

На правах рукописи



ЗАЙНЕТДИНОВА ГУЛЬНАРА ТАХИРОВНА

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА, ТЕРМИЧЕСКОЙ И
ХИМИКОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТОК НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ
ПСЕВДО β -ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ**

Научная специальность

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов
(технические науки)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2024 год

Работа выполнена на кафедре 1102 «Материаловедение и технология обработки материалов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: – доктор технических наук,
профессор **Скворцова Светлана Владимировна**

Официальные оппоненты: – **Попов Артемий Александрович**
доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
заведующий кафедрой

– **Полькин Владислав Игоревич**,
кандидат технических наук,
Некоммерческое партнерство «Центр по развитию цинка»,
генеральный директор

Ведущая организация: – ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»

Защита диссертации состоится «26» декабря 2024 г. в 11 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3. ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте <https://mai.ru/events/defence/?bypost=Y>.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования:

Задача повышения качества и эффективности работы техники всегда остается актуальной. Создание долговечных, высокопроизводительных, экономичных машин и механизмов невозможно без обеспечения равномерного движения узлов с низкими значениями коэффициента трения между поверхностями. Для этих целей выбираются или создаются новые материалы, которые должны сочетать высокую твердость и износостойкость, а также коррозионную стойкость при работе в агрессивных средах. Повышение срока службы и надежности узлов трения представляет актуальную научную и практическую задачи.

Сплавы на основе титана в настоящее время не используются для изготовления деталей, работающих в условиях трения, т.к. они имеют низкую износостойкость. Однако, благодаря их высокой удельной прочности, твердости, высокой коррозионной стойкости и способности работать при повышенных температурах, их можно рассматривать как перспективные материалы для данной области применения.

Одним из наиболее известных способов повышения антифрикционных характеристик изделий является химико-термическая обработка, в том числе азотирование и нанесение покрытия из нитрида титана. В настоящее время существуют технологии объемного и поверхностного упрочнения титановых сплавов для повышения их износостойкости. Например, разработана технология вакуумного ионно-плазменного азотирования (ВИПА) компонентов медицинских изделий из титанового сплава ВТ6, которая обеспечила создание на их поверхности модифицированного слоя, что позволило полностью исключить их износ в паре трения со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом.

Однако вопросы, связанные с возможностью применения вакуумной ионно-плазменной обработки (ВИПО) в технологической цепочке изготовления изделий, работающих в других условиях трения, например, в подшипниках, не нашли отражения в проведенных до настоящего времени исследованиях.

Из российских титановых сплавов наиболее перспективными для изготовления высоконагруженных деталей, работающих в условиях трения, являются высокопрочные сплавы псевдо- β -класса типа ВТ22 или Ti-5553, так как они обладают рядом преимуществ: хорошей технологической пластичностью в закаленном состоянии, низким удельным весом и высокой твердостью в термически упрочненном состоянии. Одной из характерных их особенностей является возможность эффективного управления комплексом свойств посредством термической обработки. Общие закономерности изменения физико-механических и эксплуатационных свойств в зависимости от режимов

термической обработки для данного класса сплавов хорошо известны. Однако далеко не всегда применение разработанных ранее режимов термической обработки обеспечивают прогнозируемый результат. Выбор определенных режимов термической обработки зависит не только от требуемого уровня физико-механических и эксплуатационных свойств конечной детали, но и от химического состава сплава и технологического маршрута изготовления полуфабриката.

Таким образом, исследование влияния термической и химико-термической обработок на объемную и поверхностную структуру псевдо β -титановых сплавов, их твердость и износостойкость, а также совершенствование технологий их обработки является актуальной научной и практической задачей.

Цель диссертационной работы состояла в установлении закономерностей влияния химического и фазового состава, поверхностной и объемной структуры на твердость псевдо β -титановых сплавов при термической и вакуумной ионно-плазменной обработках и разработке на этой основе технологических режимов их обработки, обеспечивающих высокий уровень триботехнических характеристик.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Обосновать выбор системы легирования для создания сплавов на основе титана с высокой твердостью.

2. Установить влияние температуры нагрева под закалку на формирование фазового состава, структуры и твердость промышленных и опытных псевдо β -титановых сплавов.

3. Установить влияние температуры старения и времени выдержки на формирование фазового состава, структуры и твердость промышленных и опытных псевдо β -титановых сплавов.

4. Установить влияние температуры нагрева и времени выдержки при вакуумной ионно-плазменной обработке на формирование фазового состава, объемной и поверхностной структуры в промышленных и опытных псевдо β -титановых сплавах и их влияние на свойства.

5. Определить влияние режимов вакуумной ионно-плазменной обработки на триботехнические характеристики промышленных и опытных псевдо β -титановых сплавов.

6. Разработать алгоритм выбора состава псевдо β -титановых сплавов и технологической схемы и режимов обработки полуфабрикатов и изделий для обеспечения высокой твердости и износостойкости.

Научная новизна

1. Обоснован выбор системы легирования для создания сплавов на основе титана с высокой твердостью. Показано, что для получения максимального упрочнения молибденовый эквивалент $[Mo]_{\text{экв}}$ псевдо β -сплавов должен находиться в пределах 12-14. Разработан новый псевдо β -титановый сплав: Ti-6Al-4V-1Mo-1Cr-3,5Fe-2Sn-2Zr, который по технологическим свойствам не отличается от промышленных титановых сплавов данного класса, а в термоупрочненном состоянии позволяет получить уровень твердости на 2 – 4 единицы HRC больше, чем у сплавов VT22 и Ti-5553.

2. Установлено, что для получения высокой твердости (49-53 ед. HRC) псевдо β -титановых сплавов закалку необходимо проводить с температуры на 30-50°C ниже температуры полиморфного превращения, что позволяет сохранить в структуре небольшое количество частиц первичной α -фазы и исключить рекристаллизацию β -фазы. Это обеспечивает сохранение в структуре повышенной плотности дислокаций, обеспечивающей более интенсивное протекание процессов распада метастабильной β -фазы при последующем старении.

3. Установлено, что при вакуумной ионно-плазменной обработке, сочетающей процессы азотирования и нанесения нитрида титана, на поверхности формируется плотное беспористое покрытие TiN толщиной около 2 мкм, переходящее в твердый раствор азота в α -титане глубиной до 100 мкм, содержащий частицы Ti_2N . Это позволило создать физико-химический контакт на границе раздела покрытие–твердый раствор и исключить скалывание покрытия при испытаниях на трение.

4. Установлено, что минимальный износ при испытаниях на трение с контртелом из стали ШХ15 или керамикой ZrO_2 имели образцы из псевдо β -титановых сплавов с нитридным покрытием, нанесенным на поверхность после азотирования, но при максимальном коэффициенте трения, обусловленном образованием на поверхности капельной фазы.

5. Доказано, что химический состав не оказывает существенного влияния на износостойкость псевдо β -титановых сплавов, подвергнутых упрочняющей термической и вакуумной ионно-плазменной обработкам и имеющих $[Mo]_{\text{экв}} = 12 \div 14$ при содержании алюминия 6,0-7,0 масс. %.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Доказано, что сочетание упрочняющей термической и вакуумной ионно-плазменной обработок, включающее закалку, старение, азотирование и нанесение покрытия из нитрида титана, позволяет создать в псевдо β -титановых сплавах объемную и поверхностную структуру, обеспечивающую высокую

твердость и износостойкость.

2. Разработан режим упрочняющей термической обработки для псевдо β -титановых сплавов с $[Mo]_{\text{экв}}=12-14$, включающий нагрев на $30-50^{\circ}\text{C}$ ниже температуры полиморфного превращения с последующей закалкой в воде и старение при температуре 475°C в течение 25 часов, что позволило получить объемную твердость 49-53 ед. HRC.

