

УДК 548.4

*А.И. ПОТЕКАЕВ, А.Н. ТАБАЧЕНКО, В.М. САВОСТИКОВ, Е.Ф. ДУДАРЕВ, Г.П. БАКАЧ, А.Б. СКОСЫРСКИЙ***ВЫСОКОПРОЧНЫЕ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ($\alpha + \beta$)-ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ С НАНОКОМПОЗИЦИОННЫМ АНТИФРИКЦИОННЫМ ИЗНОСОСТОЙКИМ ПОКРЫТИЕМ¹**

Представлены экспериментальные данные о механических и триботехнических свойствах крупнозернистых и субмикрокристаллических титановых сплавов в условиях сухого трения, в том числе с модифицированным химическим и фазовым составом поверхности трения. Показано, что при обеих зеренных структурах синтез гетерофазного покрытия, содержащего сульфиды, карбиды и аморфную фазу, позволяет почти в 10 раз уменьшить коэффициент трения и одновременно существенно уменьшить интенсивность изнашивания. Предложен способ низкотемпературного ионно-плазменного напыления покрытия, который обеспечивает высокую прочность сцепления покрытия с подложкой и сохранение ее исходного структурно-фазового состояния и механических свойств.

Ключевые слова: титановые сплавы, субмикрокристаллическая структура, наноконпозиционное покрытие, механические свойства, коэффициент трения, износостойкость.

Введение

Благодаря высокой удельной прочности и жаростойкости ($\alpha + \beta$)-титановые сплавы нашли широкое применение в авиационной и космической технике. Однако они имеют низкое сопротивление изнашиванию и высокий коэффициент трения, что обусловлено высокой химической активностью титана. Оксидная пассивирующая пленка, которая придает титановым сплавам уникальную коррозионную стойкость, имеет толщину всего около 5 нм и при трении практически сразу разрушается. Образующаяся при этом ювенильная поверхность обеспечивает возможность интенсивного взаимодействия титана с контактирующим материалом с образованием мостиков схватывания, что ограничивает использование титановых сплавов в триботехнических сопряжениях.

Для повышения износостойкости изделий из титановых сплавов и понижения коэффициента трения используют различные способы модификации поверхности изделий или нанесение покрытий [1–3]. Однако эта задача для случая сухого трения (без применения смазки) для титановых сплавов с объемной субмикрокристаллической и нанокристаллической структурой пока не решена. Имеющиеся для них немногочисленные экспериментальные данные [4–8] являются противоречивыми. Согласно данным одних исследований, в результате формирования субмикрокристаллической и нанокристаллической структуры происходит небольшое улучшение триботехнических свойств, а данные других исследований этих же сплавов свидетельствуют об ухудшении триботехнических свойств.

Таким образом, задача существенного улучшения триботехнических свойств титановых сплавов в субмикрокристаллическом и нанокристаллическом состоянии является такой же актуальной, как и при крупнозернистой структуре. Ее решение при этих зеренных структурах затрудняется еще и тем, что для нанесения покрытий могут быть использованы только низкотемпературные технологии, чтобы не происходили процессы возврата и рекристаллизация в титановом сплаве.

С целью одновременного улучшения механических и триботехнических свойств, широко используемых в технике ($\alpha + \beta$)-титановых сплавов Ti–Al–V (BT6) и Ti–Al–V–Mo (BT14), в настоящей работе предложен и использован двухстадийный технологический цикл получения материала. На первой стадии образец подвергается интенсивной пластической деформации, в процессе которой формируется субмикрокристаллическая структура, обеспечивающая повышение прочности. На второй стадии на поверхности трения синтезируется наноконпозиционное покрытие, чтобы понизить коэффициент трения и повысить износостойкость.

Материал и методики исследования

Для исследования использовали двухфазные ($\alpha + \beta$)-титановые сплавы Ti–Al–V (BT6) и Ti–Al–V–Mo (BT14) с крупнозернистой и субмикрокристаллической структурой (объемное содержание

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (задание № 2014/223, код проекта: 727).

высокотемпературной β -фазы около 10 %). Крупнозернистая структура была получена в результате механотермической обработки при температуре выше температуры $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения, а субмикроструктурная структура сформирована в процессе интенсивной пластической деформации при повышенных температурах методом *abc*-прессования с применением специальной пресс-формы.

