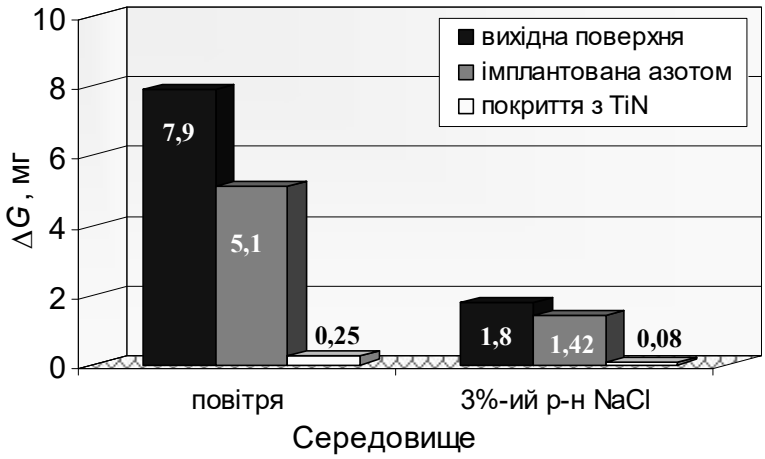


Рис. 6. Гістограма абразивного зношування сплавів у різних середовищах.

Досягнутий ефект збільшення зносотривкості поверхнево-модифікованих сплавів у 3%-му розчині NaCl (рис. 6) можна пояснити відведенням тепла та утворенням у зоні контакту оксидів титану, які зменшують ймовірність мікроприварювання поверхонь контакту під час тертя.

В умовах фретингу межа витривалості плоских зразків сплаву Ti-6Al-4V знижується на 60...70 % і становить 94 МПа, тобто $0{,}1\sigma_в$ (рис. 7). Коефіцієнт зниження міцності сплаву (відношення межі втоми до межі фретинг-втоми $\sigma_{-1}/\sigma_{-1фр}$) у парі з однотипним сплавом дуже високий і становить 3,1. Руйнування відбувається в зоні фретинг-контакту завширшки 0,5...2 мм, проковзування 5...11 мкм. Корозійне середовище (3 %-вий розчин NaCl) на 18 % знижує межу витривалості необробленого титанового сплаву, порівняно з повітрям, іонно-імплантованих зразків на 4 %, а з покривом із нітриду титану фретинг-ефект практично відсутній.

Порівняльна оцінка за корозійною фретинг-втомною довговічністю модифікованого за різними режимами сплаву Ti-6Al-4V показала, що найефективнішими є нітридні покриття, які майже у п’ять разів підвищують опір руйнуванню сплаву.

Висновки. Інтегрована технологія зміцнення поверхні титанових сплавів (іонна імплантація азоту та іонно-плазмове напилення нітридів титану) підсилює захисні властивості поверхневих шарів, зменшує абразивне та корозійно-абразивне спрацювання. Виявлено, що 3 %-вий розчин NaCl знижує інтенсивність зношування зразків із сплаву Ti-6Al-4V як у вихідному стані, так і після модифікування, порівняно з абразивним зношуванням на повітрі, що пояснюється відведенням тепла із зони тертя і утворенням у зоні контакту ультрадисперсних оксидів титану, які знижують ймовірність мікроприварювання контактних поверхонь під час тертя.

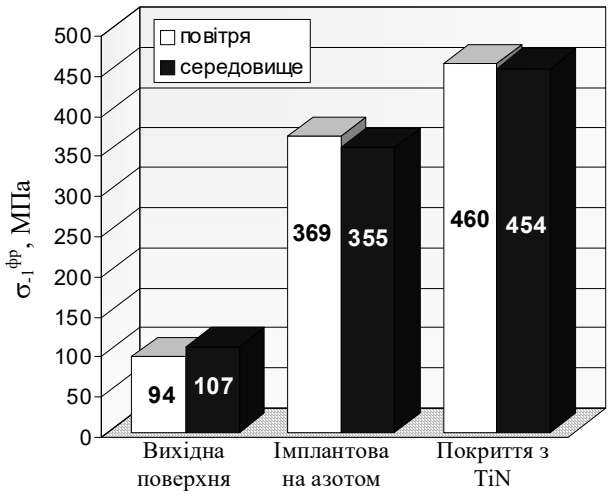


Рис. 7. Межі фретинг-втоми та корозійної фретинг-втоми сплаву Ti-6Al-4V після поверхневого модифікування.

