

Повышение износостойкости титанового сплава VT22 анодным электролитно-плазменным борированием

* С. А. Кусманов, И. В. Тамбовский, И. А. Кусманова, П. Н. Белкин

*Костромской государственной университет,
г. Кострома, 156005, Россия, *e-mail: sakusmanov@yandex.ru*

Поступила в редакцию 06.07.2020

После доработки 15.10.2020

Принята к публикации 15.10.2020

Изучены влияние режимов анодного борирования на структуру модифицированного слоя и трибологические характеристики обработанного титанового сплава. Структура слоя, его фазовый и элементный состав исследовались с помощью рентгеновского анализа и электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом. Шероховатость поверхности и распределение микротвердости измерялись стандартными методами. Трибологические характеристики борированного сплава изучались в условиях сухого трения с контртелом из подшипниковой стали. Установлено, что модифицированный слой содержит диоксид титана (рутил) и твердый раствор бора в титане с выделениями бета-фазы. Пятикратное повышение износостойкости сплава за счет повышения твердости и снижения шероховатости достигается борированием в растворе борной кислоты и хлорида аммония при температурах 850–900°C в течение 5 мин.

Ключевые слова: электролитно-плазменная обработка, борирование, титановый сплав VT22, микроструктура, шероховатость, микротвердость, коэффициент трения, износостойкость

УДК 544.558+66.088

DOI: 10.5281/zenodo.4456624

ВВЕДЕНИЕ

Низкая износостойкость титана связана с его налипанием на многие материалы, поэтому для улучшения его поверхностных свойств применяются защитные покрытия или химико-термическая обработка без проблем с адгезией слоя или его недостаточной толщиной. Газовое азотирование титана применяется в промышленности, но продолжительность этого процесса достигает 100 ч [1]. Высокотемпературное азотирование титановых сплавов, содержащих 6–16% молибдена, в проточном чистом азоте (1400°C) позволяет сократить обработку до 3 ч и получить тонкий слой нитрида титана δ -TiN с микротвердостью 1850–2200 HV [2]. Аналогичное азотирование сплавов Ti8Al1Mo1V, Ti6Al2Sn4Zr2Mo, Ti6Al4V и Ti10V2Fe3Al в течение 5 ч приводит к образованию поверхностного слоя золотистого, красного или белого цвета в зависимости от концентраций нитрида или диоксида титана [3]. В этом случае существенно (в 21 раз) увеличивается шероховатость поверхности. Для азотирования титана также используется тлеющий разряд в среде азота [4] или в смеси азота и водорода, что позволяет снизить коэффициент сухого трения технического титана (CP-Ti) по стали AISI 52100 [5]. В аномальном тлеющем разряде в смеси азота с аргоном можно повысить поверхностную твер-

дость сплава Ti5Al4V2Mo до 900 HV при толщине слоя 30–50 мкм [6]. Применяется и оксидирование титана при 900°C, при котором зона повышенной твердости (11–12 ГПа) достигает 30 мкм за 20 мин обработки.

Цементация CP-Ti в твердом карбюризаторе (древесный уголь с карбонатами бария, натрия и кальция) приводит к повышению его твердости до 2100 HV, но зона повышенной твердости очень тонкая [7]. Показана возможность электрохимического борирования CP-Ti в расплаве карбоната натрия (15%) и буры (85%) при плотностях тока (50–700) mA/cm², температурах 900–1200°C от 1 мин до 4 часов [8]. Кроме того, выполнено электрохимическое борирование сплава Ti6Al4V в растворе диметилформамида, содержащего ВВг₃ и тетрафтороборат натрия Na[BF₄] [9].