3. Разработан режим вакуумной ионно-плазменной обработки псевдо β -титановых сплавов с $[Mo]_{\text{экв}}=12-14$, включающий азотирование в среде 84% Ar и 16% N при температуре $560-580^{\circ}\text{C}$ в течение 40 минут с последующим нанесением нитридного покрытия при температуре 400°C в течение 30 минут, что позволило создать в поверхностных слоях структуру, состоящую из TiN, Ti_2N и твердого раствора внедрения азота в α -титане, которая позволила повысить твердость с 500 до $1200\text{HV}^{0,05}$ и в 10 раз снизить износ при испытании на трение в паре со стальным ШХ15 и керамическим ZrO_2 контртелами. Разработанные технологические рекомендации были использованы ООО «Дона-М» при разработке технологии обработки опытных образцов медицинского изделия «Комплекс универсальный для поддержки насосной функции левого и правого желудочков сердца – «СТРИМ КАРДИО»», что подтверждено соответствующим актом.

Методология и методы исследования:

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых и государственные стандарты Российской Федерации.

Диссертационная работа выполнена с использованием современных методов исследования: металлографического и рентгеноструктурного анализов, измерения твердости и микротвердости, испытаний на трение.

Положения, выносимые на защиту

1. Обоснование выбора системы легирования для создания сплавов на основе титана с высокой твердостью.

2. Закономерности влияния температуры нагрева под закалку, температуры и времени выдержки при старении на формирование фазового состава, структуры и твердость промышленных и опытных псевдо β -титановых сплавов.

3. Закономерности влияния режимов вакуумной ионно-плазменной обработки на формирование фазового состава, объемной и поверхностной структуры в промышленных и опытных псевдо β -титановых сплавах и их влияние на свойства.

4. Закономерности влияния структуры поверхности и ее твердости на триботехнические характеристики промышленных и опытных псевдо β -титановых сплавов.

Степень достоверности результатов:

Все результаты получены на поверенном и сертифицированном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения. Исследования и испытания проводились в соответствии с требованиями научно-технической документации, действующей на территории Российской Федерации (ГОСТ), достоверность результатов подтверждается хорошим совпадением экспериментальных данных и теоретических расчетов, использованием методов математической статистики при обработке результатов.

Результаты, полученные в ходе диссертационной работы, были доложены на 5-ти международных конференциях: I Международной научно-практической конференции «Материаловедение, машиностроение и энергетика: проблемы и перспективы развития», г. Севастополь, 2021; 20-я Международная конференция «Авиация и космонавтика», г. Москва, МАИ, 2021; 21-я Международная конференция «Авиация и космонавтика», г. Москва, МАИ, 2022; 22-я Международная конференция «Авиация и космонавтика», г. Москва, МАИ, 2023; Актуальные вопросы современного материаловедения: материалы XI международной молодежной научно-практической конференции, г. Уфа, 2024.

Публикации. Результаты проведенных исследований опубликованы в 13 научных работах, из них 8 статей в изданиях, входящих в перечень ВАК и 5 в журналах, включенных в международные системы цитирования.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка цитируемой литературы и 1 приложения. Объем диссертации составляет 169 страниц, включая 44 рисунка, 20 таблиц и список литературы из 132 наименований.

Основное содержание работы

Глава 1. Состояние вопроса и постановка задач исследований

В главе рассмотрены материаловедческие аспекты изготовления изделий, работающих в парах трения на примере подшипников, а также используемые в настоящее время материалы для их изготовления. Показано, что титановые сплавы, как материалы для работы в парах трения, практически не применяются.

Рассмотрены разные классы титановых сплавов. Показано, что наиболее перспективными с точки зрения создания в них высокой твердости являются псевдо β -сплавы.

Рассмотрены современные технологии повышения прочности и износостойкости сплавов на основе титана. Показано, что одними из наиболее эффективных способов являются термическая и химико-термическая (в том числе и термоводородная) обработки, нанесение МДО-покрытий, технология лазерного легирования, вакуумная ионно-плазменная обработка.

Рассмотрено влияние вакуумной ионно-плазменной обработки на изменение структуры, твердости и износостойкости титановых сплавов. Показана эффективность применения данной технологии для имплантируемых медицинских изделий, работающих в узлах движения со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом.

На основании литературных данных поставлена цель работы и сформулированы задачи исследований.

Глава 2. Объекты и методы исследования

Исследования проводили на образцах, вырезанных из различных из прутков и плит титановых сплавов VT22 и Ti-5553, полученных по промышленным технологиям, а также на опытных титановых сплавах. Химический состав показан в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав опытных и промышленных титановых сплавов, масс. %

| Сплав | Ti | Al | V | Mo | Cr | Fe | Sn | Zr | C |
|---------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1 | ост | 6,22 | 3,91 | 0,94 | 1,2 | 3,79 | | | - |
| 2 | ост | 6,11 | 1,92 | 0,46 | 2,34 | 3,88 | | | - |
| 3 | ост | 5,84 | 2,02 | 0,51 | 1,17 | 5,51 | | | - |
| 4 | ост | 5,90 | 3,95 | 1,13 | 1,34 | 3,88 | 2,35 | 2,09 | - |
| 5 | ост | 5,46 | 3,92 | 1,10 | 1,45 | 3,52 | 2,12 | 2,44 | 0,15 |
| 6 | ост | 6,10 | 3,86 | 1,09 | 1,10 | 3,18 | 2,24 | 2,19 | 0,30 |
| 7 | ост | 5,91 | 4,05 | 0,98 | 1,26 | 3,25 | 2,36 | 2,06 | 0,50 |
| VT22 | ост | 5,9 | 5,14 | 5,14 | 0,79 | 0,92 | - | - | - |
| Ti-5553 | ост | 5,2 | 5,4 | 5,8 | 2,8 | 0,4 | - | - | - |

Выплавка слитков опытных титановых сплавов проводилась в вакуумной индукционной печи Xereus.

Химический состав определялся с помощью портативного анализатора элементного состава веществ и материалов Professional Spectrum MEG-01.

Нагрев образцов под закалку проводился в высокотемпературной электропечи СНОЛ 2.2,5.2/12,5-И1 (до 1250°C) с воздушной атмосферой, для старения – в электропечи СНОЛ - 2.2,5.1,8/10-ИЗ (до 1000°C) с воздушной

атмосферой.

Исследование микроструктуры проводилось на оптическом микроскопе АХЮ Observer.A1m при увеличениях до 1000 крат. Анализ полученных изображений осуществлялся с помощью программного комплекса NEXSYS ImageExpert Pro3.

Рентгеноструктурный фазовый анализ при комнатной температуре проводился на дифрактометре модели ДРОН-4 с квазифокусирующей схемой по Брэггу-Брентано при ускоряющем напряжении 35кВ и анодном токе 25мА. в фильтрованном медном (CuK_{α}) излучении.

Вакуумная ионно-плазменная обработка проводилась в модернизированной установке «Булат-6», снабженной механизмом, обеспечивающим планетарное перемещение обрабатываемых изделий в камере.

Исследование микроструктуры и состава поверхности проводилось на растровом электронном микроскопе LEO430i. Шероховатость поверхности измерялась на приборе «Hommel Tester T500» согласно ГОСТ 2789-73.

Замеры твердости методами Роквелла и Виккерса проводились согласно ГОСТ 9013-59 на приборе BUEHLER Macromet 5100Т алмазным конусом с углом у вершины 120° и закруглением радиусом в 0,2 мм по шкале HRC с нагрузкой 1500 Н и на твердомере MacroVickers 5114 четырехгранной алмазной пирамидой с углом 136° между противоположными гранями и с нагрузкой 10 кгс.

Микровердость по методу Виккерса измерялась на приборе Micromet 5101 четырехгранной алмазной пирамидой с нагрузкой 50 гр. в течение 10-15 с. Обработка результатов проводилась с помощью программного обеспечения NEXSYS ImageExpert MicroHardness 2.