Встановлено, що іонна імплантація азоту забезпечує підвищення границі фретинг-втоми сплаву Ti-6Al-4V приблизно в три рази, а з додатково нанесеним вакуумним іонно-плазмовим покриттям нітридів титану – майже в п’ять разів.

Бібліографічний список

1. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов / под ред. С. Г. Глазунова. Москва : Металлургия, 1980. 464 с.
2. Солонина О. П., Глазунов С. Г. Жаропрочные титановые сплавы. Москва : Металлургия, 1976. 447 с.
3. Костюк Г. И. Физико-технические основы нанесения покрытий, ионной имплантации и ионного легирования, лазерной обработки и упрочнения, комбинированных технологий. Харьков : АИНУ, 2002. Кн.1. 587 с.
4. Андреев А. А., Саблев С. П., Шулаев В. М., Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков : ННЦ ХФТИ, 2005. 236 с.
5. Мацевитый В. М. Покрытия для режущих инструментов. Харьков : Вища шк., 1987. 128 с.
6. Waterhouse R. B. Effect of material and surface condition on fretting fatigue. Fretting Fatigue. Proceedings of an International Conference on Fretting Fatigue, Sheffield, April 1993. United Kingdom : The University of Sheffield, 1993. P. 33.
7. Pokhmurskii V., Kalakhan O., Okhota H. Corrosion Electrochemical Behavior of Surface-Modified Titanium Alloys. *Materials Science*. 2005. 41, № 1. P. 1-6.
8. Береснев В. М., Толок В. Т., Грищенко В. И. Покрытия на основе тугоплавких соединений, осажденных из потоков металлической плазмы вакуумной дуги. *Физическая инженерия поверхности*. 2003. Т. 1, № 3-4. С. 237-258.

Калахан О., Веселівська Г., Задорожна Х., Дзьоба Ю., Лакіш О. Вплив модифікування поверхні сплаву Ti-6Al-4V на його корозійно-механічне руйнування

Стаття присвячена встановленню впливу модифікування поверхневих шарів титанового сплаву Ti-6Al-4V іонною імплантацією та іонно-плазмовим покриттям на їх корозійно-механічну поведінку в середовищі 3% NaCl. Показано, що 3 %-вий водний розчин NaCl підвищує зносостійкість сплавів як у вихідному стані, так і після модифікування поверхні. Встановлено, що іонна імплантація азоту забезпечує збільшення границі фретинг-втоми сплаву Ti-6Al-4V приблизно в три рази, а за допомогою додаткового вакуумного іонно-плазмового покриття нітриду титану – майже в п’ять разів.

Ключові слова*:* титановий сплав, іонна імплантація азоту, іонно-плазмове покриття, нітриди титану, абразивне зношування, фретинг-втома, 3 %-вий розчин NaCl.

Kalakhan O., Veselivska H., Zadorozhna Kh., Dzioba Yu., Lakish O. The influence of the surfaces modification of Ti-6Al-4V alloy on its corrosion-mechanical destruction

The paper is devoted to establishing the effect of modification by ion nitrogen implantation and ion-plasma coating of the Ti-6Al-4V titanium alloy surface layers on their corrosion-mechanical behavior in the media of 3 % NaCl. It has been shown that 3 % NaCl aqueous solution increases the wear resistant of the alloys on both initial state and after surface modification. It was established that ion implantation of nitrogen provides an increase in the fretting-fatigue limit of the Ti-6Al-4V alloy in ~ 3 times, and with an additional vacuum ion-plasma coating of titanium nitride – almost 5 times.

Key words: titanium alloy, ion implantation of nitrogen, ion-plasma coating, titanium nitride, wear resistant, fretting-fatigue, 3 % NaCl solution.

Калахан О., Веселивская Г., Задорожная Х., Дзьоба Ю., Лакиш О. Влияние модифицирования поверхности сплава Ti-6Al-4V на его коррозионно-механическое разрушение

Статья посвящена определению влияния модификации ионной имплантацией и ионно-плазменным покрытием поверхностных слоев титанового сплава Ti-6Al-4V на их коррозионно-механическое поведение в среде 3 % NaCl. Было показано, что 3 %-ный водный раствор NaCl повышает износостойкость сплавов как в начальном состоянии, так и после модификации поверхности. Установлено, что ионная имплантация азота обеспечивает увеличение предела фреттинг-усталости сплава Ti-6Al-4V примерно в три раза, а с помощью дополнительного вакуумного ионно-плазменного покрытия нитрида титана – почти в пять раз.

Ключевые слова: титановый сплав, ионная имплантация азота, ионно-плазменное покрытие, нитриды титана, абразивный износ, фреттинг-усталость, 3 %-ный раствор NaCl.