В последние годы появились исследования, касающиеся электролитно-плазменного диффузионного насыщения титановых сплавов элементами, образующими растворы внедрения. Эти методы имеют некоторые преимущества, связанные со спецификой нагревающей и насыщающей среды – парогазовой оболочки (ПГО) [10]. Малая толщина ПГО способствует высокой скорости нагрева детали, непрерывное движение парогазовой смеси обеспечивает постоянство ее состава, отключение напряжения позволяет закалять деталь в том же электро-

лите без повторного нагрева. Положительные результаты получены при анодном электролитно-плазменном азотировании технического титана в аммиачном электролите, где интенсивность изнашивания снижена примерно в 50 раз [11]. В том же электролите достигается уменьшение коэффициента трения двухфазного титанового сплава VT22 по закаленному стальному диску и интенсивности изнашивания сплава при испытаниях со смазкой «Литол» [12]. Предполагается, что заполнение пор смазкой обеспечивает хорошую прирабатываемость поверхности сплава. В условиях сухого трения воздействие контртела приводит к разрушению оксидного слоя, увеличению коэффициента трения и снижению износостойкости. Такой результат получен при электролитно-плазменной цементации сплава VT6 [13].

Электролитно-плазменное борирование (ЭПБ) обеспечивает самые высокие значения поверхностной твердости сталей, но данных по насыщению бором титановых сплавов очень мало. Показана возможность импульсной катодной бороцементации сплава Ti48Al2Cr2Nb с образованием наноразмерных кристаллов до 32 нм [14], но катодная обработка всегда приводит к росту шероховатости поверхности под действием электрических разрядов. Представляется перспективным изучить возможность анодного борирования, при котором шероховатость поверхности может быть снижена благодаря анодному растворению сплава. Поэтому цель настоящей работы – изыскание режимов анодного ЭПБ двухфазного титанового сплава для повышения его износостойкости. Решаемые задачи включают изучение структуры модифицированного слоя, его элементного и фазового состава, а также измерения микротвердости, шероховатости, коэффициента трения и массового износа в условиях сухого трения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовались цилиндрические образцы диаметром 10 и длиной 15 мм из высоколегированного титанового сплава VT22 (4–5,5% Mo, 4–5,5% V, 4,4–5,9% Al, 0,5–1,5% Fe, 0,5–2% Cr) после их зачистки наждачной бумагой и промывания ацетоном в ультразвуковой ванне. Здесь и далее указаны массовые проценты. Обработка выполнялась в цилиндрическом электролизере с симметричным продольным обтеканием образца электролитом, подаваемым через патрубок в дне электролизера. Вверху электролизера электролит переливался в поддон, откуда подавался насосом в теплообменник со скоростью 2,5 л/мин, контролируемой ротаметром РМФ-0,16 ЖУЗ с точностью 2,5%. Электролитом служил водный

раствор борной кислоты (3%) и хлорида аммония (15%), температура раствора измерялась термпарой, помещенной на дне камеры, и поддерживалась равной $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Образцы сплава подключались к положительному полюсу источника питания постоянного тока, а электролизер – к отрицательному. После подачи напряжения 220 В образцы погружались в электролит на глубину, равную их высоте. Напряжение и ток измерялись вольтметром DP6-DV и амперметром DP6-DA. Температура образцов измерялась термпарой МУ-К2 с мультиметром APPA109N (точность 3% в интервале температур 400–1000°C). Термопара помещалась в отверстие образца на расстоянии 2 мм от его нагреваемой поверхности. Температура обработки составляла 850, 900, 950, 1000 и 1050°C, после чего напряжение отключалось, и образец закаливался в электролите. Продолжительность насыщения составляла 5 мин, исходя из ранее полученных данных для образования слоя повышенной твердости [10].

Структура поверхностного слоя исследовалась после полирования и травления в растворе, содержащем 0,75 мл плавиковой кислоты, 1,5 мл азотной кислоты и 50 мл воды, с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta 3D 200i с энергодисперсионным элементным анализом (EDX). Микротвердость образцов после цементации и полирования измерялась на микротвердомере Falcon 503 при нагрузке 50 г. Шероховатость поверхности исследовалась на приборе TR200 до и после цементации и полирования. Изменение массы образцов определялось на электронных аналитических весах CitizonCY224C с точностью $\pm 0,0001$ г после промывания образцов дистиллированной водой для удаления следов солей.