Для синтеза покрытия на подложках из титановых сплавов с крупнозернистой и субмикроструктурной структурой использована оригинальная ионно-плазменная технология, включающая магнетронно-катодное распыление многокомпонентной композиционной мишени Ti–C–Mo–S и последовательно-одновременную обработку поверхности газоразрядной плазмой. В отличие от традиционных технологий, в предлагаемой технологии реализуется радиационно-стимулированная диффузия и насыщение поверхностного слоя легирующими элементами при невысоких температурах, а также обеспечивается плавный переход структурно-фазового состояния и твердости от материала основы к модифицированной поверхности [9]. Еще одним отличием предлагаемой технологии является использование многокомпонентного катода, что позволяет обойтись одним магнетроном для синтеза покрытия, содержащего сульфиды, карбиды и аморфную фазу.

Для измерения триботехнических свойств использовали диски диаметром 30 мм и толщиной 4 мм из сплавов Ti–Al–V (BT6) и Ti–Al–V–Mo (BT14) в крупнозернистом и субмикроструктурном состоянии. Перед нанесением покрытия диски механически шлифовали, а затем полировали с применением алмазной пасты. Коэффициент сухого трения и интенсивность изнашивания измеряли на трибометре THT–AXOOO по схеме неподвижный индентор – вращающийся образец в виде диска, нагрузка на индентор составляла 10 Н при линейной скорости перемещения контртел друг относительно друга 2 см/с. В качестве характеристики износостойкости использовали площадь поперечного сечения трека износа, которую фиксировали на приборе Micro Measure 3D Station. Микротвердость измеряли на приборе NHT–S–AX–OOOX, а деформационное поведение, прочность и пластичность сплавов без покрытия и с покрытием исследовали при деформации растяжением на универсальной испытательной машине «INSTRON». При этом использовали плоские образцы в виде двойной лопатки: поперечное сечение рабочей части образца 2.0×0.7 мм, длина 10 мм. Для определения характеристик зеренной структуры и кристаллографической текстуры использовали метод EBSD-анализа (дифракции обратнорассеянных электронов).

Структура, механические и триботехнические свойства крупнозернистых и субмикроструктурных сплавов

Для формирования субмикроструктурной структуры методом *abc*-прессования использовали заготовки с крупнозернистой структурой при объемной доле пластинчатой β -фазы ~ 10 %. Интенсивную пластическую деформацию заготовок в виде параллелепипеда проводили в пресс-форме, в которой одноосное сжатие сопровождалось растяжением в одном направлении, а не в двух, как при сжатии в свободном состоянии. Прессование было начато при 800 °С, затем продолжено при 750 °С и закончено при 700 °С.

Сопоставительное исследование зеренной структуры и фазового состояния до и после интенсивной пластической деформации показало следующее. Так как крупнозернистая структура была сформирована при механотермической обработке в β -фазном состоянии с последующим $\beta \rightarrow \alpha$ -фазовым превращением в процессе охлаждения, образовалось два типа границ раздела кристаллитов при пластинчатой форме β -фазы: границы зерен, возникшие при высокой температуре в β -фазе, и границы раздела α - и β -фаз, возникшие при $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении в процессе охлаждения.

При использованных температурно-деформационных режимах интенсивной пластической деформации в обоих сплавах в α -фазе сформировалась субмикроструктурная структура с распределением зерен по размерам в интервале 0.2–1.8 мкм при среднем размере зерен в сплаве BT6 0.5 мкм и 0.7 мкм в сплаве BT14 (рис. 1). Наряду с этим произошла фрагментация β -фазы и ее форма изменилась с пластинчатой на глобулярную. Так как объемная доля β -фазы при этом не изменилась, сильно увеличилась протяженность межфазных границ (например, у сплава BT14 почти в 2 раза). С учетом большеугловых и малоугловых границ форма зерен близка к равноосной, то есть отсутствует механическая текстура. Согласно данным рис. 2, на котором приведены прямые полюсные фигуры, отсутствует и кристаллографическая текстура. Таким образом, при *abc*-прессовании сформировалась изотропная субмикроструктурная структура.

