

Повышение износостойкости титанового сплава ВТ6 катодным электролитно-плазменным азотированием

С. А. Кусманов*, И. В. Тамбовский, С. С. Кораблева, Т. Л. Мухачева,
А. Д. Дьяконова, Р. В. Никифоров, А. Р. Наумов

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

Поступила в редакцию 01.03.2021

После доработки 07.04.2021

Принята к публикации 09.04.2021

Показана возможность повышения износостойкости титанового сплава ВТ6 после катодного электролитно-плазменного азотирования в растворе хлорида аммония и аммиака. Выявлено конкурирующее влияние эрозии поверхности под действием разрядов и высокотемпературного окисления на морфологию и шероховатость поверхности. Определено комплексное влияние шероховатости поверхности и твердости поверхностного слоя на износостойкость титанового сплава. Установлено, что наибольшее снижение массового износа в 2,7 раза наблюдается у образцов с максимальной микротвердостью поверхностного слоя, достигающей 820 НВ, и наименьшей шероховатостью поверхности. Показано, что коэффициент трения снижается пропорционально продолжительности обработки, когда поверхностный слой имеет невысокую твердость, благоприятствуя скольжению контртела.

Ключевые слова: катодная электролитно-плазменная обработка, азотирование, титановый сплав, шероховатость, микротвердость, коэффициент трения, износостойкость

УДК 544.558+66.088

<https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.1.09>

ВВЕДЕНИЕ

Повышению износостойкости титановых сплавов придают большое значение в различных отраслях промышленности. В качестве метода повышения износостойкости применяют электролитно-плазменные технологии [1]. Одной из таких технологий является диффузионное насыщение поверхности атомами легких элементов, в частности азотирование. Наиболее изученным является анодный вариант азотирования титановых сплавов. Особенностью анодного азотирования в водных электролитах является образование оксидного слоя, фазовый состав которого соответствует рутилу TiO_2 [2]. Наружный слой, образованный после анодного азотирования технического титана в растворе хлорида аммония (10%) и аммиака (5%) при 850 °С в течение 5 мин, содержит 29,8% титана и 67,9% кислорода, по данным энергодисперсионного анализа [3]. Наличие азота в титане определяется с помощью спектроскопии ядерного обратного рассеяния протонов [4]. За 5 мин обработки при температуре 700 °С поверхностные концентрации азота и кислорода достигают 10 и 13 ат.% соответственно. Развитый оксидный слой имеет микропоры, через которые осуществляются выход продуктов растворения и диффузия азота и кислорода в металл [5]. Зависимость толщины диффу-

зионного слоя от температуры отражает конкуренцию двух процессов: увеличение скорости диффузии за счет роста температуры и ее уменьшение за счет роста оксидного слоя (который растет тем быстрее, чем выше температура, и оказывает тормозящее действие на процесс диффузии) [6].

В рамках катодных процессов в большей степени изучены процессы совместного насыщения поверхности азота с углеродом. Одновременная диффузия азота и углерода в технический титан приводит к образованию зоны соединений и диффузионного слоя, который представляет собой твердый раствор азота и углерода в титане [7]. Фазовый состав зоны соединений зависит от применяемого электролита и температуры обработки. Карбонитрид титана $Ti(C_xN_{1-x})$ образуется после нитроцементации (200–260 В, 9 мин) в растворах карбамида (120 г/л), нитрата натрия (80 г/л) или триэтанолamina (180 г/л) [8]. В этих составах достигается примерно одинаковое содержание азота в нитроцементированном слое (13–15 ат.%), но наиболее интенсивные пики карбонитрида титана наблюдаются на дифрактограммах образцов, которые обрабатывались в растворах карбамида или триэтанолamina. Для последнего электролита также характерно образование гидроксида титана TiH_2 . Более сложный фазовый состав наблюдается после нитроцементации

сплава ВТ6 в водном растворе формамида, нитрата кальция, хлорида калия и дигидрофосфата натрия [9]. В этом случае выявляются не только пики Ti_{α} и Ti_{β} , но и карбонитрид $Ti(C,N)$, оксид титана (анатаз) и гидроксипатит $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Образование анатаза означает проникновение кислорода предположительно из паров воды. Максимальная концентрация углерода в слое составляет 66,3 ат.%, азота – 6,5 ат.% и кислорода – 33,4 ат.%. Также обнаружены кальций и фосфор.