Характеристики трения изучались на установке УМТ-01 без смазки по схеме «шарик по диску» с контртелом из стали ШХ15 диаметром 9,6 мм при нагрузке 105 Н. Линейная скорость вращения шарика составляла 0,144 м/с на пути трения 100 м. Условия испытаний выбраны для сравнения с результатами анодной цементации двухфазного сплава VT6 [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгеновского анализа после ЭПБ в водном электролите в результате высокотемпературного окисления на поверхности титанового сплава образуется оксидный слой в форме рутила (рис. 1). Интенсивность пиков рутила растет с увеличением температуры обработки, что было показано ранее при анодной нитроцементации [15–17] и азотировании

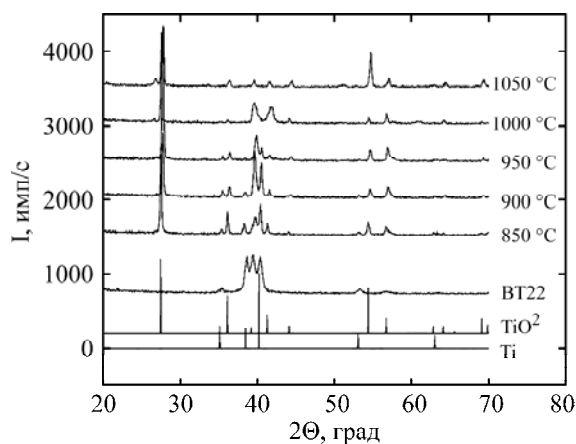


Рис. 1. Дифрактограмма поверхностного слоя титанового сплава ВТ22 до и после анодного ЭПБ при различных температурах.

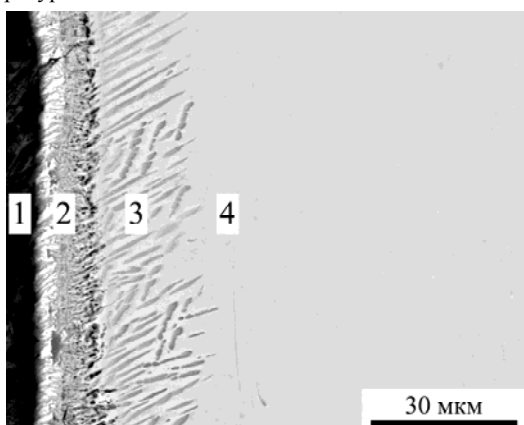


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхностного слоя титанового сплава ВТ22 после анодного ЭПБ при 900°C: 1 – оксидный слой; 2 – оксидно-диффузионный слой; 3 – диффузионный слой; 4 – исходная структура.

[11, 12]. Другие фазы не выявляются, что характерно для анодной обработки титановых сплавов в водных растворах.

Образование оксидного слоя на поверхности подтверждается при визуализации морфологии поперечного сечения (рис. 2). По данным СЭМ-анализа, толщина оксидного слоя растет с увеличением температуры ЭПБ до 1000°C, что подтверждает интенсификацию процесса окисления с ростом температуры (рис. 3). После ЭПБ при 1050°C толщина оксидного слоя снижается, вероятно, из-за отслаивания при закалке или в процессе роста из-за различий коэффициентов термического расширения оксида и сплава. Под оксидным слоем выявляются оксидно-диффузионный и диффузионный слои (рис. 2). В диффузионном слое наблюдается выделение β -фазы по границам зерен, что является результатом неполного мартенситного превращения при данной температуре обработки. По данным EDX-анализа, бор идентифицируется только после обработки при 850 и 900°C, достигая 0,16 и 0,91 мас.% у границы с оксидным слоем соответственно. В первом случае глубина диффузии бора составляет 8, а во

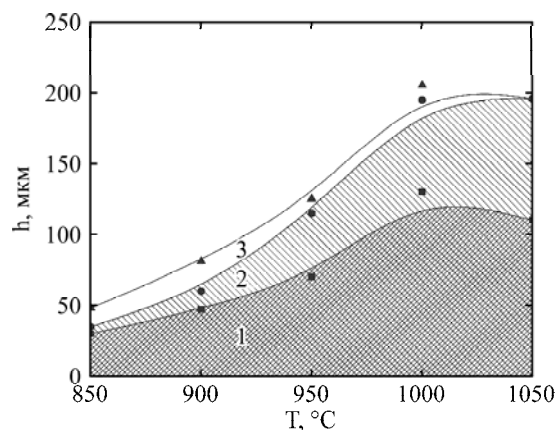


Рис. 3. Координаты границ оксидного слоя (1), оксидно-диффузионного слоя (2) и диффузионного слоя (3) на поверхности титанового сплава ВТ22 после анодного ЭПБ при различных температурах.