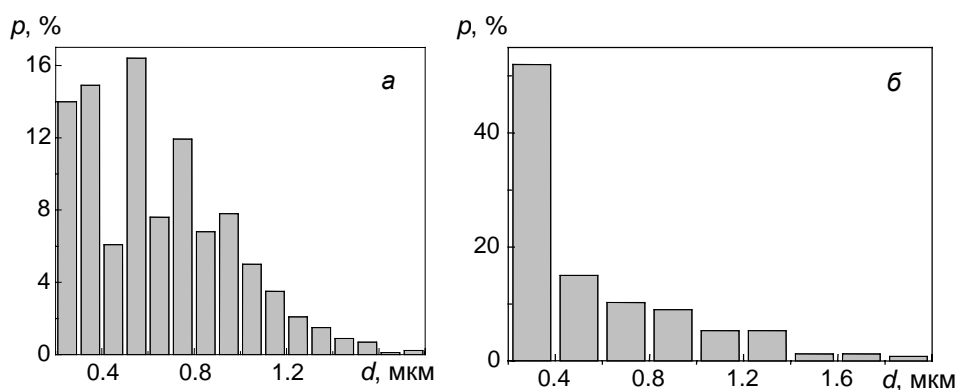


Рис. 1. Распределение зерен по размерам в сплавах ВТ6 (а) и ВТ14 (б) после интенсивной пластической деформации

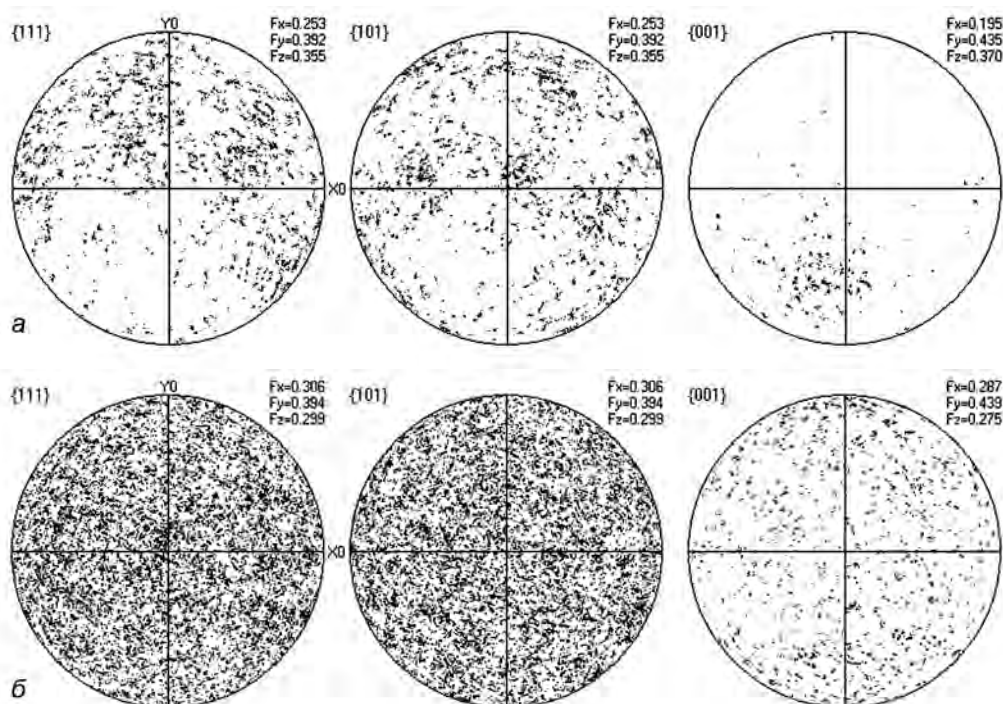


Рис. 2. Прямые полюсные фигуры сплавов ВТ6 (а) и ВТ14 (б) при субмикроструктурной структуре

При переходе от крупнозернистой к субмикроструктурной структуре вид кривых течения при комнатной температуре деформации качественно не изменился (рис. 3, кривые 1 и 2). Однако существенно повысилось напряжение течения и уменьшилась протяженность стадии деформации до начала локализации пластической деформации на макромасштабном уровне в виде шейки при крупнозернистой структуре и в виде макрополосы при субмикроструктурной структуре. При этом относительное удлинение до разрушения при субмикроструктурной структуре осталось достаточно высоким, а у сплава ВТ6 оно даже больше, чем при крупнозернистой структуре.