Анодное азотирование высоколегированного сплава ВТ22 приводит к закалке с неполным мартенситным превращением [2]. Анодная обработка низколегированных титановых сплавов заметно повышает их поверхностную твердость за счет насыщения поверхностного слоя азотом и кислородом и, возможно, из-за быстрого охлаждения в электролите [10]. Аналогичные результаты получены при азотировании низколегированных сплавов $Ti-3Al-2,2Zr$ и $Ti-3,5Al-1,2Mn$ в аммиачном электролите при 950–1000 °С [11]. Металлографические исследования показали, что в поверхностных слоях азотированных сплавов титана произошла рекристаллизация, в результате которой величина зерна увеличилась в 20 раз. По мере удаления от поверхности в глубину образца наблюдался постепенный переход от рекристаллизованной к исходной мелкозернистой структуре. Обработка по указанным режимам приводит к некоторому повышению микротвердости в поверхностном слое толщиной до 1 мм, которому способствует ускоренное охлаждение в растворе после азотирования.

Достоинством катодных процессов является более высокая микротвердость поверхности, которая предположительно достигается за счет кратковременного локального повышения температуры под действием электрических разрядов. Например, при катодной нитроцементации технического титана [7] или сплава ВТ6 [9] образуются карбонитриды титана, но при анодной обработке они не выявляются.

Трибологические свойства технического титана повышаются после анодного азотирования в растворе, содержащем 5% аммиака и 10% хлорида аммония [6]. Коэффициент трения снижается в 4,7 раза при повышении температуры обработки до 850 °С, что, вероятно, связано с ростом оксидного слоя. Минимальная интенсивность изнашивания достигается после обработки при 800 °С – массовый износ снижается в 71 раз. После анодного азотирования сплава ВТ22 в этом же электролите коэффициент трения снижается от 0,53 у

контрольного образца до 0,12–0,18, а интенсивность изнашивания азотированного сплава по закаленной стали снижается на 4 порядка по сравнению с контрольным необработанным образцом [2]. Предполагается, что повышение износостойкости достигается совместным действием оксидного слоя и подслоя с повышенной твердостью, которые обеспечивают локализацию трения в тонком поверхностном слое.

Уменьшению массового износа в 15 раз при катодной нитроцементации технического титана в карбамидном электролите способствует увеличение продолжительности обработки до 9 мин при 700 °С и твердости слоя 800 HV [7]. Влияние температуры обработки на интенсивность изнашивания не установлено. Также показана возможность повышения износостойкости титанового сплава ВТ6 после нитроцементации в растворе формамида и формалина при трении со смазкой на 3 порядка [12]. Износостойкость сплава ВТ6 увеличивается на порядок после нитроцементации в растворе формамида (50%) с хлоридом калия [13]. Показана корреляция износостойкости нитроцементованного сплава ВТ6 с шероховатостью поверхности, ее микротвердостью и коэффициентом трения.

Цель данной работы – выявление возможности повышения износостойкости легированного титанового сплава ВТ6 путем катодного азотирования в электролите на основе аммиака и хлорида аммония, зарекомендовавшего себя при анодной обработке как титановых сплавов, так и сталей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Катодному электролитно-плазменному азотированию подвергались цилиндрические образцы из титанового сплава ВТ6 (86–90% Ti, 5,3–6,8% Al, 3,5–5,3% V) диаметром 10 и длиной 15 мм после их зачистки наждачной бумагой до Ra, равной $1,0 \pm 0,1$ мкм, и промывания ацетоном в ультразвуковой ванне. Обработка выполнялась в цилиндрическом электролизере с симметричным продольным обтеканием образца электролитом, подаваемым через патрубок в дне электролизера [14]. 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%. Температура электролита измерялась термпарой, помещенной на дне электролизера, и поддерживалась равной 30 ± 2 °С. В качестве электролита был использован водный раствор хлорида аммония и аммиака при концентрации обоих компонентов по 5% (здесь и далее массовые проценты). После

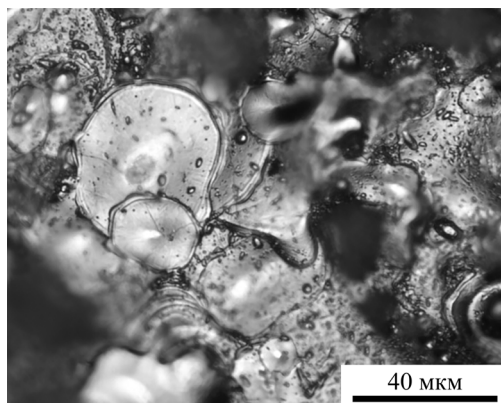


Рис. 1. Морфология поверхности титанового сплава ВТ6 после катодного азотирования при 750 °С в течение 10 мин.