втором – 24 мкм. Аналогичные закономерности были получены при анодном ЭПБ стали 45 [17], показывающие рост интенсивности диффузии бора до 900°C и его торможение окислением при более высоких температурах. В данном случае толщина диффузионного слоя снижается, а оксидно-диффузионного растет с увеличением температуры обработки (рис. 3). Согласно EDX-анализу в оксидно-диффузионном слое наблюдается повышенная концентрация молибдена и ванадия и пониженная алюминия (рис. 4). Изменение концентрации этих элементов может происходить в результате различия скоростей анодного растворения. Отсутствие образования новых фаз с молибденом и ванадием свидетельствует об аморфной природе новообразований.

Результаты измерения микротвердости показали ее значительный рост (более 700 HV) в оксидных слоях благодаря образованию рутила (рис. 5). В зоне диффузии наблюдается также увеличение микротвердости, связанное с уплотнением кристаллической решетки. Повышенная твердость оксидного слоя может благоприятствовать увеличению сопротивления износу, а твердость подслоя препятствовать его разру-

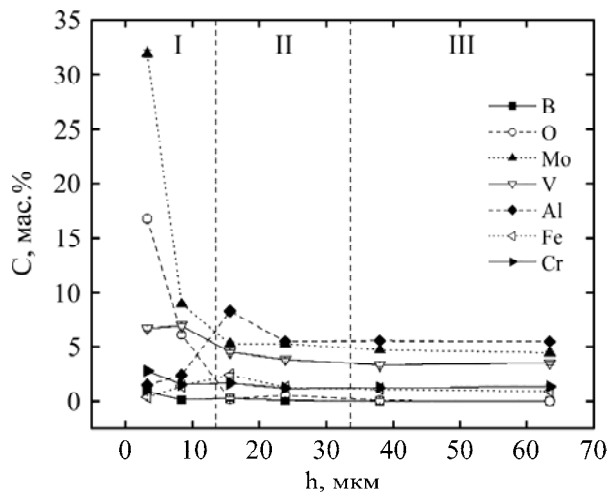


Рис. 4. Распределение концентрации легирующих и диффундированных элементов в оксидно-диффузионном слое (I) и диффузионном слое (II) титанового сплава VT22 после анодного ЭПБ при 900°C. III – область исходной структуры сплава. Начало координат h – граница оксидного и оксидно-диффузионного слоя.

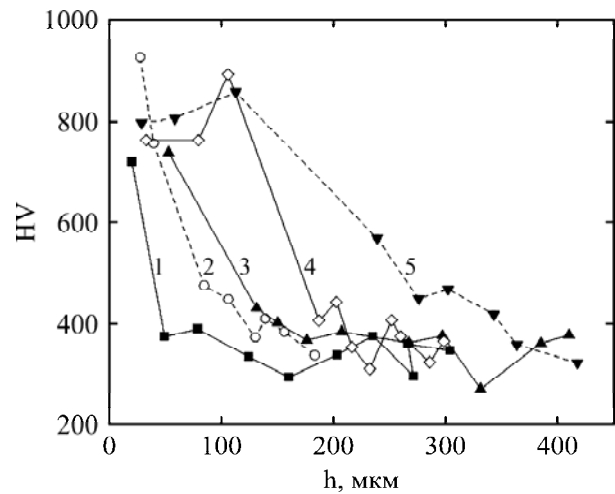


Рис. 5. Распределение микротвердости в поверхностном слое титанового сплава VT22 после анодного ЭПБ при различных температурах: 1 – 850°C; 2 – 900°C; 3 – 950°C; 4 – 1000°C; 5 – 1050°C.