Измерения триботехнических свойств сплавов ВТ6 и ВТ14 в крупнозернистом и субмикроструктурном состоянии были проведены при комнатной температуре без консистентной смазки (в режиме сухого трения). При этом использовали пары трения «неподвижный индентор из титанового сплава в виде стержня диаметром 3 мм с радиусом закругления рабочей вершины 1.5 мм – вращающийся диск из титанового сплава». Было исследовано три типа пар трения:

- диск и стержень из одного сплава с одинаковой зеренной структурой;
- диск и стержень из одного сплава, но с разной зеренной структурой (в крупнозернистом и субмикроструктурном состоянии);
- диск и стержень из разных сплавов, но оба в крупнозернистом или субмикроструктурном состоянии.

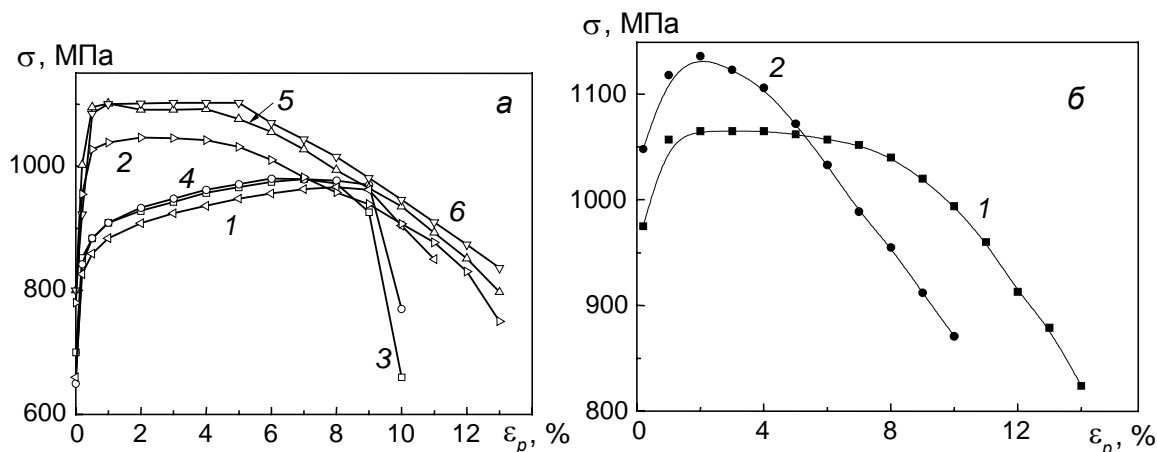


Рис. 3. Кривые течения сплавов ВТ6 (а) и ВТ14 (б) с крупнозернистой (кр. 1, 3, 4) и субмикроструктурной (кр. 2, 5, 6) структурой: кр. 1, 2 – без покрытия, кр. 3, 5 – с антифрикционным покрытием, кр. 4, 6 – с антифрикционным покрытием с последующим отжигом при 220 °С

У всех пар трения зависимость коэффициента трения от числа оборотов диска в общих чертах одинаковая (рис. 4). Наблюдается период приработки, когда коэффициент трения сначала увеличивается, а затем уменьшается. После окончания периода приработки коэффициент трения остается практически постоянным или слабо возрастает, он имеет близкие значения для разных пар трения в пределах 0.37–0.40 и отличается незначительно в парах трения из сплава с субмикроструктурной и крупнозернистой структурой (таблица).

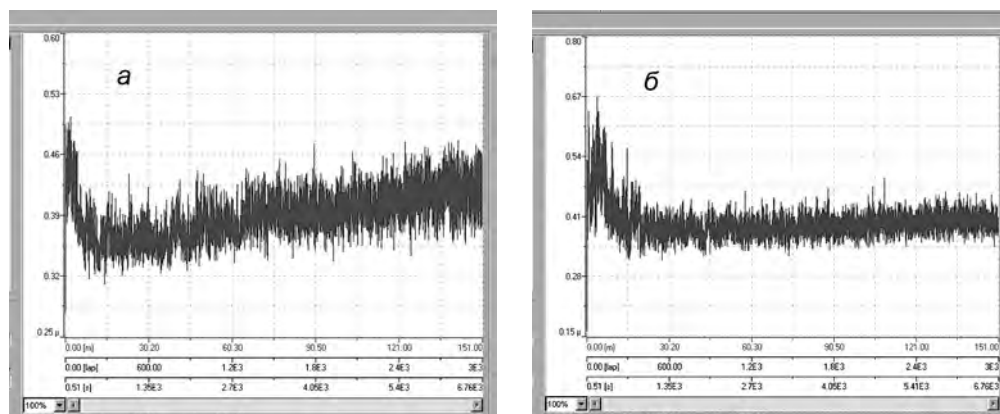


Рис. 4. Изменение коэффициента трения с ростом числа оборотов диска для пары индентор и диск из крупнозернистого (а) и субмикроструктурного (б) сплава ВТ6

