

УДК 669.295:539.536/538

ПОВЫШЕНИЕ ТВЕРДОСТИ И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО ТИТАНА АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ЦЕМЕНТАЦИЕЙ¹

© 2023 г. И.В. Тамбовский^{1*,2*}, С.А. Кусманов^{2*}, Т.Л. Мухачева^{1*,2*}, Б.Л. Крит^{1*,3*}, И.В. Суминов^{1*}, Р.С. Хмыров^{1*}, И.Р. Палёнов^{1*}, Р.А. Вдовиченко^{1*}, В.И. Морозов^{1*}

^{1*}ФГБОУ ВО Московский государственный технологический университет (МГТУ)

«СТАНКИН», Москва

E-mail: ramstobiliti@gmail.com

^{2*}ФГБОУ ВО Костромской государственный университет, Кострома

^{3*}ФГБОУ ВО Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва

Поступила в редакцию 20 января 2023 г.

После доработки 10 февраля 2023 г. принята к публикации 20 февраля 2023 г.

Рассмотрена возможность использования технологии анодной электролитно-плазменной цементации в нетоксичном электролите для повышения микротвердости и износостойкости технически чистого титана. Исследованы морфоструктура и шероховатость поверхности материала после насыщения, изучено распределение микротвердости в поверхностном слое и трибологическое поведение модифицированной поверхности. Испытания на износостойкость проводились в условиях сухого трения с использованием инструментальной легированной закаленной стали в качестве контртела. Установлено, что электролитно-плазменная цементация в водном электролите, содержащем хлорид аммония и глицерин, в 3,5 раза повышает поверхностную твердость, до 900 $HV_{0,01}$, за счет образования диффузионного слоя. На трибологическое поведение влияют высокотемпературное окисление поверхности, приводящее к образованию наружного оксидного слоя, формирование модифицированного слоя и поверхностный рельеф титана. Коэффициент трения после обработки увеличивается в 1,2 раза, а массовый износ снижается в 3,4 раза по сравнению с необработанной поверхностью деталей из титана.

Ключевые слова: инженерия поверхности; электролитно-плазменная цементация; технический титан; шероховатость поверхности; микротвердость; износостойкость.

Сплавы на основе титана обладают уникальным сочетанием химических, физических, механических и технологических характеристик, что обуславливает их широкое применение в ядерной энергетике, авиации, ракетостроении, космической технике, судостроении, машиностроении, черной и цветной металлургии, целлюлозно-бумажной, пищевой и химической промышленности, медицине, приборостроении, электронике [1, 2]. Однако активное использование титановых сплавов во многих случаях сдерживается свойственной им недостаточной износостойкостью, поэтому изделия из них необходимо подвергать

поверхностному модифицированию [1—6]. По данным ряда работ повышение износостойкости достигается в результате азотирования [1, 7], цементации [4, 6], борирования [5, 8]. Наиболее целесообразным и перспективным видом инженерии поверхности в данном контексте большинство исследователей считают химико-термическую, в частности электролитно-плазменную обработку [5, 8, 9]. В нашей работе изучена возможность повышения твердости и износостойкости титановой поверхности анодной электролитно-плазменной цементацией в электролите, содержащем хлорид аммония и глицерин.

Материалы и методика эксперимента. Цилиндрические образцы из технически чистого титана ВТ1-0 диаметром 11 и высотой 15 мм шлифовали наждачной бумагой до шероховатости поверхности $R_a = 1,00 \pm 0,10$ мкм и

¹Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-79-30058) с использованием оборудования Центра коллективного пользования МГТУ «СТАНКИН».

очищали ацетоном в ультразвуковой ванне. Анодную электролитно-плазменную цементацию (АЭПЦ) проводили в водном растворе электролита, содержащем хлорид аммония (10—15 мас.%) и глицерин (10 мас.%), при температурах 800—900 °С с использованием цилиндрического электролизера при обеспечении продольного обтекания образца электролитом. Образцы подключались к положительному выводу источника питания. В верхней части камеры-катода электролит переливался через край в поддон и далее прокачивался через теплообменник со скоростью потока 2,5 л/мин. Температура электролита, охлаждаемого водопроводной водой, поддерживалась равной 25 ± 2 °С на входе в электролизер. После подачи напряжения 220 В от источника постоянного тока образцы погружались в электролит с последующей коррекцией напряжения до 150—190 В, обеспечивающих достижение указанных температур цементации при силе тока 7 ± 1 А.