Таблица. Значения шероховатости поверхности R_a , убыли массы при трении m и среднего коэффициента трения α образцов после ЭПБ при различных температурах T

T , °C	R_a , мкм	m , мг	α
850	$0,62 \pm 0,03$	5,1	0,191
900	$0,69 \pm 0,04$	7,0	0,216
950	$0,72 \pm 0,03$	9,5	0,196
1000	$0,73 \pm 0,05$	8,7	0,221
1050	$0,83 \pm 0,04$	41,9	0,360
до ЭПБ	$1,04 \pm 0,04$	26,0	0,889

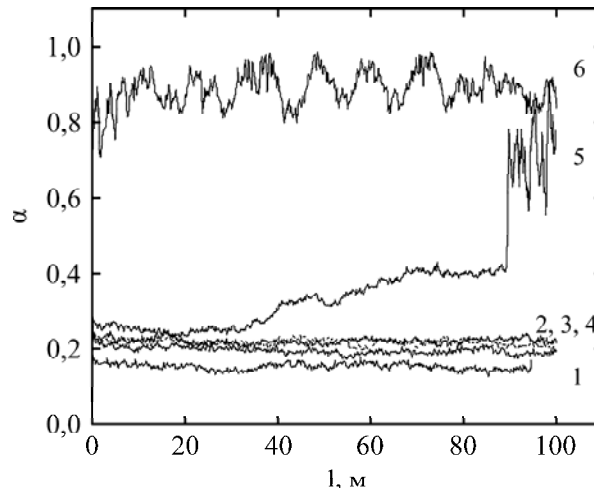


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения от пути скольжения образцов титанового сплава VT22 после анодного ЭПБ при различных температурах: 1 – 850°C; 2 – 900°C; 3 – 950°C; 4 – 1000°C; 5 – 1050°C; 6 – исходный образец до ЭПБ.

шению при внешних нагрузках. Повышение температуры ЭПБ способствует росту протяженности зоны повышенной твердости, что указывает на диффузионный характер упрочнения.

При всех температурах обработки шероховатость поверхности титанового сплава снижается (см. таблицу). Этот факт объясняется совокупным действием анодного растворения и высокотемпературного окисления. Обработка при 850°C обеспечивает сглаживание микронеровностей и достижение минимальной шерохо-

ватости благодаря интенсификации анодного растворения. При дальнейшем росте температуры шероховатость увеличивается в результате неоднородного роста и возможного неконтролируемого разрушения оксидного слоя.

Результаты трибологических испытаний показали, что коэффициент трения борированных образцов при всех температурах обработки ниже, чем у необработанного сплава (см. таблицу и рис. 6). Наибольшее снижение коэффициента трения достигается после анодного ЭПБ при 850°C. Кроме того, обращает

внимание резкое уменьшение пульсаций коэффициента трения в процессе скольжения. Минимальная интенсивность изнашивания достигается также после обработки при 850°C (см. таблицу), что может быть связано с наименьшей шероховатостью поверхности при близких значениях микротвердости. Исключение составляет образец, обработанный при 1050°C, когда после 90 м скольжения наблюдается резкое увеличение коэффициента трения, а интенсивность изнашивания возрастает по сравнению с необработанным образцом в 1,6 раза. Такие результаты позволяют сделать вывод об ухудшении качества оксидного слоя при обработке при 1050°C, приводящей к его разрушению.

ВЫВОДЫ

1. Определена структура модифицированного слоя, образующегося на титановом сплаве BT22 после анодного электролитно-плазменного борирования в растворе хлорида аммония (15%) и борной кислоты (3%). Наружная часть слоя представляет собой диоксид титана (рутил), внутренняя часть – диффузионный слой с выделением β -фазы по границам зерен вследствие неполного мартенситного превращения. Выявленная EDX-анализом глубина диффузии бора достигает 24 мкм при его концентрации 0,91% на границе между оксидным и диффузионным слоями.

2. Наибольшая микротвердость слоя выше 900 HV достигается после борирования сплава при 900°C в течение 5 мин. Наилучшие трибологические характеристики наблюдаются после борирования при 850°C, когда интенсивность изнашивания снижается в 5 раз, коэффициент трения в 4,6 раза и шероховатость поверхности в 1,67 раза по сравнению с необработанным сплавом.