Триботехнические характеристики пар трения из сплава с одинаковой зеренной структурой (индентор без покрытия)

Сплав и его зеренная структура	Состояние поверхности трения диска	Коэффициент трения	Площадь трека износа, мкм ²	Диаметр пятна износа индентора, мкм
ВТ14, крупнозернистая	Без покрытия	0.376	10950	720
ВТ14, субмикроструктурная	Без покрытия	0.393	13540	790
ВТ6, крупнозернистая	Без покрытия	0.392	11120	780
ВТ6, субмикроструктурная	Без покрытия	0.398	20020	110
ВТ14, субмикроструктурная	Антифрикционное покрытие	0.073	23	130
ВТ6, крупнозернистая	Антифрикционное покрытие	0.076	48	140
ВТ6, субмикроструктурная	Антифрикционное покрытие	0.045		

Степень изнашивания пары трения определяли по площади поперечного сечения трека износа диска и диаметру пятна износа индентора. Установлено, что у пары трения из одного и того же сплава площадь поперечного сечения трека износа диска при субмикrokристаллической структуре больше, чем при крупнозернистой структуре (см. таблицу). У пары из сплава ВТ14 она увеличивается на 30 %, а у пары из сплава ВТ6 – на 80 %. Диаметр пятна износа индентора при этом изменяется незначительно. Таким образом, при небольшом увеличении коэффициента трения при переходе от крупнозернистой к субмикrokристаллической структуре происходит сильное понижение износостойкости.

Механические и триботехнические свойства сплавов с антифрикционным покрытием

При разработке антифрикционного износостойкого покрытия на поверхности крупнозернистых и субмикrokристаллических сплавов ВТ6 и ВТ14 исходили из того, что для улучшения их триботехнических свойств необходимо, с одной стороны, обеспечить низкое сопротивление сдвигу, а с другой стороны, достаточно высокую твердость поверхностей трения для снижения составляющей силы трения и интенсивности деформационно-механического изнашивания. Кроме того, при субмикrokристаллической структуре температура синтеза покрытия должна быть не выше 500 °С, чтобы в процессе напыления покрытия отсутствовали изменения в субмикrokристаллической структуре, приводящие к понижению прочности. Этим условиям удовлетворяет разработанный комбинированный способ синтеза покрытия. В нем объединены в единый цикл процессы ионно-плазменной очистки поверхности, ионно-плазменное легирование и упрочнение подслоя, финишное формирование внешнего слоя с высокими показателями твердости и антифрикционности. Для магнетронно-плазменного распыления использована многокомпонентная катодная мишень состава Ti–C–Mo–S с соотношением компонентов, обеспечивающим синтез нанокomпозиционного покрытия с содержанием карбида титана и сульфида молибдена.

Согласно [9], в результате такой комбинированной обработки на поверхности сплавов с крупнозернистой и субмикrokристаллической структурой формируется покрытие, которое содержит титан, углерод, молибден и серу. Причем в поверхностном слое покрытия содержание углерода больше, чем в распыляемой катодной мишени, а также имеется кислород, что является следствием адсорбции кислорода и углерода при использованной паромасляной вакуумной откачке из рабочей камеры установки для напыления. Покрытие имеет нанокomпозиционную структуру из сульфида молибдена, карбида титана и рентгеноаморфной фазы при размере всех фаз меньше 100 нм.