Испытания на износостойкость проводились в соответствии с ГОСТ 30480-97 на специализированном высокотемпературном трибометре Nanovea и на трибометре MFT-5000 по стандарту ASTM G-99. Схема испытания «стержень – диск». Объём изношенного материала после испытаний определялся при помощи оптического 3D профилометра S Neox.

Глава 3. Влияние химического состава на структуру и свойства псевдо β -титановых сплавов

Глава посвящена обоснованию выбора системы легирования для создания сплавов на основе титана с высокой твердостью.

Показано, что химический состав псевдо β - титановых сплавов нужно выбирать таким образом, чтобы его молибденовый эквивалент $[Mo]_{\text{ЭКВ}}$ лежал в диапазоне 12-14. Описан принцип выбора систем легирования и количества легирующих элементов. За основу была взята система Ti-6Al-V-Mo-Cr-Fe, в

которой варьировали содержание β -стабилизаторов и добавляли нейтральные упрочнители Sn и Zr, а также α -стабилизатор углерод. На основании проведенного анализа было выплавлено 7 титановых слитков (таблица 1).

Проведённые металлографические исследования показали, что структура литых образцов из сплавов 2 (Ti-6Al-2V-0,5Mo-2,5Cr-3,5Fe) и 3 (Ti-6Al-2V-0,5Mo-1Cr-5,5Fe), в которых суммарное содержание β -эвтектоидообразующих стабилизаторов более 4,5%, характеризуется сильной микрохимической неоднородностью. Для сплавов 6 (Ti-6Al-4V-1Mo-1Cr-3,5Fe-2Sn-2Zr-0,3C) и 7 (Ti-6Al-4V-1Mo-1Cr-3,5Fe-2Sn-2Zr-0,5C), содержащих 0,3% и 0,5 вес% углерода, в слитках были обнаружены трещины. Поэтому для дальнейших исследований были отобраны три сплава составов 1, 4 и 5 (таблица 1).

Структура этих сплавов в литом состоянии однородна и характеризуется крупными β -зернами и дисперсными частицами α -фазы, выделяющимися из β -фазы в процессе охлаждения слитков до комнатной температуры. Введение в сплав 4 Sn и Zr приводит к некоторому торможению $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения и, соответственно, к уменьшению в структуре количества α -фазы, поэтому он имеет минимальную твердость, обусловленную только твердорастворным упрочнением. Сплавы 1 и 5 имели высокие значения твердости вследствие не только твердорастворного, но и дисперсного упрочнения (рисунок 1).

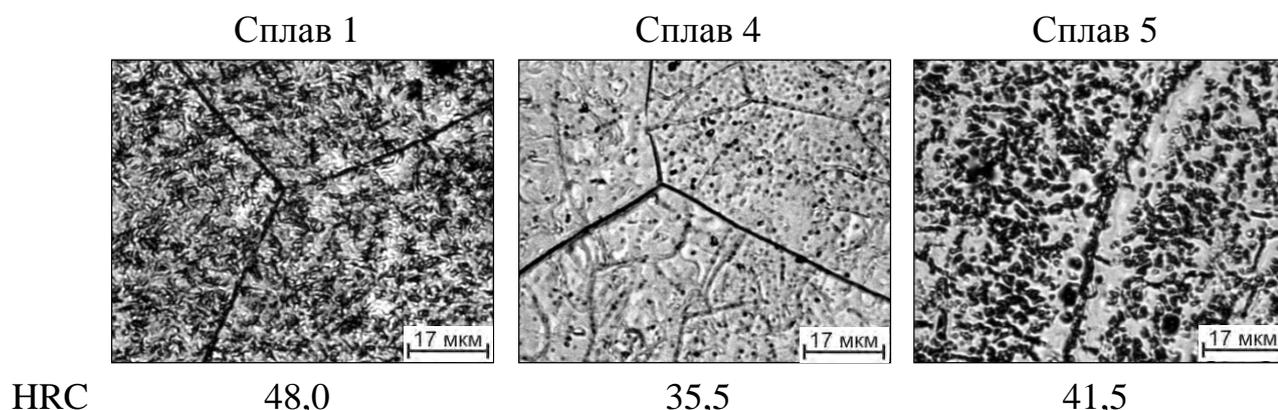


Рисунок 1 – Микроструктура и твердость образцов из опытных титановых сплавов в литом состоянии

Полученные слитки были прокованы на небольшие заготовки при начальной температуре 1100°C, которая в процессековки понижалась до 880°C.

Проведённые металлографические исследования кованых заготовок показали, что сформировавшаяся в них структура схожа со структурой в литом состоянии. Однако вследствие того, что процессковки завершался в ($\alpha+\beta$)-области, структура сплавов слабо отличается друг от друга, поэтому и значения твердости у них примерно одинаковые (рисунок 2).

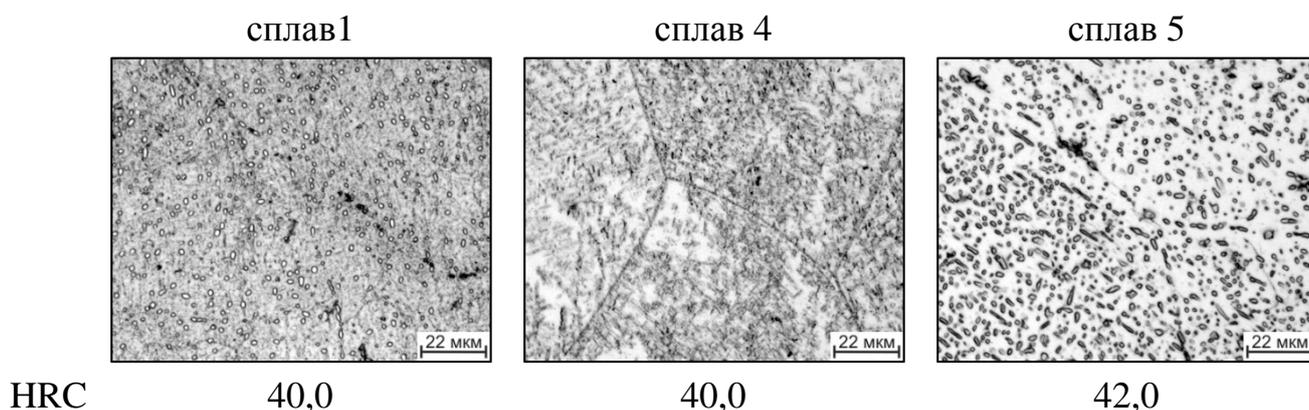


Рисунок 2 - Микроструктура и твердость образцов из опытных титановых сплавов послековки

Помимо опытных сплавов для дальнейших исследований были выбраны и два промышленных сплава VT22 и Ti-5553, которые по системе легирования и молибденовому эквиваленту близки к опытным (таблица 1).

На следующем этапе работы методом пробных закалок определена температура полиморфного превращения опытных и промышленных сплавов, которая составила для сплава 1 (Ti-6Al-4V-1Mo-1Cr-3,5Fe) – 950°C, для сплава 4 (Ti-6Al-4V-1Mo-1Cr-3,5Fe-2Sn-2Zr) – 900°C, для сплава 5 (Ti-6Al-4V-1Mo-1Cr-3,5Fe-2Sn-2Zr-0,15C – 1000°C, для сплава VT22 – 890°C и для Ti-5553 – 860°C. При закалке образцов из титановых сплавов с температуры на 10-20°C выше полиморфного превращения ($T_{ПП}$) твердость ниже, чем при закалке на 30-50°C ниже $T_{ПП}$, т.к. это позволяет сохранить в структуре небольшое количество частиц первичной α -фазы и исключить рекристаллизацию β -фазы (таблица 2).