ПОСЛЕСЛОВИЕ

В истории создания многочисленных технологических процессов, называемых электролитно-плазменными, ярко проявилось не только участие академика АН МССР Б.Р. Лазаренко, но и закономерности эволюции научного знания. (В истории создания многочисленных технологических процессов, называемых электролитно-плазменными, главная роль, несомненно, принадлежит академику АН МССР Б.Р. Лазаренко, но в ней ярко проявились и закономерности эволюции научного знания.) Наибольший интерес Бориса Романовича всегда вызывали электрические разряды в различных средах, поэтому в Институте прикладной физики Молдавской академии наук была создана группа, изучающая электрические

разряды в жидкостях. Научные контакты этой группы довольно быстро привели к относительно тесному взаимодействию с другими коллективами из разных городов, которые решали близкие задачи. К ним относились исследования катодного нагрева металлов и сплавов для закалки и обработки давлением, очистка проката от загрязнений или оксидных пленок, электролитная химико-термическая обработка, струйный нагрев для обработки металлов резанием и другие. Важную роль в координации исследований сыграли конференции по электрической обработке металлов и сплавов, регулярно проводимые в Кишиневе под руководством Б.Р. Лазаренко и, конечно же, публикации в созданном им журнале «Электронная обработка материалов». Постепенно в ИПФ АН МССР оформилось научное направление, посвященное анодному варианту электролитного нагрева, прежде всего, для диффузионного насыщения сталей азотом и углеродом, а позже и бором. Параллельно во всем мире разрабатывались и другие направления, связанные с электрическими разрядами в жидкостях, например, микродуговое окисление, полирование или новые технологии получения водорода. Исследовательские группы в разных странах не всегда действовали согласованно, поэтому одни и те же процессы носили различные названия.

Знаковым событием оказалась обзорная статья А.Л. Ерохина и др. [19], в которой была предпринята попытка обобщения различных электролитно-плазменных процессов. Основное внимание было уделено микродуговому окислению переходных металлов, тем не менее 13 ссылок обзора относятся к работам Б.Р. Лазаренко и его учеников. Упомянутая статья цитируется на редкость активно более чем два десятилетия. Именно она послужила толчком к расширению географии исследовательских групп, связанных с электролитно-плазменными технологиями. Современные обзоры описывают результаты исследований, выполненных в Австралии, Болгарии, Беларуси, Великобритании, Германии, Египте, Индии, Иране, Испании, Казахстане, Канаде, Китае, Корее, Мексике, Молдове, Польше, Румынии, России, Сербии, Словакии, Турции, США, Украине, Франции, Чехии, Чили, Японии. Интенсивный обмен информацией сопровождается постепенным выработыванием единой терминологии. Поэтому в завершение статьи нельзя не отметить, что термин «электролитная плазма» родился в Кишиневе [20] и распространился по всей планете, отражая вкусы Бориса Романовича Лазаренко и его умение выделить главное в сложном объекте.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации, грант № МД-1021.2019.8.