Температуру образцов измеряли с точностью до 2% хромель-алюмелевой термопарой М89-К1, подключенной к мультиметру МС-8221. Термопара устанавливалась в отверстие на оси внутри образца на расстоянии 2 мм от нагреваемой поверхности. Диффузионное насыщение проводили в течение 5 мин (по три образца на каждую точку), после чего образцы охлаждали в электролите (закалка от температуры насыщения при отключении напряжения). Затем образцы промывали водой и сушили.

Фазовый состав поверхностных слоев исследовали на дифрактометре с CoK_α -излучением и сканированием в режиме $\theta/2\theta$ с шагом 0,026 град. и скоростью 4,5 град/мин.

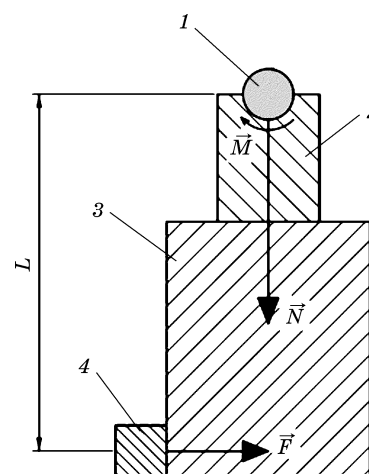
Структуру поверхностного слоя образцов после цементации и травления в водном растворе плавиковой и азотной кислот в течение 30—60 с изучали с использованием оптического металлографического микроскопа Micromed MET с цифровой визуализацией изображений. Элементный микроанализ диффузионных слоев проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX-анализ) с использованием растрового электронного микроскопа Phenom ProX с системой Phenom ProSuit.

Микротвердость поперечных сечений обработанных образцов измеряли на микротвердомере Falcon 503 по Виккерсу при нагрузке 0,1 Н. На каждом образце выполня-

ли семь отпечатков, величину твердости $HV_{0,01}$ определяли как среднее значение по пяти пунктам, за исключением максимального и минимального значений.

Морфологический анализ поверхности проводился с использованием также растрового электронного микроскопа Phenom ProX. Шероховатость поверхности измеряли профилометром TR-200. Изменение массы образцов определяли на электронных аналитических весах CitizonCY224C с точностью $\pm 0,0001$ г после промывки образцов дистиллированной водой (для удаления следов солей) и последующей сушки.

В испытаниях на трение использовалась схема трения вал—втулка (фиг. 1). Контроль изготавливалось из инструментальной легированной стали (содержание элементов, мас. %: Cr 0,9—1,2; W 1,2—1,6; Mn 0,8—1,1; C 0,9—1,05) в виде пластины с полукруглой выемкой диаметром 11 мм, охватывающей поверхность образца. Образец крепился на валу, приводимом в движение электродвигателем. Тензодатчик, измеряющий прижимающее усилие, устанавливался на платформе, скользящей по цилиндрическим направляющим. Перемещение платформы и нагружение пары трения обеспечивалось с помощью пневматического цилиндра. Цилиндр, направляющие и платформа закреплены на кривошипе, ось вращения которого совпадала с осью вращения образца. Враще-



Фиг. 1. Схема трения вал—втулка: 1 — образец; 2 — контрольное тело; 3 — маятник; 4 — тензодатчик; M — момент силы трения; N — сила, действующая на контрольное тело и маятник со стороны образца, F — сила, действующая на маятник со стороны тензодатчика, L — расстояние от оси вращения до оси симметрии (датчик деформации)

ние кривошипа ограничивалось его соединением со вторым тензодатчиком, предназначенным для измерения момента M силы трения. Такая схема позволяет сохранить общую ось вращения образца и контртела по мере их изнашивания. Испытания на трение проводились в режиме сухого трения при нагрузке 10 Н. Скорость скольжения образца по контртелу составила 1,555 м/с. Путь трения 1000 м. Для изучения морфоструктуры поверхности дорожек трения использовался многофункциональный растровый электронный микроскоп Phenom ProX.