Таблица 2 – Температура полиморфного превращения ($T_{ПП}$) и значения твердости образцов из опытных и промышленных сплавов в зависимости от температуры нагрева под закалку

| Сплав | $T_{ПП}$, °C | Твёрдость (ед. HRC) после закалки из | |
|---------|---------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| | | β - области | ($\alpha+\beta$)- области |
| VT22 | 890 | 32,5 | 33,5 |
| Ti-5553 | 860 | 27,5 | 31,5 |
| Сплав 1 | 950 | 29,0 | 32,5 |
| Сплав 4 | 900 | 34,0 | 38,0 |
| Сплав 5 | 1000 | 35,0 | 36,5 |

Глава 4. Влияние режимов термической и вакуумной ионно-плазменной обработок на объемную и поверхностную структуру псевдо β -титановых сплавов

Изучено влияние температуры нагрева и времени выдержки при старении на формирование фазового состава, структуры и изменение твердости в промышленных и опытных псевдо β -титановых сплавах.

Старение проводили на образцах, предварительно закаленных из β - и $(\alpha+\beta)$ -областей, при трех температурах 450°, 500° и 550°C, время выдержки варьировали от 1 до 100 часов. Проведенные исследования показали, что процесс распада β - фазы при старении протекает более равномерно для сплавов, закаленных из $(\alpha+\beta)$ -области (рисунок 3).

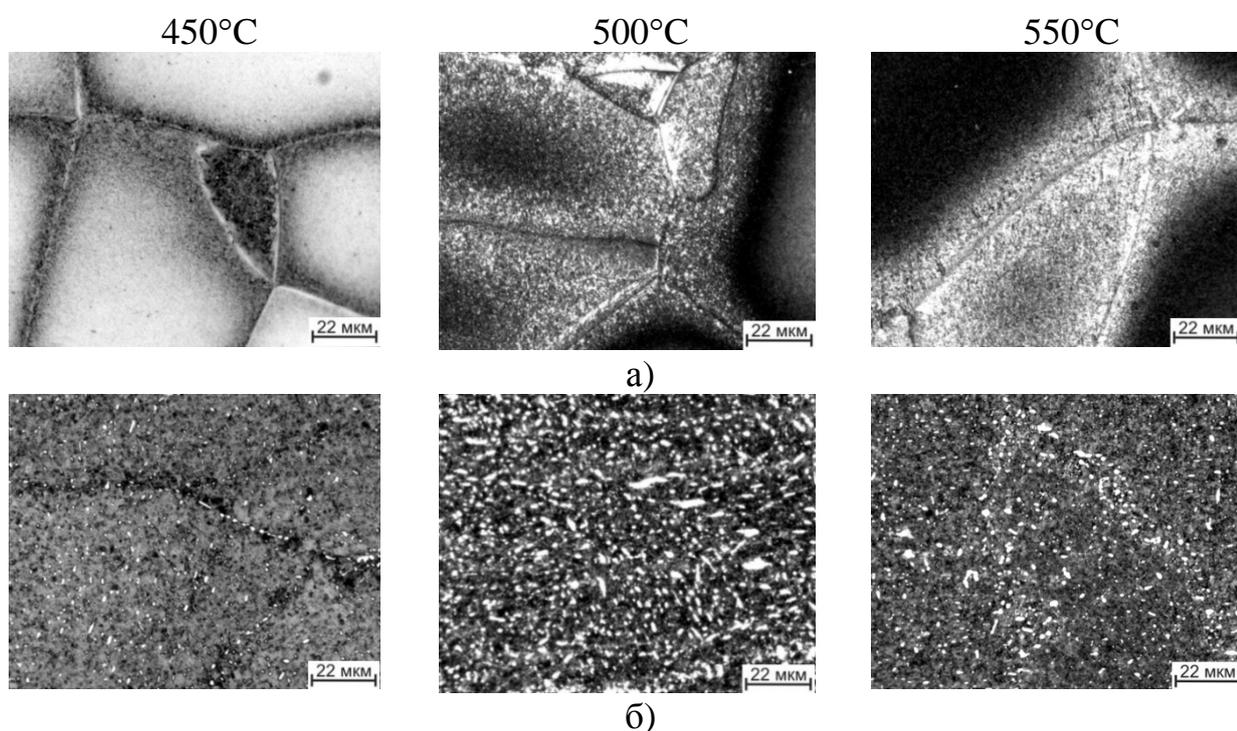


Рисунок 3 - Микроструктура образцов из сплава Ti-5553, закаленных из β - (а) и $(\alpha+\beta)$ -областей (б), после старения при различных температурах в течение 30 часов

Максимальная твердость наблюдается у образцов, состаренных при 450°C, однако время достижения этих значений составляет более 50 часов. После закалки из β -области для сплава BT22 значения твердости соответствует 48 ед. HRC, для сплава Ti-5553 – 49 ед. HRC, для опытного сплава 4 – 50 ед. HRC, а для опытного сплава 1 – 47 ед. HRC. Твердость образцов, закаленных из двухфазной области, была 1-1,5 ед. HRC выше. На образцах из сплава 5 в процессе проведения испытаний были обнаружены трещины, что обусловлено, по-видимому, формированием высокого уровня внутренних напряжений не только

за счет выделения дисперсных частиц α -фазы, но и присутствия углерода.

Повышение температуры старения до 500°C существенно сокращает время достижения максимальной твердости, но сами значения снижаются на 1-2 ед. HRC. Поэтому температура старения была снижена до 475°C. 25 часов изотермической выдержки при этой температуре достаточно для достижения твердости, практически не отличающейся от полученных значений при 450°C (рисунок 4).

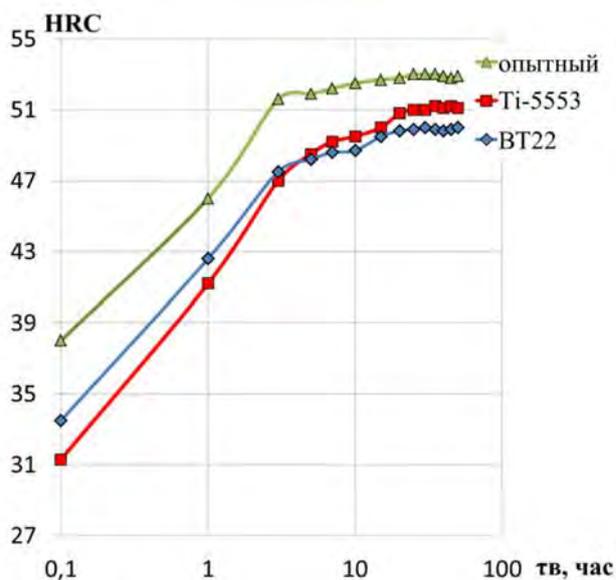


Рисунок 4 - Влияние времени выдержки при температуре 475°C на изменение твердости образцов из титановых сплавов VT22, Ti-5553 и опытного сплава 4 (Ti-6Al-4V-1Mo-1Cr-3,5Fe-2Sn-2Zr), предварительно закаленных из ($\alpha+\beta$)-области

Таким образом, проведенные исследования показали, что разработанный псевдо β -титановый сплав Ti-6Al-4V-1Mo-1Cr-3,5Fe-2Sn-2Zr в термоупрочненном состоянии позволяет получить уровень твердости на 2 – 4 ед. HRC больше, чем у сплавов VT22 и Ti-5553.

На следующем этапе работы было изучено влияние температуры нагрева и времени выдержки при вакуумной ионно-плазменной обработке на формирование фазового состава, объемной и поверхностной структуры в промышленных VT22 и Ti-5553 и опытном Ti-6Al-4V-1Mo-1Cr-3,5Fe-2Sn-2Zr титановых сплавах и оценено их влияние на изменение твердости. Предварительно все образцы были подвергнуты упрочняющей термической обработке (УТО) по разработанному режиму на максимальную твердость.