ЛИТЕРАТУРА

- Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods, *Surf. Coat. Technol.*, 2005, vol. 200, p. 2192.
- Gordin D.-M., Thibon I., Guillou A., Ansel D. et al. Gas Nitriding of Biocompatible Beta Titanium Alloys. Ti-2007 Science and Technology. The Japan Institute of Metals, 2007. http://c.ymcdn.com/sites/www.titanium.org/resource/resmgr/ZZ-WCTP2007-VOL2/2007_Vol_2_Pres_207.pdf
- Zhecheva A., Malinov S., Sha W. Titanium alloys after surface gas nitriding, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, vol. 201, p. 2467.
- Shan M.S., Ikhlaoui U., Saleem S. Nitriding of titanium using capacitively coupled AC plasma, *Coden JNSNAC.*, 2012, vol. 52, p. 31.
- Kapczinski M.P., Gil C., Kinast E.J., dos Santos C.A. Surface Modification of Titanium by Plasma Nitriding, *Mater. Res.*, 2003, vol. 6, no. 2, p. 265.
- Borisyuk Yu.V., Oreshnikova N.M., Berdnikova M.A., Tumarkin A.V. et al. Plasma nitriding of titanium alloy Ti₅Al₄V₂Mo, *Phys. Proc.*, 2015, vol. 71, p. 105.
- Bailey R., Sun Y. Pack carburisation of commercially pure titanium with limited oxygen diffusion for improved tribological properties, *Surf. Coat. Technol.*, 2015, vol. 261, p. 28.
- Kilic A., Kartal G., Urgen M., Timur S. Effects of electrochemical boriding process parameters on the formation of titanium borides, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2013, vol. 49, no. 2, p. 168.
- Çelikkhan H., Öztürk M.K., Aydın H., Aksu M.L. Boriding titanium alloys at lower temperatures using electro-chemical methods, *Thin Solid Films*, 2007, vol. 515, p. 5348.
- Belkin P.N., Yerokhin A.L., Kusmanov S.A. Plasma Electrolytic Saturation of Steels with Nitrogen and Carbon, *Surf. Coat. Technol.*, 2016, vol. 307, p. 1194.
- Belkin P.N., Kusmanov S.A., Zhirov A.V., Belkin V.S. et al. Anode plasma electrolytic saturation of titanium alloys with nitrogen and oxygen, *J. Mater. Sc. Technol.*, 2016, vol. 32, p. 1027.
- Kusmanov S.A., Smirnov A.A., Silkin S.A., Parfenyuk V.I. et al. Plasma electrolytic nitriding of alpha- and beta-titanium alloy in ammonia-based electrolyte, *Surf. Coat. Technol.*, 2016, vol. 307, p. 1291.
- Komissarova M.R., Kusmanov S.A., Belkin P.N., Dyakov I.G. et al. Effect of electrolyte composition on the surface properties of VT6 titanium alloy during anodic plasma electrolyte cementation, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2016, vol. 59, no. 11, p. 100.
- Aliofkhaezrai M., Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Rouhaghdam A.S., Heydarzadeh A. Nanocrystalline ceramic coating on g-TiAl by bipolar plasma electrolysis (effect of frequency, time and cathodic/anodic duty cycle), *Ceram. Int.*, 2009, vol. 35, p. 2053.
- Kusmanov S., Kusmanova I., Tambovskiy I., Belkin P. et al. Anodic Plasma Electrolytic Nitrocarburising of Ti6Al4V Alloy, *Surf. Eng.*, 2019, vol. 35, no. 3, p. 199.
- Belkin P.N., Tambovskiy I.V., Korableva S.S., Silkin S.A. et al. Anodic Plasma Electrolytic Nitrocarburizing of VT22 Titanium Alloy in Carbamide Electrolyte, *J. Surf. Invest. X-ray Synchrotron Neutron Techn.*, 2018, vol. 12, no. 3, p. 507.
- Tambovskiy I.V., Kusmanov S.A., Korableva S.S., Silkin S.A. et al. Anodic plasma electrolytic nitrocarburising of VT22 titanium alloy in carbamide and ammonium chloride electrolyte, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 5, p. 407.
- Kusmanov S.A., Tambovskiy I.V., Sevostyanova V.S., Savushkina S.V. et al. Anode plasma electrolytic boriding of medium carbon steel, *Surf. Coat. Technol.*, 2016, vol. 291, p. 334.
- Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A. et al. Plasma electrolysis for surface engineering, *Surf. Coat. Technol.*, 1999, vol. 122, p. 73.
- Лазаренко Б.Р., Белкин П.Н., Факторович А.А. Формирование парогазовой оболочки при анодном нагреве в электролитной плазме, *ЭОМ*, 1975, № 6, с. 31.

Summary

The effect of anodic boriding regimes on the structure of the modified layer and the wear characteristics of the treated titanium alloy was studied. The layer structure, its phase and elemental composition were investigated using X-ray analysis and electron microscopy with energy dispersive analysis. The surface roughness and microhardness distribution were measured by standard methods. The wear characteristics of the borided alloy were studied under dry friction conditions against bearing steel as counter-body. It was found that the modified layer contains titanium dioxide (rutile) and a solid solution of boron in titanium with precipitates of the beta phase. A fivefold enhancement of the wear resistance of the alloy due to an increase in hardness and a decrease in roughness is reached by anodic boriding in a solution of boric acid and ammonium chloride at 850°C–900°C for 5 minutes.

Keywords: plasma electrolytic treatment, boriding, alpha- and beta-phases titanium alloy, microstructure, surface roughness, microhardness, friction coefficient, wear resistance