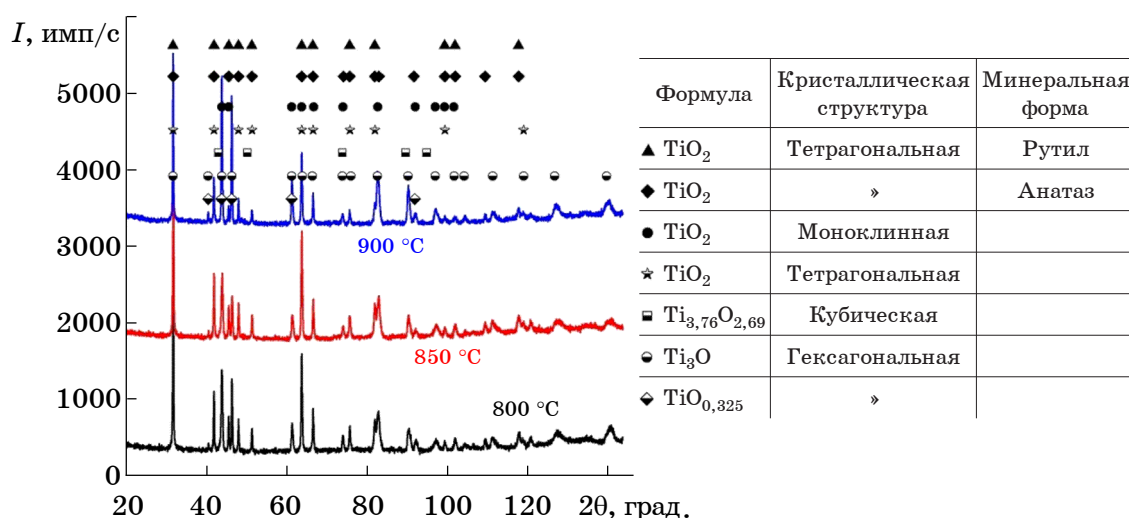
Результаты эксперимента и их обсуждение. Необходимое напряжение для нагрева образца до 800—900 °С зависит от концентрации хлорида аммония в рабочем растворе. При цементации в растворе электролита с глицерином, в котором содержится 10 мас.% хлорида аммония, устойчивая температура нагрева детали не превышает 850 °С. После повышения концентрации хлорида аммония до 15 мас.% возможно проведение цементации при 900 °С. В этих условиях плотность тока равна 1,0—1,2 А/см².

Электролитно-плазменное насыщение в водном электролите сопровождается высокотемпературным окислением поверхности титана. Интенсивность окисления имеет прямую зависимость от температуры обработки. Сформированный на поверхности оксидный слой, являясь диэлектриком, занижает максимально возможную температуру цементации до 900 °С, так как электролитно-плазменный нагрев в других по составу электролитах возможен до 950—1000 °С [10—12]. Данный факт