Предварительное ионно-плазменное легирование поверхностного слоя при использовании многокомпонентной катодной мишени Ti–C–Mo–S сплавов позволило приблизить химический состав поверхности сплавов при обеих зеренных структурах к компонентному составу покрытия. Это обеспечило высокую когезивную прочность покрытия при его толщине 1.2–1.7 мкм. Так как предварительная модифицирующая обработка поверхности и напыление покрытия проводились при температуре ниже 500 °С, субмикrokристаллическая структура и фазовое состояние у обрабатываемых образцов сохранились. В [9] также установлено, что в результате такой обработки формируется градиентный по структурно-фазовому состоянию и твердости поверхностный слой. Методом наноиндентирования показано, что у сплава ВТ6 с субмикrokристаллической структурой микротвердость при переходе от основы к легированному подслою увеличивается с 5.5 до 6.5–7.0 ГПа при микротвердости нанокomпозиционного покрытия 8.0 ГПа.

При обеих зеренных структурах использованный комбинированный метод синтеза покрытия не повлиял на вид кривых течения и относительное удлинение до разрушения (рис. 3, а, кривые 1 и 3, 2 и 5). При этом предел текучести и предел прочности даже увеличились и эффект упрочнения от покрытия при субмикrokристаллической структуре выражен сильнее, чем при крупнозернистой структуре. Указанное влияние покрытия на деформационное поведение, прочность и пластичность сохраняется и после отжига при 220 °С (рис. 3, а, кривые 3 и 4, 5 и 6).

Еще больший положительный эффект покрытие оказало на триботехнические свойства сплавов в режиме сухого трения. Это следует из результатов исследования двух типов пар трения из титановых сплавов ВТ6 и ВТ14:

- антифрикционное покрытие имеется только на поверхности диска;
- антифрикционное покрытие имеется на поверхности диска, а поверхностный слой индентора упрочнен азотированием.

Методика триботехнических испытаний была идентична той, которая использовалась без модифицирующей обработки поверхностей трения. Установлено, что при наличии антифрикционного покрытия только на поверхности диска закономерности изменения коэффициента трения с ростом числа оборотов диска при крупнозернистой и субмикрористаллической структуре сохранились такими же, как при диске без покрытия (рис. 5). Однако при этом в несколько раз уменьшился коэффициент трения, как на стадии приработки, так и после ее завершения, и в большей степени этот эффект выражен при субмикрористаллической структуре (см. таблицу). Например, при диске и инденторе из сплава ВТ6 в результате синтеза на поверхности диска антифрикционного покрытия коэффициент трения уменьшился с 0.392 до 0.076 при крупнозернистой структуре и с 0.398 до 0.045 при субмикрористаллической структуре.

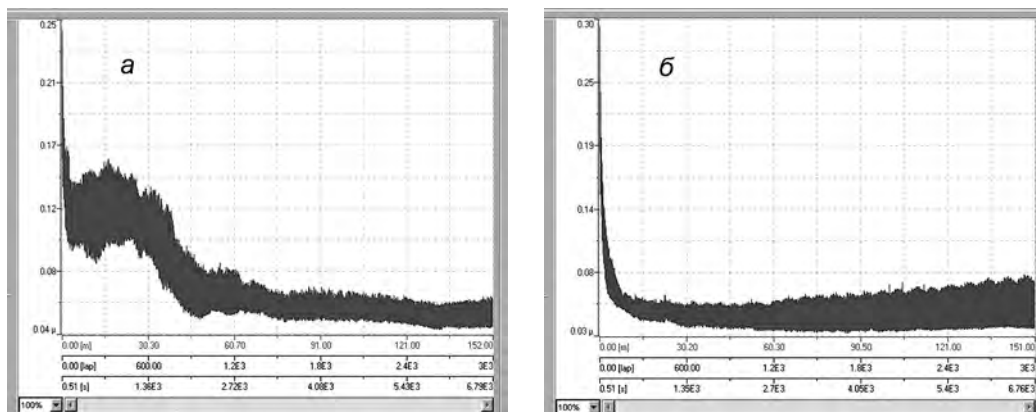


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от числа оборотов диска для пары из крупнозернистого (а) и субмикрористаллического (б) сплава ВТ6 при наличии на поверхности диска антифрикционного покрытия

Такое многократное уменьшение коэффициента трения при наличии на поверхности диска антифрикционного покрытия не могло не сказаться на интенсивности изнашивания составляющих пары трения. Наглядным подтверждением этого являются данные рис. 6, на котором приведены

