

¹Э. А. Кульгавый, канд. техн. наук, старш. науч. сотруд.,

¹М. В. Киндрачук, д-р техн. наук, проф.,

¹А. Л. Шевченко, асп.,

²А. В. Рутковский, инж.

МЕХАНИЗМ ИЗНОСА АЗОТИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ ВТ6

¹Национальный авиационный университет, LSD-Tuning@ukr.net

²Институт проблем прочности им. Г. С. Писаренка НАН Украины

Исследовано влияние предварительной лазерной обработки на интенсивность азотирования, структуру и характеристики износа азотированных покрытий на титановом сплаве ВТ6. Показано, что предварительная обработка уменьшает время азотирования, при этом увеличивается толщина азотированного слоя. Интенсивность износа определяют самообразующиеся в контакте трибологические структуры диссипативного типа, которые формируются из ультрадисперсных продуктов взаимодействия веществ твёрдых тел и смазки. Износостойкость покрытий, полученных с предварительной обработкой, в полтора-два раза выше, чем покрытий, полученных традиционным методом.

Введение и состояние проблемы. Вследствие высокой удельной прочности и термостойкости титановые сплавы играют большую роль в авиационной технике и ракетостроении. Для изготовления амортизационных стоек шасси, силовых цилиндров гидравлических систем, бандажных полок лопаток компрессоров и других деталей, нужны также хорошие антифрикционные свойства. Титановые сплавы склонны к задирам и схватыванию. Поэтому их применение в таких системах, как букса-шток амортизационной стойки, втулка-шток силового цилиндра и других деталей, которые работают в условиях трения, невозможно без покрытий с хорошими антифрикционными свойствами. Хорошим комплексом антифрикционных свойств обладают азотированные покрытия. В настоящей работе определяли перспективы получения и применения азотированных покрытий на высокопрочном титановом сплаве ВТ6, исследовали структуру, триботехнические свойства и меха-

низ изнашивания азотированных покрытий при трении в гидравлической жидкости АМГ-10 по стали ШХ15.

Постановка задачи. Процесс азотирования титановых сплавов продолжителен и осуществляется при высоких температурах, что отрицательно сказывается на механических свойствах; при этом получают покрытия глубиной до 50 мкм. Известно, что предварительная обработка поверхности сталей лазером увеличивает интенсивность азотирования и глубину азотированного слоя [1]. В работе для увеличения скорости и глубины насыщения азотом провели предварительную лазерную обработку (ЛО) поверхности титановых сплавов, исследовали структуру и антифрикционные свойства азотированных после предварительной обработки покрытий.

Триботехнические испытания покрытий проводили при трении скольжения в гидравлической жидкости АМГ-10 по стали ШХ15. Выбор обусловлен тем, что трибосопряжения гидравлических систем самолётов работают в условиях граничной смазки жидкостью АМГ-10 или её аналогами. Авиационное масло гидравлическое (АМГ-10) работает в интервале температур окружающей среды от минус 60 до + 55 °С, вырабатывается на основе глубокодеароматизированной низкозастывающей фракции, получаемой из продуктов гидрокрекинга смеси парафинистых нефтей и состоящей из нафтеновых и изопарафиновых углеводородов. Масло АМГ-10 содержит загущающую (Винипол ВБ-2) и антиокислительную (АльфаНафтол) присадки, а также специальный отличительный органический краситель (Судан $C_{22}H_{16}N_2O$).

Цель работы – изучение влияния предварительной ЛО поверхности титанового сплава на интенсивность и глубину азотирования, а также на триботехнические характеристики азотированных покрытий.

Методика исследований. Предварительную ЛО образцов из титанового сплава ВТ6 проводили на установке «ЛАТУС-31» с тремя скоростями прохождения лазерного луча: 0,3, 0,8 и 1,3 м/с, азотировали на установке «ВИПА-1» в среде 80 % N_2 + 20 % Ar [2]. Готовилось две партии испытуемых образцов: одну часть образцов азотировали без предварительной ЛО, вторую – с предварительной ЛО.

Испытания покрытий проводили на модернизированной установке 2070 СМТ-1 при трении по схеме трения скольжения об-

разца, поверхность трения которого с нанесённым покрытием выполнена в виде сектора. Эта поверхность скользит по внешней образующей вращающегося кольцевого контртела из стали ШХ15 диаметром 50 мм, твёрдость материала 63–64 HRC, коэффициент перекрытия равен 0,13. Установка позволяет в широком диапазоне изменять нагрузку и скорость скольжения.

Характеристики процесса износа азотированных покрытий представляли функцией отклика в виде полинома второй степени на двумерном пространстве скоростей и нагрузок [3]. Для определения параметров математической модели процесса износа каждого покрытия был поставлен эксперимент. Реализован центральный ротатбельный план второго порядка для двух факторов, в котором скорости скольжения варьировали в диапазоне 0,2–1,2 м/с, нагрузки – в диапазоне 2–12 МПа. План включает семь экспериментальных точек по одному опыту в каждой точке и четыре опыта в центре эксперимента, которые использовали для определения дисперсии процесса. Каждый опыт состоит из приработки на пути трения 2 км и стационарного процесса – 10 км. После окончания приработки и опыта измеряли образцы и определяли величину линейного износа. Поверхности трения, структуру и состав покрытий исследовали методами оптической и электронной микроскопии; микротвёрдость структурных составляющих определяли на микротвердомере ПМТ-3М, а также, Виккерс М-400 Hardness Tester фирмы «LECO». Исходная микротвёрдость образцов из ВТ6 составляла 221 кгс/мм², после азотирования – 322 кгс/мм² и после проведения предварительной лазерной обработки с последующим азотированием – 401 кгс/мм². Фрактографические исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе JSM-6610.