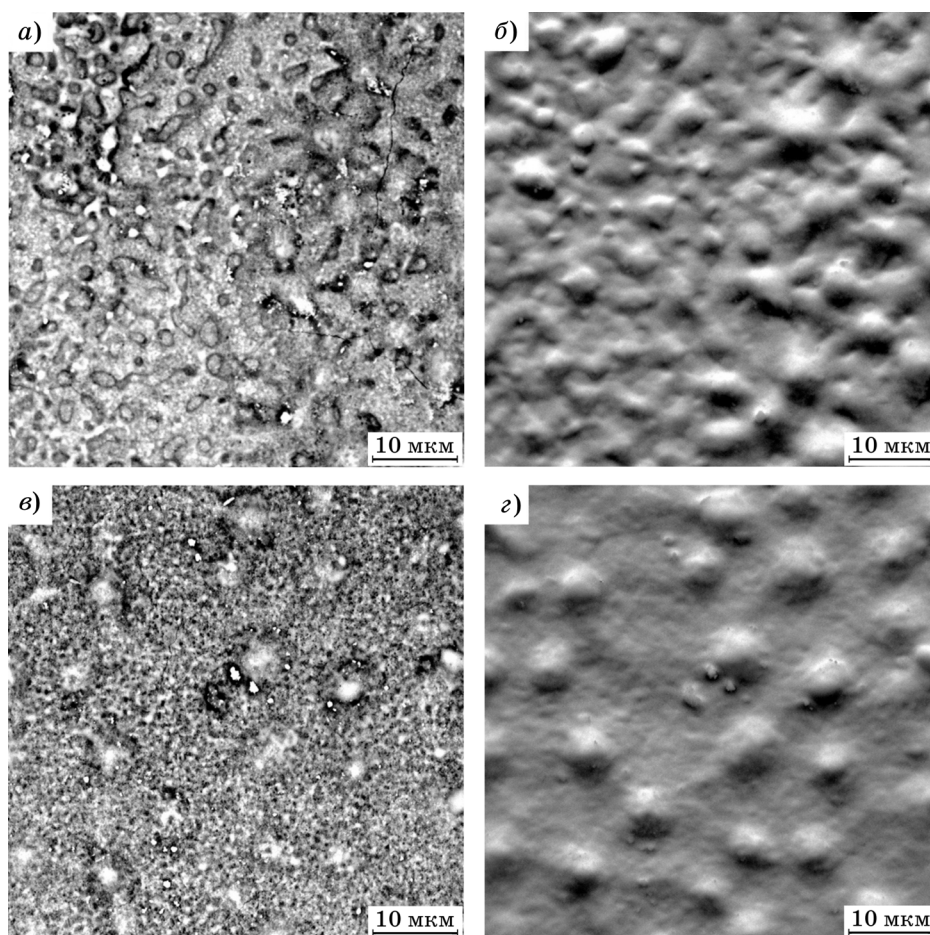
указывает на интенсивное окисление поверхности технического титана при обработке в электролите, содержащем глицерин.

Рентгеновский анализ поверхности после АЭПЦ в электролите, содержащем 15% хлорида аммония и 10% глицерина, показал, что обработка при 800 °С приводит к образованию в поверхностном слое преимущественно TiO_2 в виде рутила с тетрагональной кристаллической структурой (фиг. 2). Кроме того, рентгеноструктурно выявляется фаза TiO_2 с моноклинной сингонией и $\text{TiO}_{0,325}$ с гексагональной сингонией. С повышением температуры насыщения до 850—900 °С фазовый состав наружного оксидного слоя изменяется. После обработки при 850 °С преимущественно обнаруживается TiO_2 в виде анатаза тетрагональной структуры, а также $\text{Ti}_{3,76}\text{O}_{2,69}$ кубической и Ti_3O гексагональной сингонии. Процесс АЭПЦ при 900 °С обеспечивает формирование на поверхности оксидного слоя смешанного состава, представленного в виде TiO_2 и Ti_3O . При этом кристаллическая структура оксидов соответствует описанным ранее, полученным при других температурах насыщения. Методом EDX-анализа в поперечном сечении образца после цементации при 850 °С показано, что в оксидном слое содержится, мас. %: Ti 59,3; O 37,6; N 2,9; C 0,2.

На фиг. 3 приведена морфоструктура поверхности образца технического титана BT1-0 после цементации при 800 и 900 °С в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония и 5 мас.% аммиака. Наиболее развитый поверхностный рельеф характерен для



Фиг. 2. Рентгенограммы поверхности образца титана BT1-0 после АЭПЦ при температурах 800—900 °С в течение 5 мин в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония и 10 мас.% глицерина



Фиг. 3. Морфоструктура поверхности образца технического титана BT1-0 после цементации при 800 (а, б) и 900 °С (в, г) в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония и 5 мас.% аммиака

поверхности после цементации при 800 °С (фиг. 3, а, б). С повышением температуры насыщения до 900 °С интенсифицируется высокотемпературное окисление, изменяется фазовый состав наружного слоя, неровности и трещины заполняются оксидами и рельеф выравнивается.