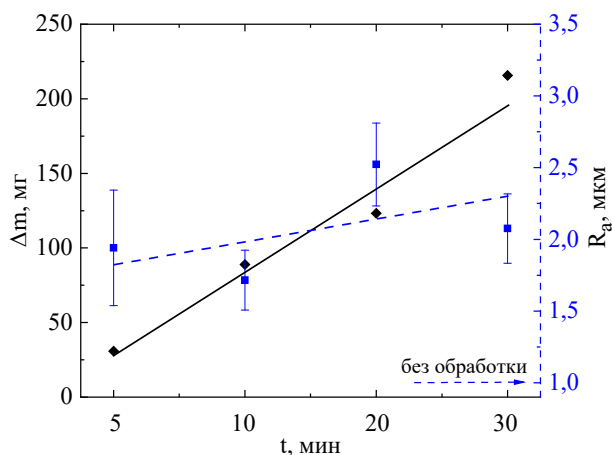


Рис. 2. Зависимость убыли массы и шероховатости поверхности образца из титанового сплава ВТ6 после катодного азотирования при 750 °С от продолжительности обработки.

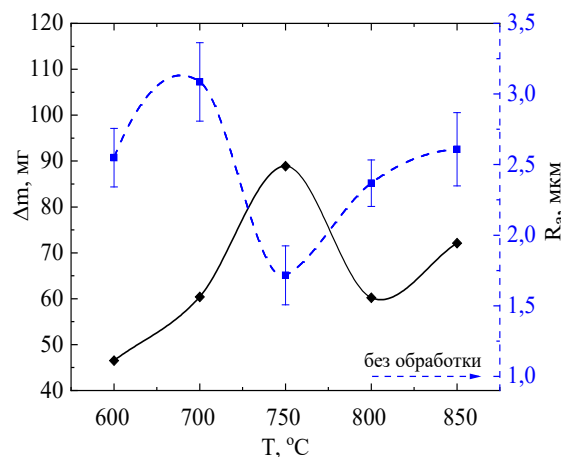


Рис. 3. Зависимость убыли массы и шероховатости поверхности образца из титанового сплава ВТ6 после катодного азотирования в течение 10 мин от температуры обработки.

подачи напряжения 230 В образцы погружались в электролит на глубину, равную их высоте. Напряжение и ток измерялись вольтметром DP6-DV и амперметром DP6-DA. Температура образцов измерялась термопарой МУ-К2 с мультиметром APPA109N (точность 3% в интервале температур 400–1000 °С). Термопара помещалась в отверстие образца на расстоянии 2 мм от торца. После полного погружения образца напряжение плавно снижалось до значения в интервале 100–135 В, которое соответствовало температуре насыщения, варьирующей от 600 до 850 °С. Продолжительность азотирования составляла 5–30 мин, после чего напряжение отключалось и образец закаливался в электролите.

Морфология поверхности и структура модифицированного поверхностного слоя исследовались с помощью оптического металлографического микроскопа Микромед МЕТ. Микротвердость образцов измерялась на микротвердометре Falcon 503 при нагрузке 50 г. Шероховатость поверхности исследовалась на приборе TR200. Изменение массы образцов определялось на электронных аналитических весах CitizenCY224C с точностью $\pm 0,0001$ г после

промывания образцов дистиллированной водой для удаления следов солей.

Трибологические испытания проводились при сухом трении боковой поверхности цилиндрического образца по диску из стали ШХ 15, закаленной до 60 HRC под нагрузкой 10 Н. Линейная скорость скольжения образца составляла 1,555 м/с, путь трения – 1 км. Коэффициент трения определялся на последних 100 м после приработки пары трения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана морфология поверхности титанового сплава после катодного азотирования. Выявляемая развитая поверхность определяется действием физико-химических процессов, характерных для катодной обработки. В частности, при катодной электролитно-плазменной обработке в водных электролитах одновременно происходит окисление поверхности с образованием оксидного слоя, состоящего преимущественно из рутила TiO_2 , и ее эрозия под действием электрических разрядов. Формируемая морфология поверхности в результате будет определять ее шероховатость.