Ионно-плазменное азотирование проводили при температурах 580°, 630°, 700° и 800°C при постоянном времени процесса 15 минут. Азотирование при температуре 580°C позволяет сформировать на поверхности тонкую бездефектную пленку нитрида титана, придающую поверхности золотистый оттенок. При 630°C на поверхности появляются мелкие поры размером не более 0,5 мкм. Повышение температуры до 700-800°C приводит к существенному увеличению как количества пор, так и их размера; при этом поверхность становится «рыхлой».

Температура ионно-вакуумного азотирования оказывает влияние на микрогеометрию поверхности, фазовый состав, глубину азотированного слоя и твердость. Шероховатость поверхности образцов после азотирования при 580°C практически не отличается от полированного состояния после упрочняющей термической обработки ($R_a = 0,03-0,04$ мкм). Повышение температуры обработки приводит к постепенному увеличению шероховатости до 0,10-0,16 мкм. С повышением температуры от 580° до 800°C увеличивается и глубина азотированного слоя с 10 до 120 мкм и микротвердость с 600 до 910 $HV_{0,05}$, соответственно (таблица 3).

Таблица 3 - Влияние температуры ионно-вакуумного азотирования в течение 15 минут на фазовый состав, глубину диффузионной зоны, микрогеометрию поверхности и микротвердость образцов из сплава Ti-5553

| Температура ионно-вакуумного азотирования | Фазовый состав поверхностных слоев | Глубина диффузионной зоны, мкм | $HV_{0,05}$ | R_a , мкм |
|---|------------------------------------|--------------------------------|-------------|-------------|
| УТО | $\alpha + \beta$ | - | 530 | 0,02-0,03 |
| 580°C | $\alpha + \beta + Ti_2N + (TiN)$ | 10 | 600 | 0,03-0,04 |
| 620°C | $\alpha + Ti_2N + TiN$ | 50 | 780 | 0,04-0,05 |
| 700°C | $\alpha + Ti_2N + TiN$ | 90 | 870 | 0,07-0,10 |
| 800°C | $\alpha + Ti_2N + TiN$ | 125 | 910 | 0,10-0,16 |

Таким образом, создание бездефектной нитридной пленки на поверхности образцов возможно только при азотировании при 580°C. Проведенные далее исследования по влиянию времени выдержки на изменение характеристик поверхностного слоя позволили определить оптимальное время обработки – 40 минут, которое позволило создать на поверхности структуру, представленную твердым раствором азота в α -титане глубиной до 100 мкм, содержащем частицы Ti_2N , небольшим количеством β -фазы и нитрида титана TiN , с твердостью 770 $HV_{0,05}$ (рисунок 5)

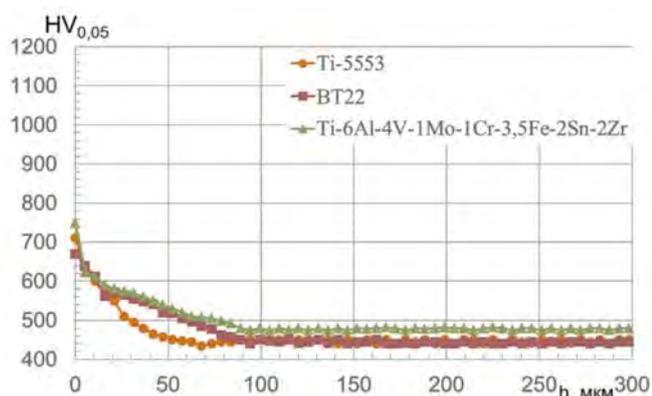


Рисунок 5 - Изменение микротвердости по глубине азотированного слоя образцов из сплавов Ti-5553, BT22 и Ti-6Al-4V-1Mo-1Cr-3,5Fe-2Sn-2Zr после азотирования

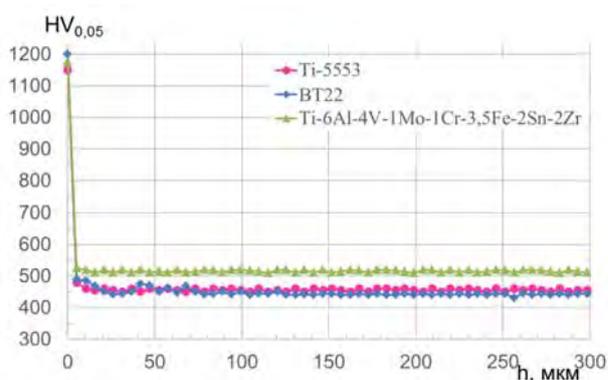
Вакуумно-дуговое нанесение нитрида титана проводили при температуре 400°C в течение 30 минут. На одни образцы наносили только покрытие из TiN, а другие подвергали комбинированной обработке, включающей азотирование при 580°C в течение 40 минут и последующее нанесение TiN при 400°C в течение 30 минут.

Нанесение нитрида титана приводит к повышению микротвердости поверхности образцов почти в 2 раза по сравнению с исходным состоянием, а предварительное вакуумное ионно-плазменное азотирование практически не приводит к ее дальнейшему повышению (таблица 4).

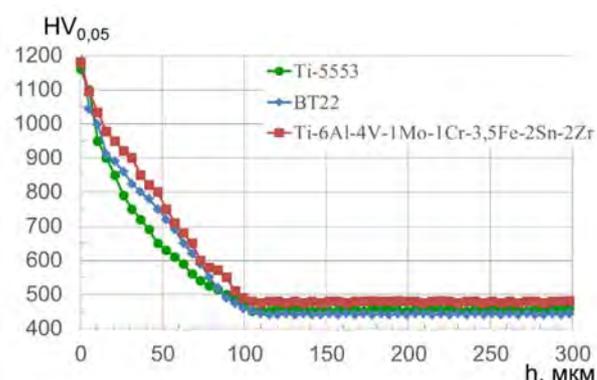
Таблица 4 – Фазовый состав и микротвердость образцов из титановых сплавов в зависимости от способа обработки поверхности

| Способ обработки поверхности | Фазовый состав | Твердость, ед. HV _{0,05} | | |
|------------------------------|--|-----------------------------------|------|---------------------------------|
| | | Ti-5553 | BT22 | Ti-6Al-4V-1Mo-1Cr-3,5Fe-2Sn-2Zr |
| Нанесение TiN | $\alpha+\beta +\text{Ti}_2\text{N}+\text{TiN}$ | 1150 | 1200 | 1175 |
| Азотирование и нанесение TiN | $\alpha+\beta +\text{Ti}_2\text{N}+\text{TiN}$ | 1160 | 1220 | 1180 |

Высокие значения твердости после нанесения покрытия из нитрида титана характерны только для поверхности. Уже на глубине 10 мкм она соответствует значениям твердости термоупрочненного состояния. После комбинированной обработки твердость по глубине образца изменяется более плавно, и только на расстоянии около 80 мкм она выходит на значения термоупрочненного состояния (рисунок 6).



а)



б)

Рисунок 6 - Изменение микротвердости по глубине образцов из титановых сплавов после нанесения нитрида титана TiN (а) и азотирования и нанесения нитрида титана TiN (б)

Так как азотирование проводилось при температуре на 100°С выше, чем температура предшествующей упрочняющей термической обработки, то было исследовано влияние нагрева до 580°С с выдержкой в течение 1 часа, имитирующего температурный режим обработки при азотировании, на изменение твердости образцов. Установлено, что дополнительный нагрев практически не оказывает влияние на объемную структуру образцов, но приводит к снижению твердости на 1-2 ед. HRC.

Глава 5. Влияние вакуумной ионно-плазменной обработки на триботехнические характеристики опытного и промышленных псевдо β-титановых сплавов для работы в условиях трения

Глава посвящена исследованию влияния различных режимов вакуумной ионно-плазменной обработки на износостойкость образцов из титановых сплавов.