В результате высокотемпературного окисления поверхности и конкурирующего с ним анодного растворения шероховатость R_a и R_z поверхности титана закономерно уменьшается (таблица). Максимальное снижение средней шероховатости R_a от исходного значения 1,0 до 0,6 мкм наблюдается после обработки титана в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония, при температуре 900 °С, что коррелирует с результатами морфологического анализа поверхности цементированных образцов.

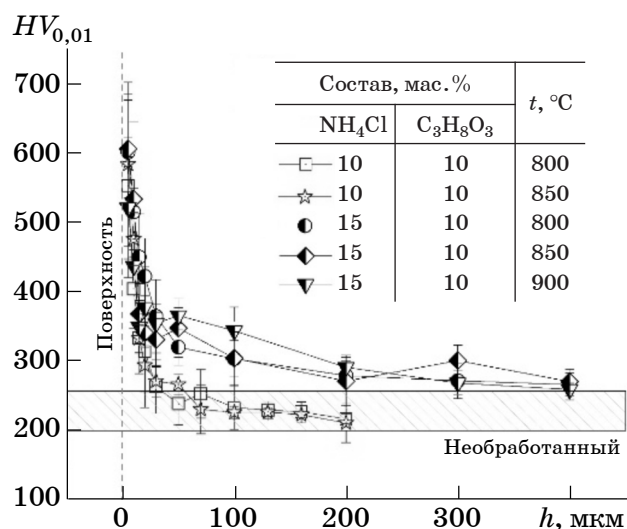
Изучение распределения микротвердости в поверхностном слое титана показало, что самые высокие ее значения наблюдаются в приповерхностном слое на глубине не более

5—6 мкм (фиг. 4). В этом случае после цементации при 850—900 °С в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония и 10 мас.% глицерина, значения микротвердости достигают $900 \pm 50 HV_{0,01}$, что в 3,5 раза выше, чем у необработанного материала. В среднем на глубине 10 мкм микротвердость слоя $600 \pm 100 HV_{0,01}$ достигается после цементации во всех исследуемых режимах обработки, однако толщина упрочненного слоя значительно выше у образцов, которые обрабатывались в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония.

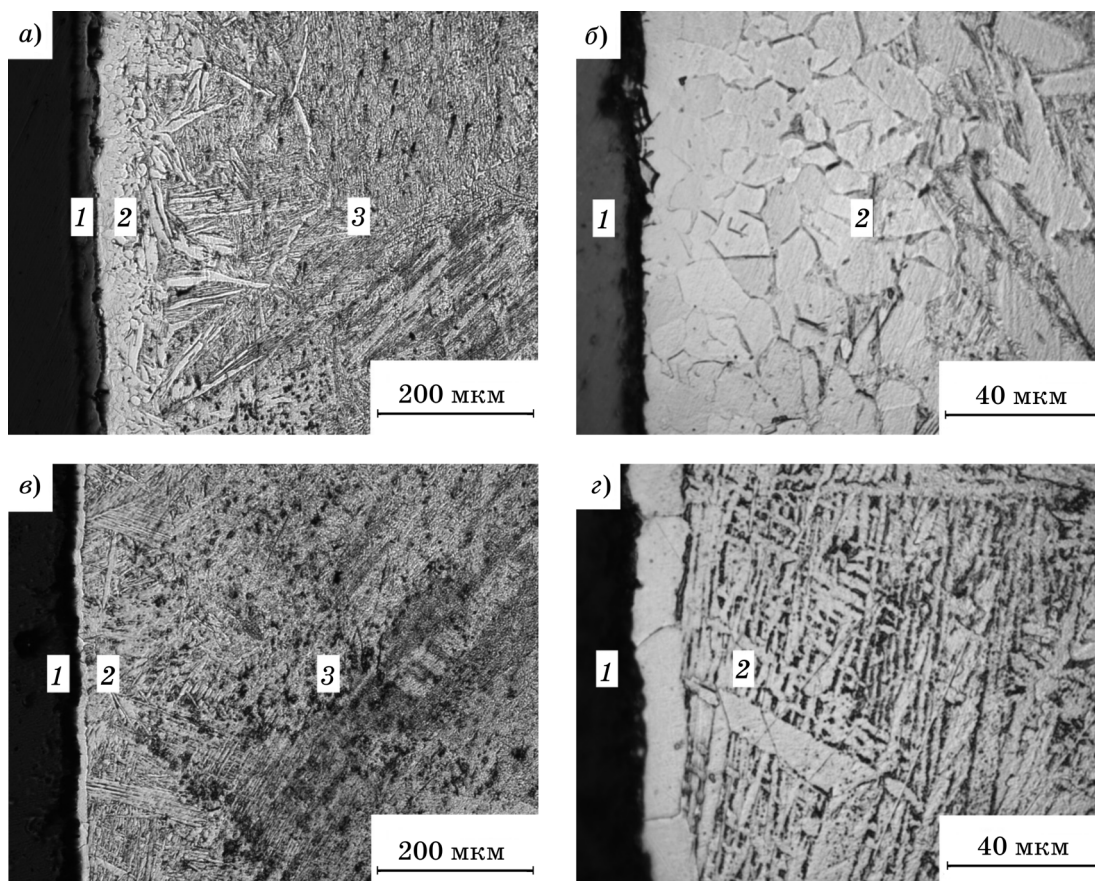
На фиг. 5 показано поперечное сечение образца из технического титана BT1-0 после АЭПЦ при температурах 800 и 900 °С в течение 5 мин в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония и 10 мас.% глицерина. Изменения в структуре титана и формирование модифицированного слоя указывают на диффузию углерода, что объясняет увеличение микротвердости в слое. Диффузия углерода подтверждается данными