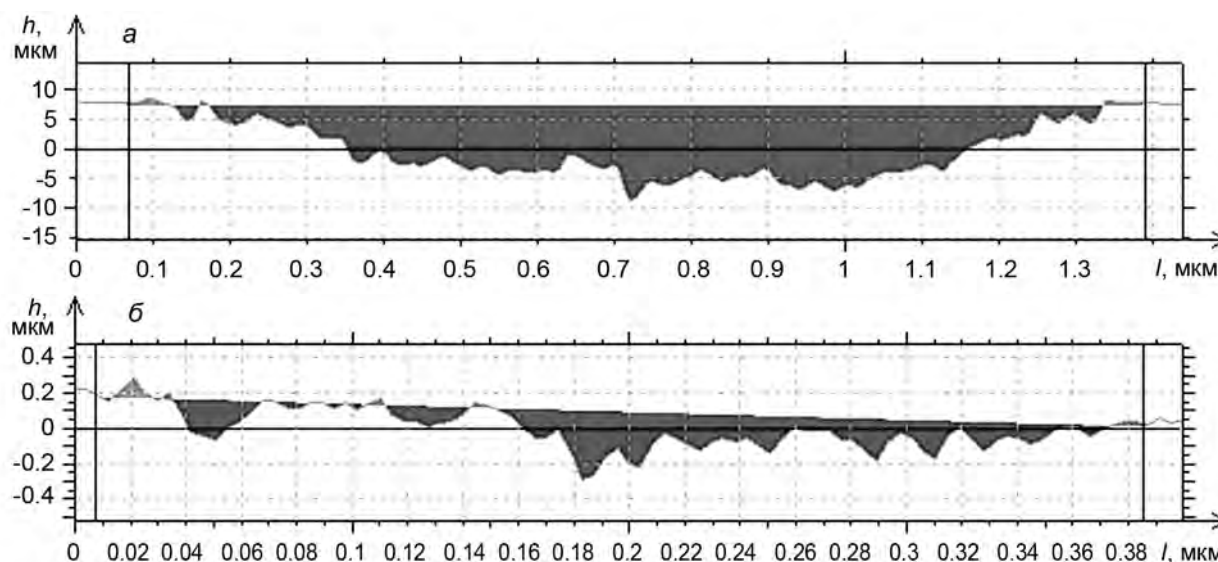


Рис. 6. Поперечное сечение трека износа диска для пары трения из сплава ВТ14: а – диск без покрытием; б – диск с покрытием

поперечные сечения трека износа диска без наличия на нем покрытия и с антифрикционным покрытием (h – глубина, l – ширина трека износа). Результаты измерения площади поперечного сечения трека износа на дисках и диаметра пятна износа индентора показали следующее. Независимо от зеренной структуры сплава при наличии покрытия на диске площадь поперечного сечения

трека износа в сотни раз меньше, чем при отсутствии покрытия, а диаметр пятна износа индентора меньше в несколько раз (см. таблицу). Например, в результате синтеза на поверхности дисков из субмикроструктурных сплавов ВТ6 и ВТ14 площадь трека износа уменьшилась соответственно в 420 и 590 раз при уменьшении диаметра пятна износа индикатора примерно в 6 раз. Эти данные свидетельствуют о существенном увеличении износостойкости составляющих пары трения в результате формирования на поверхности одной из составляющих пары наноконпозиционного антифрикционного покрытия.

С целью выяснения возможности дальнейшего улучшения триботехнических свойств пар трения из титановых сплавов изменяли фазовое состояние поверхностного слоя не только диска, но и индентора. На диске синтезировали антифрикционное покрытие, а поверхностный слой индентора упрочняли путем азотирования. У такой пары трения процесс приработки происходит при сравнительно небольшом коэффициенте трения (он меньше 0.14). Завершается стадия приработки при коэффициенте трения 0.040, и при дальнейшем увеличении числа оборотов диска он не изменяется (рис. 7). Упрочнение индентора привело к существенному повышению износостойкости диска; площадь поперечного сечения трека износа уменьшилась с 48 до 9 $\mu\text{м}^2$. Диаметр пятна износа индентора тоже уменьшился. То есть наибольший положительный эффект по улучшению триботехнических свойств пар трения из ($\alpha + \beta$)-титановых сплавов наблюдается, когда модифицируется химический и фазовый состав не только поверхности диска, но и индентора. При этом наблюдается существенное повышение износостойкости как диска, так и индентора.