Для проведения испытаний на износостойкость были изготовлены разные типы образцов из исследуемых сплавов. Предварительно они подвергались упрочняющей термической обработке, состоящей из закалки из (α+β)-области на 30-50°С ниже температуры $T_{ПП}$ и старения при 475 °С в течение 25 часов. После удаления окалина и полировки до значений шероховатости поверхности 0,02-0,03 мкм образцы подвергали вакуумной ионной ионно-плазменной обработке по различным режимам. Часть образцов азотировали при 580°С в течение 40 минут, на часть наносился нитрид титана при 400°С в течение 30 минут, остальные подвергали комбинированной обработке, включающей азотирование и нанесение нитрида титана.

Анализ результатов объёмного износа после испытаний на трибометре MFT-5000 показал, что он практически отсутствует на образцах с покрытием из нитрида титана и после комбинированной обработки и составляет 0,001 мм³, а максимальный износ (0,9 мм³) был зафиксирован для исходных образцов только после упрочняющей термической обработки. При этом самые высокие показатели коэффициента трения наблюдались у образцов, имеющих минимальный объёмный износ, что, по-видимому обусловлено образованием на поверхности капельной фазы (таблица 5).

В процессе проведения экспериментов было обнаружено скалывание покрытия TiN, в то время как на образцах после комбинированной обработки этого не наблюдалось. Таким образом, предварительное азотирование перед нанесением TiN положительно влияет на сопротивление материала разрушению при фрикционном воздействии, обеспечивая его устойчивость к скалыванию.

Таблица 5 - Триботехнические характеристики образцов из сплава Ti-5553 при испытании на трение

| Обработка | Материал шарика | Коэффициент трения μ | Объем износа, мм ³ |
|--|------------------|--------------------------|-------------------------------|
| УТО | ШХ15 | $0,6 \pm 0,04$ | $0,9 \pm 0,02$ |
| | ZrO ₂ | $0,68 \pm 0,03$ | $1,04 \pm 0,1$ |
| УТО и азотирование | ШХ15 | $0,87 \pm 0,08$ | $0,44 \pm 0,07$ |
| | ZrO ₂ | $0,64 \pm 0,02$ | $0,24 \pm 0,01$ |
| УТО и нанесение нитрида титана | ШХ15 | $0,91 \pm 0,07$ | $0,001 \pm 0,0001$ |
| | ZrO ₂ | -* | -* |
| УТО, азотирование и нанесение нитрида титана | ШХ15 | $1,1 \pm 0,07$ | $0,001 \pm 0,0001$ |
| | ZrO ₂ | $0,9 \pm 0,01$ | |

*Исследование прервали из-за скола покрытия

На следующем этапе работы были проведены испытания на трибометре Nanovea. Полученные результаты сопоставимы с результатами, полученными на трибометре MFN-5000. Минимальный износ наблюдался у образцов с нанесенным нитридом титана, а максимальный – на исходных образцах, а коэффициент трения – минимальный у исходных образцов в термоупрочненном состоянии, максимальный – у образцов с покрытием TiN (таблица 6).

Таблица 6 – Триботехнические характеристики образцов из сплавов ВТ22, Ti-5553 и Ti-6Al-4V-1Mo-1Cr-3,5Fe-2Sn-2Zr при испытании на трение

| Сплав | Режим | Потеря массы, мг | Ширина дорожек износа, мкм | Коэффициент трения, μ |
|---------------------------------|--|------------------|----------------------------|---------------------------|
| ВТ22 | УТО | $2,2 \pm 0,09$ | 790 | 0,64 |
| | УТО и азотирование | $1,28 \pm 0,06$ | 880 | 0,78 |
| | УТО и нанесение нитрида титана | $0,23 \pm 0,01$ | 580 | 0,78 |
| | УТО, азотирование и нанесение нитрида титана | $0,22 \pm 0,01$ | 610 | 0,73 |
| Ti-5553 | УТО | $2,00 \pm 0,03$ | 720 | 0,61 |
| | УТО и азотирование | $1,00 \pm 0,06$ | 830 | 0,90 |
| | УТО и нанесение нитрида титана | $0,23 \pm 0,01$ | 610 | 0,89 |
| | УТО, азотирование и нанесение нитрида титана | $0,22 \pm 0,01$ | 590 | 0,74 |
| Ti-6Al-4V-1Mo-1Cr-3,5Fe-2Sn-2Zr | УТО | $2,1 \pm 0,09$ | 690 | 0,59 |
| | УТО и азотирование | $1,25 \pm 0,06$ | 740 | 0,67 |
| | УТО и нанесение нитрида титана | $0,22 \pm 0,01$ | 520 | 0,83 |
| | УТО, азотирование и нанесение нитрида титана | $0,22 \pm 0,01$ | 540 | 0,72 |

Проведена оценка изменения глубины и ширины дорожек трения и их структуры. Азотирование приводит к уменьшению глубины дорожек трения почти в 3 раза и составляет 6,9 мкм, а для образцов с покрытием TiN – всего 0,1 мкм.

Ширина дорожки износа на образцах после азотирования почти на 100 мкм шире, чем у образцов после УТО, а у образцов с покрытием TiN – на 100-200 мкм уже (таблица 6).

Исходные образцы, т.е. в термоупрочненном состоянии без обработки поверхности, и после азотирования имеют схожую картину износа. Обнаружено большее количество светлых частиц, «налипших» на поверхность, которые являются продуктами износа титана при трении о контртело. Нанесение на поверхность нитрида титана или комбинированная обработка приводят к уменьшению в структуре продуктов износа. Минимальное их количество наблюдается на образцах после комбинированной обработки (рисунок 7).

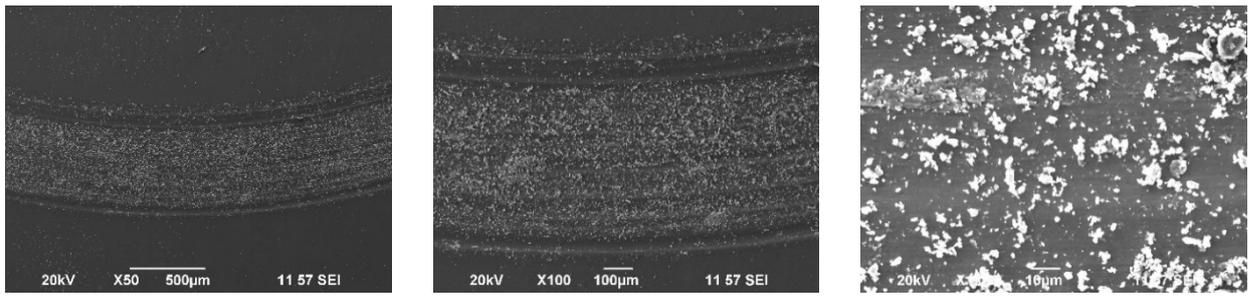
Таким образом, проведенные исследования показали, что для псевдо β -титановых сплавов, имеющих $[Mo]_{экв} = 12-14$ при содержании алюминия 6-7%, изменения в химическом составе сплава не оказывают существенного влияния на их триботехнические характеристики.

На основании проведенных исследований была разработана последовательность технологических операций и контролируемых параметров для обработки изделий из псевдо β -титановых сплавов для работы в условиях трения.