**Шероховатость R_a и R_z поверхности,
коэффициент трения μ и убыль массы Δm
образцов технического титана при трении в
различных условиях до и после цементации**

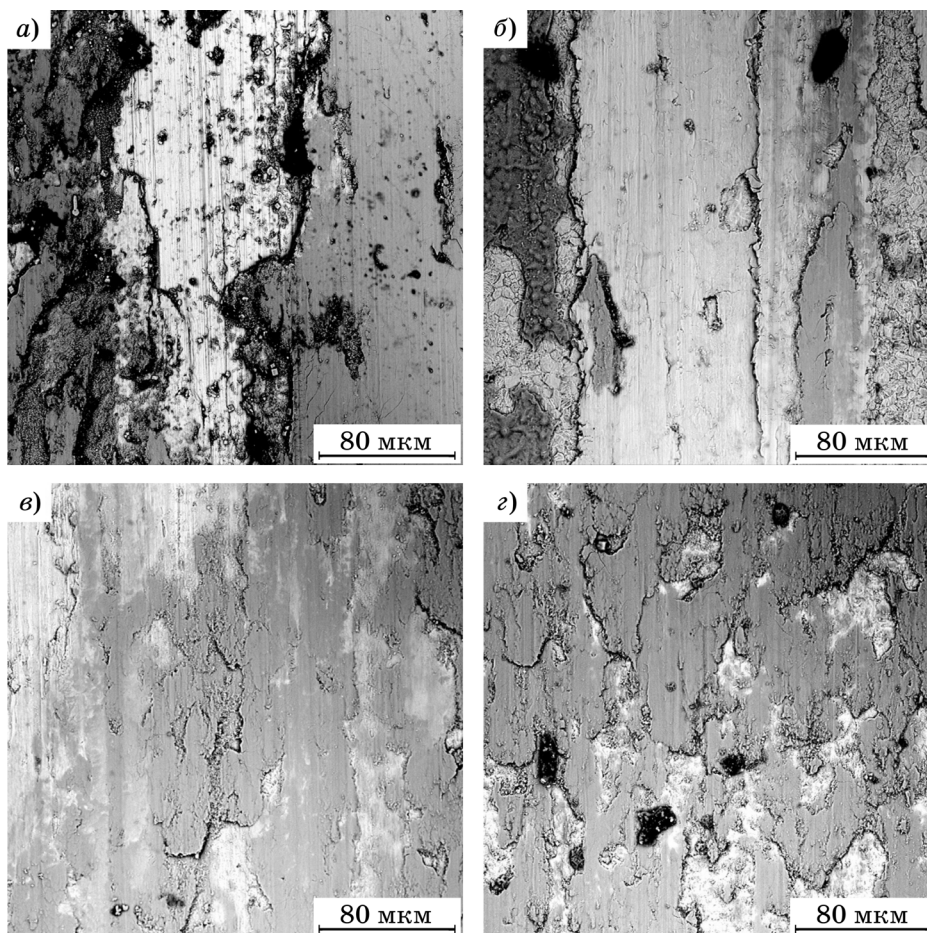
Состав электролита и температура АЭПЦ			Характеристики и свойства поверхности			
$C_3H_8O_3$	NH_4Cl	$t, ^\circ C$	R_a	R_z	μ	$\Delta m, \text{мг}$
мас. %			мкм			
10	10	800	$0,66 \pm 0,03$	$4,72 \pm 0,37$	0,539	1,4
10	10	850	$0,77 \pm 0,03$	$5,19 \pm 0,38$	0,564	1,1
10	15	800	$0,63 \pm 0,07$	$3,76 \pm 0,27$	0,564	1,2
10	15	850	$0,69 \pm 0,03$	$4,19 \pm 0,23$	0,658	2,0
10	15	900	$0,60 \pm 0,07$	$3,87 \pm 0,39$	0,658	2,2
Необработанный титан BT1-0			$1,00 \pm 0,10$	$6,98 \pm 0,54$	0,465	3,7