Выполненное комплексное исследование показало возможность создания триботехнических сопряжений для работы без консистентной смазки из крупнозернистых и субмикроструктурных ($\alpha + \beta$)-титановых сплавов. Это достигается путем изменения структурно-фазового состояния обеих поверхностей трения. Причем на одной из поверхностей трения должно быть наноконпозиционное покрытие, содержащее сульфид молибдена, карбид титана и рентгеноаморфную фазу.

Предложенный ионно-плазменный способ синтеза антифрикционного покрытия с использованием многокомпонентной катодной мишени позволяет синтезировать покрытие при невысокой температуре с градиентным химическим и фазовым составом и уменьшением микротвердости при переходе от внешнего слоя к подслою, а затем к исходному состоянию сплава. Такое покрытие не ухудшило механические свойства сплавов, но обеспечило многократное уменьшение коэффициента трения (с 0.40 до 0.04) при одновременном сильном повышении износостойкости обеих составляющих пары трения. Еще больший эффект по улучшению триботехнических свойств достигнут при разнотипной структурно-фазовой модификации контактирующих поверхностей триботехнического сопряжения. Разработанные технологические режимы и использованные мишени Ti–C–Mo–S позволяют целенаправленно изменять триботехнические характеристики (коэффициент трения и износостойкость) путем изменения содержания сульфидов и карбидов. Эти данные являются важными для практического применения субмикроструктурных ($\alpha + \beta$)-титановых сплавов в кинематических передачах.

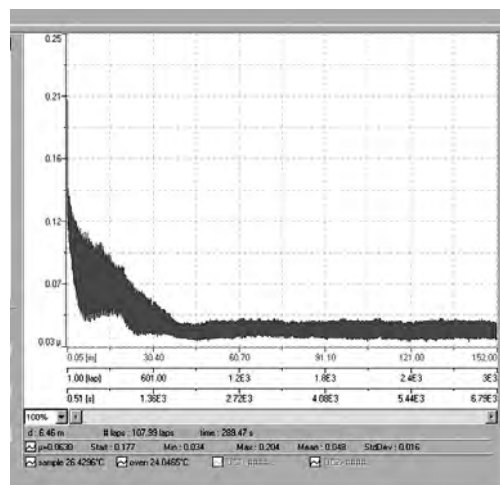


Рис. 7. Зависимость коэффициента трения от числа оборотов диска для пары азотированный индентор из сплава ВТ6 – диск из субмикроструктурного сплава ВТ6 с антифрикционным покрытием

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коробова Н.В., Беликов А.И., Панфилов Ю.В. // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2013. – № 1 (97). – С. 2–28.
2. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н., Левашов Е.А., Штанский Д.В. // Вопросы материаловедения. – 2008. – № 2. – С. 187–201.
3. Семенов А.П. // Трение и износ. – 2012. – Т. 33. – № 2. – С. 201–209.
4. Шустер Л.Ш., Мигранов М.Ш., Чертовских С.В., Садыкова А.Я. // Трение и износ. – 2005. – Т. 26. – № 2. – С. 208–214.

5. Мигранов М.Ш., Шустер Л.Ш. // Изв. вузов. Машиностроение. – 2003. – № 9. – С. 39–43.
6. Шустер Л.Ш., Мигранов М.Ш., Столяров В.В. // Вестник машиностроения. – 2004. – № 7. – С. 37–40.
7. Столяров В.В., Шустер Л.Ш., Чертовских С.В. // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2006. – № 10. – С. 11–19.
8. La Pei Qing, Ma Ji Qiang, Zhu Yuntian T., et al. // Acta Mater. – 2005. – V. 53. – P. 5167–5173.
9. Савостиков В.М., Потекаев А.Н., Табаченко А.Н. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 9. – С. 71–77.

Томский государственный университет,
Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова ТГУ,
г. Томск, Россия
E-mail: dudarev@spti.tsu.ru

Поступила в редакцию 10.01.14.

Потекаев Александр Иванович, д.ф.-м.н., профессор, директор;
Табаченко Анатолий Никитович, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр., ведущ. науч. сотр.;
Савостиков Виктор Михайлович, к.т.н., ведущ. технолог;
Дударев Евгений Федорович, д.ф.-м.н., профессор, гл. науч. сотр.;
Бакач Галина Павловна, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр., инженер-исследователь;
Скосырский Анатолий Брониславович, мл. науч. сотр., инженер-исследователь.