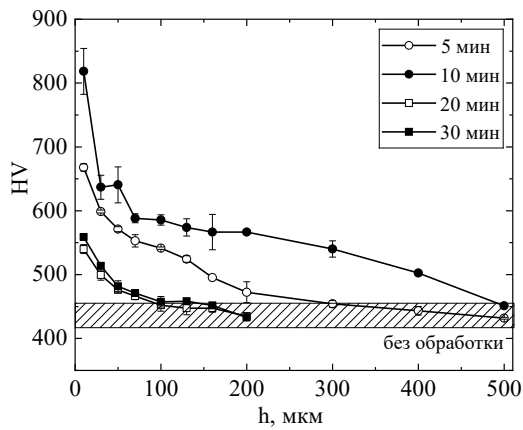


Рис. 4. Распределение микротвердости в поверхностном слое титанового сплава ВТ6 после катодного азотирования при 750 °C различной продолжительности.

Профилометрические измерения показали увеличение шероховатости поверхности после азотирования в 1,7–3,1 раза. С ростом продолжительности обработки наблюдается линейное увеличение убыли массы образцов под действием эрозии поверхности, приводящее к росту ее шероховатости (рис. 2). Варьирование температуры азотирования показывает минимум для значения шероховатости и максимум для убыли массы образца при 750 °C (рис. 3). Такие результаты можно объяснить конкурирующими действиями оксидирования и эрозии поверхности. При повышении температуры обработки от 600 до 700 °C наблюдается увеличение убыли массы образца и шероховатости поверхности, когда эрозия практически полностью определяет изменение обрабатываемой поверхности и интенсифицируется пропорционально выделяемой в парогазовой оболочке мощности (увеличение температуры в исследуемом диапазоне происходит с увеличением напряжения от 100 до 135 В, а регистрируемая плотность тока при этом практически не изменяется и находится в пределах 2,0–2,5 А/см²). Далее с повышением температуры до 750 °C продолжает наблюдаться убыль массы, но шероховатость значительно снижается. Наиболее вероятным видится заполнение образующихся пор и кратеров от разрядов оксидами, приводящими к пассивации этих зон, и более интенсивное разрушение выступающих участков поверхности, что ведет к снижению шероховатости. При дальнейшем повышении температуры интенсификация оксидирования компенсирует потерю массы под действием эрозии, рост шероховатости при повышении температуры от 800 до 850 °C объясняется усилением эрозии, которая доминирует над оксидированием.

Азотирование поверхности титанового сплава приводит к формированию упрочненного диффузионного слоя – твердого раствора азота в

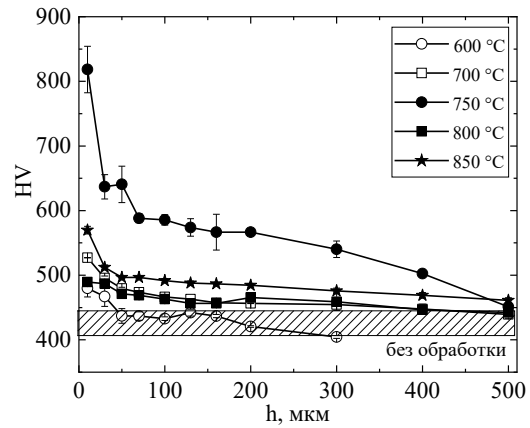


Рис. 5. Распределение микротвердости в поверхностном слое титанового сплава ВТ6 после катодного азотирования в течение 10 мин при различной температуре обработки.

исходной структуре сплава. Толщина упрочненного слоя, определяемая по микротвердости, растет при увеличении продолжительности обработки от 5 до 10 мин и далее снижается при обработке в течение 20 и 30 мин (рис. 4). Аналогично наибольшая микротвердость диффузионного слоя наблюдается после 10 мин азотирования и составляет 820 HV. При варьировании температуры обработки значимый эффект упрочнения происходит только после 750 °C (рис. 5). Это объясняется тем, что при температурах выше 750 °C с последующей закалкой титановый сплав испытывает мартенситное превращение с выделением α -фазы [2]. Причиной снижения микротвердости и толщины упрочненного слоя при увеличении продолжительности (более 10 мин) и температуры (более 750 °C) обработки является утолщение оксидного слоя, тормозящего диффузию азота, что показано на примере анодного азотирования [6].