Фиг. 4. Распределение микротвердости в поверхностном слое толщиной h технического титана BT1-0 после АЭПЦ при разных условиях процесса



Фиг. 5. Поперечное сечение образца технического титана BT1-0 после АЭПЦ при температуре 800 °C (а, б) и 900 °C (в, г) в течение 5 мин в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония и 10 мас.% глицерина: 1 — оксидный слой; 2 — диффузионный слой; 3 — исходная структура



Фиг. 6. Морфоструктура поверхности дорожек трения на образце технического титана ВТ1-0 до (а) и после (б—з) цементации при разных температурах и варьировании концентрации хлорида аммония в электролите с глицерином (б — 850 °С, 10 мас.% хлорида аммония; в — 800 °С, 15 мас.% хлорида аммония; з — 850 °С, 15 мас.% хлорида аммония)

EDX-анализа. После цементации титана при 800 °С максимальное содержание углерода (0,43 мас.%) выявлено на расстоянии около 80 мкм от края поверхности. На расстоянии до 5 мкм отмечается содержание 3,4 мас.% азота и 8 мас.% кислорода, с увеличением расстояния содержание кислорода уменьшается, а азот не обнаруживается. С повышением температуры цементации содержание кислорода в модифицированном слое увеличивается, а углерода уменьшается, что можно объяснить интенсификацией высокотемпературного окисления, которое тормозит диффузию углерода и способствует диффузии кислорода в глубину образца.

Трибологические испытания образцов титана до и после цементации в разных условиях показали, что коэффициент трения μ поверхности после обработки всегда возрастает (см. таблицу). Минимальное значение коэффициента трения отмечено у образца

после обработки при 800 °С в электролите, содержащем 10 мас.% хлорида аммония, а максимальное — после обработки при 900 °С в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония. При температуре насыщения 800 °С оксидный слой достаточно прочно связан с нижележащим слоем (подложкой). Повышение температуры цементации приводит к ослаблению связи оксидного слоя с подложкой из-за влияния сжимающих напряжений. В результате наружный слой легко отслаивается и трение идет по нижележащему подслою, характеризующемуся более высоким коэффициентом трения. Минимальная интенсивность изнашивания наблюдается после цементации титана при 850 °С в электролите, содержащем 10 мас.% хлорида аммония, а также при 800 °С в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония. В этих условиях износостойкость поверхности модифицированного образца тита-

на в 3,4 раза выше, чем у необработанного образца. Незначительное повышение убыли массы при трении образцов после цементации при 850—900 °С в электролите, содержащем 15 мас.% хлорида аммония, связано с ослаблением связи оксидов с основным металлом, рыхлостью наружного оксидного слоя, который легко отслаивается от поверхности при трении. Результаты морфологического анализа поверхности дорожек трения до и после цементации в разных условиях (фиг. 6, а—г) коррелируют с испытаниями на износостойкость (см. таблицу). На фотографиях дорожек трения видны следы пластического деформирования, разрывы и отслаивания оксидного слоя (фиг. 6, б—г).