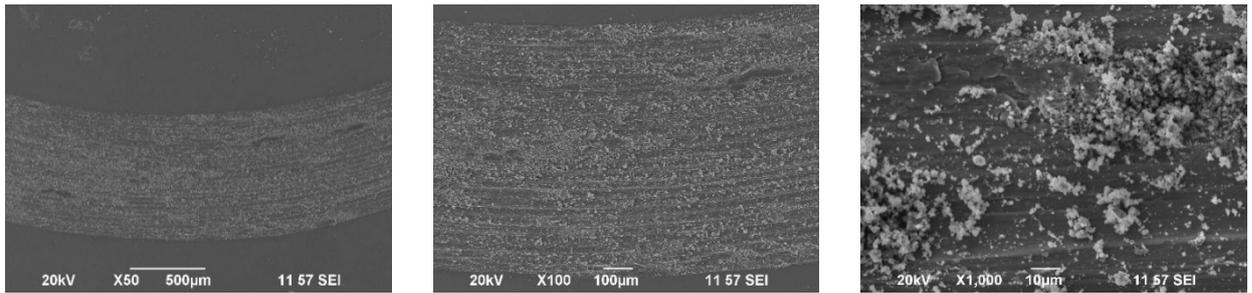
Для получения высокой твердости необходимо выбирать сплав с $[Mo]_{экв}$ в пределах 12 – 14 при содержании алюминия 6-7%. Полуфабрикат после горячей пластической деформации должен быть подвергнут отжигу для снятия напряжений, чтобы сохранить в структуре повышенную плотность дефектов кристаллического строения.

Закалку необходимо проводить с температур двухфазной ($\alpha+\beta$) – области на 30-50°C ниже температуры полиморфного превращения и старение при температуре 475°C в течение 25 часов. Твердость после упрочняющей термической обработки должна быть не ниже 50 ед. HRC.

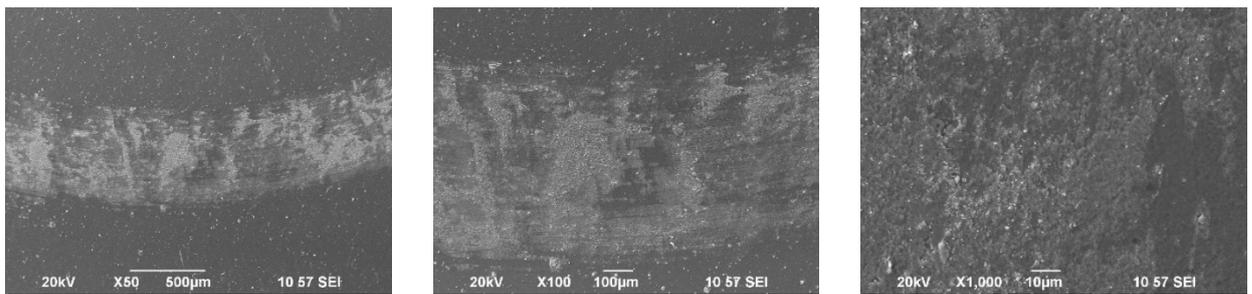
На последнем этапе проводится комбинированная вакуумная ионно-плазменная обработка: азотирование при температуре 580°C в течение 40 минут в смеси газов 84% аргона и 16% азота и нанесение нитрида титана TiN при температуре 400°C в течение 30 минут. Значения микротвердости поверхности должны быть не ниже 1150 HV_{0,05}.



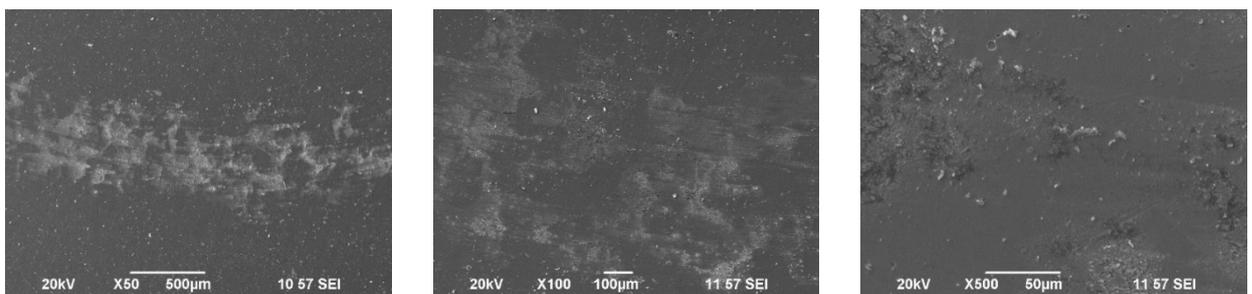
а)



б)



в)



г)

Рисунок 7 – Структура дорожек износа после испытаний на трение образцов из сплава Ti-5553 после различных видов обработки: УТО (а), УТО и азотирования (б), УТО и нанесения нитрида титана (в), УТО, азотирования и нанесения нитрида титана (г)

Выводы по работе

1. Обоснован выбор системы легирования псевдо β -титановых сплавов для получения высокой твердости. Установлено, что содержание алюминия должно находиться на уровне 6,0÷7,0%, чтобы обеспечить твердорастворное упрочнение α - и β - фаз, но не вызывать охрупчивания сплава вследствие образования α_2 -фазы при изотермической обработке. Общее количество β -стабилизаторов в сплаве должно соответствовать молибденовому эквиваленту $[Mo]_{\text{эkv}}=12\div 14$, чтобы в закаленном состоянии он имел однофазную β -структуру, а при последующем старении выделялось большее количество α -фазы. Показано, что сплав необходимо легировать как β -изоморфными, так и β -эвтектоидными стабилизаторами. Первые (V и Mo) обеспечивают упрочнение β -фазы без существенной потери технологической пластичности. Вторые (Cr и Fe) – вызывают более сильное растворное ее упрочнение. Однако введение их ограничили до 2,5% Cr и до 3,5%Fe, т.к. большее количество этих элементов привело к существенному снижению пластичности, кроме того возможно образование охрупчивающих интерметаллидных фаз на основе $TiCr_2$ и $TiFe_2$ при длительном старении. Введение нейтральных упрочнителей (Sn и Zr) от 1,5 до 2,5% позволяет повысить прочность сплава за счет твердорастворного упрочнения α - и β -фаз, не снижая его пластичности. На основании проведенных исследований разработан новый сплав химического состава $Ti-6Al-4V-1Mo-1Cr-3,5Fe-2Sn-2Zr$ с уровнем твердости на 2 – 4 единицы HRC больше, чем у сплавов VT22 и Ti-5553, но схожий по технологическим свойствам с ними.

2. Изучено влияние температуры нагрева на формирование фазового состава и структуры в промышленных и опытных псевдо β -титановых сплавах. Определена температура полиморфного превращения ($T_{\text{пп}}$). Показано, что при нагреве на 10-20°C выше $T_{\text{пп}}$ в сплавах протекают процессы рекристаллизации β -фазы, что сопровождается быстрым ростом ее зерен и снижением твердости в закаленном состоянии до 28 ед. HRC в сплавах VT22 и Ti-5553 и до 34 ед. HRC в опытных сплавах. Снижение температуры нагрева под закалку на 30-50°C ниже $T_{\text{пп}}$ позволяет сохранить в структуре небольшое количество частиц первичной α -фазы и исключить рекристаллизацию β -фазы, что обеспечивает повышение твердости до 33 ед. HRC в сплавах VT22 и Ti-5553 и до 38 ед. HRC в опытном сплаве.

3. Изучено влияние температуры нагрева и времени выдержки при старении на формирование фазового состава, структуры и изменение твердости в промышленных и опытном псевдо β -титановых сплавах. Показано, что изотермической выдержки в течение 100 часов при температуре 450°C

недостаточно для полного распада метастабильной β -фазы. При повышении температуры старения до 500°C максимальная твердость (48-50 ед. HRC) достигается после 20 часов изотермической выдержки, а при старении 550°C (47-48 ед. HRC) – после выдержки около 10 часов. Показано, что максимальное упрочнение (51-53 ед. HRC) наблюдается после старения при температуре 475°C в течение 25 часов. Установлено, что при закалке с температур на 30-50°C ниже $T_{пп}$ при последующем старении уровень твердости на 2-4 ед. HRC выше, чем после закалки с температур β -области.