Трибологические испытания выявили положительное влияние катодного азотирования на снижение коэффициента трения и массового износа поверхности титанового сплава ВТ6 (рис. 6 и 7). Показано, что коэффициент трения после приработки пары трения монотонно снижается с увеличением продолжительности азотирования и растет с повышением температуры. В этих условиях поверхностный слой имеет невысокую твердость, благоприятствуя скольжению контртела. Зависимости массового износа от продолжительности обработки не обнаружено, этот показатель снижается в 1,8–2,7 раза по сравнению с необработанным образцом. Увеличение температуры обработки до 750 °C благоприятствует снижению износа, при большей температуре происходит незначительное снижение износостойкости. Наибольшее снижение массового износа происходит после катодного азотирования при 750 °C в течение 10 мин, что в 2,7 раза ниже, чем у необрабо-

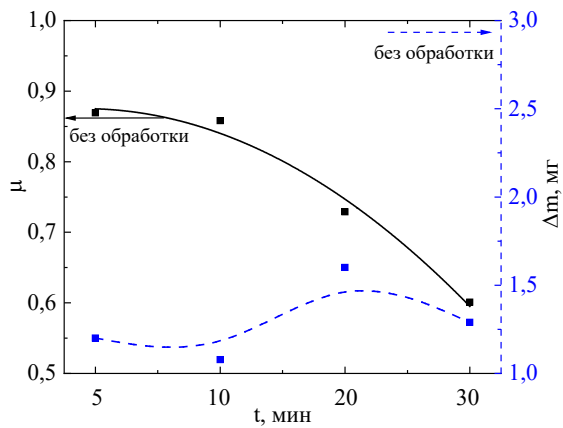


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения и массового износа образца из титанового сплава ВТ6 после катодного азотирования при 750 °С от продолжительности обработки.

танного образца. После обработки при этих условиях наблюдаются наименьшая шероховатость поверхности и наибольшая микротвердость поверхностного слоя. Таким образом, можно говорить о комплексном влиянии шероховатости поверхности и твердости поверхностного слоя на износостойкость материала.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность упрочнения поверхности титанового сплава ВТ6 и повышения ее износостойкости катодным электролитно-плазменным азотированием в водном электролите на основе аммиака (5%) и хлорида аммония (5%).

2. Обнаружено увеличение шероховатости поверхности после катодного азотирования в 1,7–3,1 раза, связанное с конкурирующим действием оксидирования и эрозии поверхности.

3. Выявлено образование упрочненного поверхностного слоя в результате диффузии азота и мартенситного превращения при температурах выше 750 °С с последующей закалкой. Показано тормозящее влияние оксидирования на толщину и микротвердость упрочненного слоя по аналогии с анодным азотированием.

4. Установлено комплексное влияние шероховатости поверхности и твердости поверхностного слоя на износостойкость титанового сплава. Наибольшее снижение массового износа происходит при наименьшей шероховатости и наибольшей микротвердости упрочненного слоя. В то же время коэффициент трения снижается при невысокой твердости поверхностного слоя, что благоприятствует скольжению контртела.

5. Определен оптимальный режим катодного азотирования титанового сплава ВТ6 в водном электролите на основе аммиака (5%) и хлорида аммония (5%), включающий температуру обработки 750 °С и ее продолжительность 10 мин, который позволяет повысить микро-

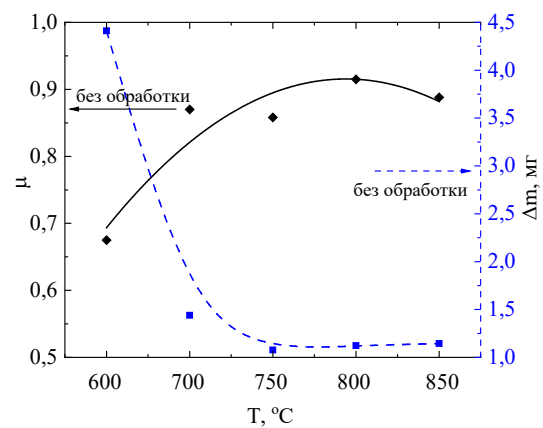


Рис. 7. Зависимость коэффициента трения и массового износа образца из титанового сплава ВТ6 после катодного азотирования в течение 10 мин от температуры обработки.