Выводы. 1. Анодная электролитно-плазменная цементация (АЭПЦ) позволяет сформировать диффузионный слой в структуре титана толщиной более 100 мкм, микротвердость которого более чем в 3,5 раза превышает микротвердость необработанного материала.

2. Показано, что в результате АЭПЦ образцов титана ВТ1-0 их трибологическое поведение существенно изменяется. Износостойкость деталей после модифицирования поверхности повышается в 3,4 раза. Обработка также позволяет снизить среднюю шероховатость поверхности и контролируемо изменять антифрикционные характеристики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дробов, А.Н. Влияние ионно-плазменного азотирования на износостойкость и характер изменения шероховатости поверхности титановых сплавов ВТ1-0, ВТ6 и ОТ4-1 / А.Н. Дробов, М.Н. Босяков, И.Л. Поболь // Литье и металлургия. 2022. №2. С.78—83.
2. Каталог продукции и услуг НПК «Титановые сплавы». — СПб. : НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», 2019. 56 с.

3. Гриценко, Б.П. Повышение износостойкости технически чистого титана ВТ1-0 и сплава ВТ6 / Б.П. Гриценко, Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, К.В. Круковский, Н.В. Гирсова, А.Д. Тересов // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2011. Т.13. №4(3). С.1009—1013.
4. Спиридонов, М.А. Влияние цементации на структуру и свойства титанового сплава ВТ1-0 / М.А. Спиридонов, А.А. Куколев, Л.Е. Куц, Н.А. Вавилина // Сб. науч. статей 2-й Междунар. науч. конф. перспективных разработок молодых ученых : в 3 т. — Курск : [без изд.], 2021. С.177—180.
5. Czerwinski, F. Thermochemical treatment of metals / F. Czerwinski // Heat Treatment — Conventional and Novel Applications. — L. : IntechOpen, 2012. P.422.
6. Belkin, P.N. Plasma electrolytic carburising of metals and alloys / P.N. Belkin, S.A. Kusmanov // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2021. V.57. №1. P.19—50.
7. Рамазанов, К.Н. Ионное азотирование титанового сплава ВТ6 в тлеющем разряде с эффектом полого катода / К.Н. Рамазанов, И.С. Рамазанов // Вест. УГАТУ. 2014. №2. С.41—46.
8. Иванов, С.Г. Борирование титана ВТ1-0 из насыщающих обмазок / С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, С.А. Иванова, И.А. Гармаева, А.М. Гурьев // Grand Altai Research & Education. 2016. №1. С.57—63.
9. Aliofkhazraei, M. Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations / M. Aliofkhazraei, D.D. Macdonald, E. Matykina, E.V. Parfenov, V.S. Egorkin, J.A. Curran, S.C. Troughton, S.L. Sinebryukhov, Gnedenkov S.V., T. Lampke, F. Simchen, H.F. Nabavi // Appl. Surf. Sci. Advances. 2021. V.5. Art.100121.
10. Kusmanov, S.A. Improving the wear resistance of VT22 titanium alloy by anodic plasma electrolytic boriding / S.A. Kusmanov, I.V. Tambovskii, I.A. Kusmanova, P.N. Belkin // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2021. V.57. №4. P.419—424.
11. Kusmanov, S.A. Anode plasma electrolytic borocarburing of alpha + beta-titanium alloy / S.A. Kusmanov, I.V. Tambovskiy, S.A. Silkin, I.A. Kusmanova, P.N. Belkin // Surf. Interfaces. 2020. V.21. Art.100717.
12. Kusmanov, S. Anodic plasma electrolytic nitrocarburing of Ti6Al4V alloy (SMT31) / S. Kusmanov, I. Kusmanova, I. Tambovskiy, P. Belkin, V. Parfenyuk // Surf. Eng. 2019. V.35. №3. P.199—204.