4. Исследовано влияние режимов вакуумной ионно-плазменной обработки на формирование фазового состава и структуры поверхности и изменение ее твердости в промышленных и опытных псевдо β -титановых сплавах. Показано, что повышение температуры азотирования при одинаковом времени выдержки 15 минут приводит к увеличению глубины диффузионного слоя от 10 мкм при температуре 580°C до 125 мкм при 800°C, а значения шероховатости поверхности увеличиваются с 0,03 до 0,16 мкм, соответственно. Увеличение времени выдержки с 15 до 90 мин увеличивает глубину диффузионной зоны до 80 мкм при 580°C без существенного изменения микрогеометрии поверхности. Показано, что азотирование повышает микротвердость поверхности образцов почти в 1,5 раза по сравнению с термоупрочненным состоянием (например, для сплава Ti-5553 с 530 до 710 ед. $HV_{0,05}$, для VT22 – с 510 до 670 ед. $HV_{0,05}$, для Ti-6Al-4V-1Mo-1Cr-3,5Fe-2Sn-2Zr – с 535 до 750 ед. $HV_{0,05}$) за счёт формирования твёрдого раствора внедрения азота в α -титане. Установлено, что нанесение нитрида титана повышает микротвердость поверхности для сплава Ti-5553 до 1150 ед. $HV_{0,05}$, для VT22 до 1200 ед. $HV_{0,05}$, а для Ti-6Al-4V-1Mo-1Cr-3,5Fe-2Sn-2Zr до 11745 ед. $HV_{0,05}$, при этом на глубине всего 10 мкм микротвердость соответствует значениям твердости термоупрочненного состояния. Проведение комбинированной обработки, включающей азотирование и нанесение нитрида титана, практически не изменяет микротвердость поверхности, но позволяет сформировать диффузионную зону глубиной до 80 мкм.

5. Исследовано влияние вакуумной ионно-плазменной обработки на износостойкость псевдо β -титановых сплавов в паре трения со стальным (ШХ15) и керамическим (ZrO_2) контртелами. Проведена оценка объемного износа, а также оценена глубина и ширина дорожек трения. Показано, что наибольшая глубина дорожек трения наблюдается у образцов после упрочняющей термической обработки без дополнительной обработки поверхности (например, 18,2 мкм для сплава Ti-5553), азотирование приводит к ее уменьшению почти в 3 раза, а на образцах после комбинированной обработки (азотирование с

последующим нанесением нитрида титана) она снижается до 0,1 мкм. Анализ результатов объемного износа образцов показал, что он практически отсутствует на образцах после комбинированной обработки и составляет 0,001 мм³, а максимальный (0,9 мм³) – после упрочняющей термической обработки. На образцах с покрытием нитрида титана наблюдалось его скалывание с основы вследствие его высокой твердости и отсутствия физико-химического контакта на границе раздела покрытие–твердый раствор. Показано, что комбинация процессов азотирования и нанесения нитрида титана позволяет сформировать на поверхности плотное беспористое покрытие TiN толщиной около 2 мкм, переходящее в твердый раствор азота в α -титане глубиной до 100 мкм, содержащий частицы Ti₂N. Это позволило создать физико-химического контакта на границе раздела покрытие–твердый раствор и исключить скалывание покрытия при испытаниях на трение. Показано, что самые высокие значения коэффициента трения наблюдались у образцов после комбинированной обработки (например, 1,1 для сплава Ti-5553, но при минимальном износе), что, по-видимому, обусловлено образованием на поверхности капельной фазы. На азотированных образцах наблюдается постепенное увеличение коэффициента трения с 0,2 до 0,87. Стабильные и минимальные его значения наблюдались у образцов после упрочняющей термической обработки (0,6), но при максимальном износе. Показано, что для псевдо β - титановых сплавов, имеющих $[Mo]_{\text{экв}} = 12 \div 14$ при содержании алюминия 6,0-7,0 масс. %, изменения в химическом составе, определяемые маркой сплава, не оказывают существенного влияния на их износостойкость.

6. На основании проведенных исследований разработана последовательность технологических операций и контролируемых параметров для обработки изделий из псевдо β -титановых сплавов для обеспечения высокой твердости и износостойкости. Показано, что полученные по промышленной технологии полуфабрикаты должны быть подвергнуты не полному, а частичному отжигу, чтобы сохранить в структуре повышенную плотность дислокаций. Технологическая схема обработки должна включать следующие основные этапы: предварительную механическую обработку для получения заготовок; их термическую обработку, состоящую из закалки и последующего старения для получения твердости не ниже 50 ед. HRC; окончательную механическую обработку, включающую полировку трущихся поверхностей до Ra не более 0,03 мкм; вакуумную ионно-плазменную обработку, состоящую из процессов азотирования и нанесения нитрида титана для обеспечения поверхностной твердости не менее 1150 HV_{0,05}.

**Список основных публикаций по теме работы в рецензируемых журналах,
входящих в перечень ВАК и Scopus**

1. М.Ю. Коллеров, Влияние скорости охлаждения от температур β -области на структуру сплавов системы Ti – Cr / Коллеров М.Ю., Афолина М.Б., Зайнетдинова Г.Т. // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2022, № 7(805), С. 39-46
M.Y. Kollerov, Effect of the Cooling Rate from the Temperatures of β -Range on the Structure and Properties of Alloys of the Ti – Cr System / Kollerov M.Y., Afonina M.B., Zainetdinova G.T. // *Metal Science and Heat Treatment*, 2022, Vol. 64, Is. 7-8, P. 389-396. DOI10.1007/s11041-022-00818-6
2. С.В. Скворцова, Влияние легирующих элементов на твердость опытных псевдо- β -титановых сплавов / Скворцова С.В., Гуртовая Г.В., Тевс М.Д., Зайнетдинова Г.Т. // *Деформация и разрушение материалов*. 2022. № 12. С. 10—16.
S. V. Skvortsova, G. V., Effect of Alloying Elements on the Hardness of Experimental Pseudo- β Titanium Alloys / S. V. Skvortsova, G. V. Gurtovaya, M. D. Tevs, Zainetdinova G.T. // *ISSN 0036-0295, Russian Metallurgy (Metally)*, Vol. 2023, No. 4, pp. 453–459. © Pleiades Publishing, Ltd., 2023.
3. С.В. Скворцова, Влияние изотермической обработки на изменение структуры и твердости псевдо- β -титановых сплавов / Скворцова С.В., Гуртовая Г.В., Федорова Л.В., Чупикова А.Р., Зайнетдинова Г.Т. // *Электрометаллургия*. 2023. № 11. С. 10 - 20.
S. V. Skvortsova, Effect of Isothermal Treatment on the Structure and Hardness of Pseudo- β Titanium Alloys / S. V. Skvortsova, G. T. Zainetdinova, G. V. Gurtovaya, L. V. Fedorova, A. R. Chupikova // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2023. Vol. 2023. № 12. pp. 1844-1852.
4. С.В. Скворцова, Влияние вакуумного ионно-плазменного азотирования на структуру и свойства титанового сплава Ti-5553 / С.В. Скворцова, С.М. Сарычев, М.Б. Афолина, Шаронов А.А., Зайнетдинова Г.Т. // *Электрометаллургия*. 2023. №12. С. 15-24.
S. V. Skvortsova, Effect of Vacuum Ion-Plasma Nitriding on the Structure and Properties of a Ti-5553 Titanium Alloy / S. V. Skvortsova, G. T. Zainetdinova, S. M. Sarycheva, M. B. Afonina, and A. A. Sharonov. // *ISSN 0036-0295, Russian Metallurgy (Metally)*, Vol. 2024, No. 6, pp. 160–166.
5. Торская Е.В., Влияние модификации поверхности на триботехнические свойства титановых сплавов ВТ22 и Ti-5553/ Торская Е.В., Морозов А.В., Буковский П.О., Асеева М.С., Зайнетдинова Г.Т. // *Трение и износ*, 2024, том 45, №4, с. 300-309