твердость поверхностного слоя до 820 НВ при снижении массового износа в 2,7 раза.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., et al., Plasma electrolysis for surface engineering, *Surf. Coat. Technol.*, 1999, vol. 122, p. 73.
2. Kusmanov, S.A., Smirnov, A.A., Silkin, S.A., Parfenyuk, V.I., et al., Plasma electrolytic nitriding alpha- and beta-titanium alloy in ammonia-based electrolyte, *Surf. Coat. Technol.*, 2016, vol. 307, p. 1291.
3. Kusmanov, S.A., Dyakov, I.G., Belkin, P.N., Gracheva, L.A., et al., Plasma electrolytic modification of the VT1-0 titanium alloy surface, *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron. Neutron. Techn.*, 2015, vol. 9, no. 1, p. 98.
4. Belkin, P.N., Borisov, A.M., Vostrikov, V.G., Dyakov, I.G., et al., Application of proton NBS spectrometry for the study of anodic thermochemical treatment of titanium, *Phys. Chem. Mater. Process.*, 2006, no. 1, p. 59.
5. Belkin, P.N., Zhirov, A.V., Belkin, V.S., Parfenyuk, V.I., et al., Anode plasma electrolytic saturation of titanium alloys with nitrogen and oxygen, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2016, vol. 32, p. 1027.
6. Belkin, P.N., Borisov, A.M. and Kusmanov, S.A., Plasma electrolytic saturation of titanium and its alloys with light elements, *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron. Neutron. Techn.*, 2016, vol. 10, no. 3, p. 516.

7. Aliofkhazraei, M., Taheri, P., Sabour Rouhaghdam, A. and Dehghanian, C., Study of nanocrystalline plasma electrolytic carbonitriding for CP-Ti, *Mater. Sci.*, 2007, vol. 43, no. 6, p. 791.
8. Aliofkhazraei, M., Salasi, M., Sabour Rouhaghdam, A. and Taheri P., Electrochemical study of nanocrystalline plasma electrolytic carbonitriding of CP-Ti, *Anti-Corr. Meth. Mater.*, 2007, vol. 54, no. 6, p. 367.
9. Huang, J., Fan, X., Xiong, D., Li, J., et al., Characterization and one-step synthesis of hydroxyapatite-Ti(C,N)-TiO₂ composite coating by cathodic plasma electrolytic saturation and accompanying electrochemical deposition on titanium alloy, *Surf. Coat. Technol.*, 2017, vol. 324, p. 463.
10. Blashchuk, V.E., Lavrovskaya, I.B., Onoprienko, L.M., Belkin, P.N., et al., Improving the corrosion resistance of low alloy titanium alloys by nitriding in an electrolyte, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 1989, no. 5, p. 18.
11. Belkin, P.N., Kusmanov, S.A. and Belkin, V.S., Increase in corrosion resistance of commercial pure titanium by anode plasma electrolytic nitriding, *Mat. Sci. Forum*, 2016, vol. 844, p. 125.
12. Li, X.-M. and Han, Y., Mechanical properties of Ti(C_{0.7}N_{0.3}) film produced by plasma electrolytic carbonitriding of Ti6Al4V alloy, *Appl. Surf. Sci.*, 2008, vol. 254, p. 6350.
13. Qin, Y., Xiong, D., Li, J. and Tyagi, R., Corrosion and bio-tribological properties of Ti(CN)_x hard coating on titanium alloy by the pulsed plasma electrolytic carbonitriding process, *Trib. Int.*, 2015, vol. 82, p. 543.
14. Smirnov, A.A., Kusmanov, S.A., Kusmanova, I.A. and Belkin, P.N., Effect of electrolyte depletion on the characteristics of the anodic plasma electrolytic nitriding of a VT22 titanium alloy, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 5, p. 413.

Summary

A possibility of increasing wear resistance of Ti6Al4V alloy after cathodic plasma electrolytic nitriding in a solution of ammonium chloride and ammonia is shown. The competing effect of the surface erosion by the actions of discharges and high-temperature oxidation on the morphology and roughness of the surface was revealed. The complex effect of the surface roughness and surface layer hardness on the wear resistance of the titanium alloy was determined. It was found that the greatest decrease in the weight wear by a factor of 2.7 was observed for the sample with the maximum microhardness of the surface layer, reaching 820 HV, and the smallest surface roughness. It was shown that the friction coefficient decreased in proportion to the treatment time when the surface layer had low hardness, favoring the sliding of the counter-body.

Keywords: cathodic plasma electrolytic treatment, nitriding, titanium alloy, surface roughness, microhardness, friction coefficient, wear resistance