Результаты исследований. Трибологические системы открыты, они обмениваются с окружающим пространством энергией, веществом и информацией; трибологические процессы неравновесны, их реализации всегда сопровождаются производством энтропии, которая затем растёт в процессе отвода тепла в окружающее пространство. Одним из основных понятий теории неравновесных процессов является введение термина «аттрактор», т.е. притягивающее множество в пространстве состояний (в трибологии это множество точек пространства скоростей и нагрузок). В равно-

весных системах производство энтропии равно нулю; аттрактором являются состояния, соответствующие максимуму энтропии или минимуму свободной энергии. Если граничные условия не позволяют системе достичь равновесия, то она неравновесна, для неё характерно производство энтропии, а аттрактором являются стационарные состояния [4]. В трибологии граничные условия задают скорость и нагрузка; для каждой антифрикционной системы на пространстве скоростей и нагрузок существует область, в каждой точке которой определено устойчивое стационарное состояние-аттрактор, к которому система спонтанно стремится на этапе приработки. Эта область ограничена аномальными состояниями, в которых достаточно высока вероятность отказа [5]. Внешняя нагрузка в трибологическом контакте воспринимается упругими силами связей между поверхностными атомами твёрдых тел. При относительном движении поверхностей возникает обменный процесс, когда существующие связи рвутся, а другие связи, в этот момент – образуются. Если энергия связей с атомами контртела превышает энергию внутренних связей, то атом переносится на другую поверхность. Таким образом, при трении происходит непрерывный перенос ионов между поверхностями, эти активные ионы вступают в химическую связь с атомами контртела и смазки. Происходит многоступенчатый синтез, в результате которого образуются конечные продукты физико-химических превращений: нитриды, окислы, сульфиды, фосфаты, коксы, металлорганические соли и комплексы в виде молекул, кластеров и наноразмерных частиц. Разрыв существующих и образование новых связей, тепловые колебания атомов вызывают флуктуации потенциала, трибологический контакт можно считать концентрированным проявлением случайного потенциального поля. В неравновесных условиях трибологического контакта возникают процессы самоорганизации, основную роль в которых играет эффект перемежаемости Я. Зельдовича, согласно которого во флуктуирующих случайным образом потенциальных полях в случайных местах, в случайное время возникают пики потенциала. В условиях эволюционного процесса самым слабым пиком соответствуют резкие пики концентрации переносимого вещества [6]. Таким образом, на этапе приработки в трибологическом контакте возникают скопления частиц, которые становятся центрами;

к ним присоединяются новые частицы и постепенно формируются структуры в виде отдельных участков, сеток, ячеек, клино- и волнообразных слоёв толщиной от нано- до микрометров. У каждой антифрикционной системы на плоскости скоростей и нагрузок существует область, в которой самообразующиеся трибологические структуры диссипативного типа обеспечивают существование устойчивых стационарных состояний. В каждой точке этой области на эволюционном этапе приработки трибологическая система самопроизвольно переходит из состояния, задаваемого технологией, в стационарное состояние, определяемое самим процессом. При этом интенсивность износа изменяется от начального до устойчивого стационарного уровня; основную роль в этом играют процессы самоорганизации, в результате которых в контакте образуются трибологические структуры диссипативного типа. Эти структуры являются результатом многоступенчатого синтеза, в котором участвуют вещества твёрдых тел и смазки, образующие трибологическую систему. Трибоструктуры задают уровень трибологических процессов в стационарных состояниях, устойчивость которых определяет конкуренция энергии и энтропии, на начальном этапе преобладает влияние свободной энергии [7].

Возникновение и спонтанный рост трибологической структуры должны сопровождаться уменьшением её свободной энергии, а любое изменение фазового состава должно быть спонтанным процессом, происходящим с производством энтропии, движущей силой является результирующее уменьшение свободной энергии Гиббса. Формирование диссипативных структур определяют термодинамический и кинетический факторы. Переносимые частицы имеют избыток энергии Гиббса (ΔG), поэтому они самопроизвольно объединяются в структуры, уменьшая $\Delta G = \sigma \cdot s$ (где σ – поверхностное натяжение; s – площадь поверхности), путём адгезии с поверхностью, коалесценции – слияния, коагуляции. В неравновесных условиях трибологического контакта происходит конкуренция свободной энергии и энтропии. При малых объёмах трибоструктуры доминирует вклад свободной энергии; по мере роста её значение уменьшается и определяющим становится влияние энтропии. В результате устанавливается устойчивое стационарное состояние, при котором периодически рост трибоструктуры сменяется её

уменьшением, при этом некоторая часть её вещества уходит из системы в виде продуктов износа дисперсностью 1–100 нм, которые могут быть получены только с помощью метода синтеза, а не разрушением. Диссипативные структуры существуют в трибологическом контакте только в динамическом состоянии непосредственно в процессе трения, об их существовании свидетельствуют тончайшие аморфизированные слои на поверхностях трения, которые можно непосредственно наблюдать и исследовать по окончании процесса. К ним относятся известные слои Бэльби, структуры Гаркунова, полимерные, стеклообразные, окисные плёнки и др. [8].

Одновременно с неоднородностью концентрации вещества, связанной с образованием трибоструктуры, возникает встречный диффузионный процесс. Этот процесс контролирует энтропийный потенциал, он заключается в выравнивании концентрации вещества по площади контакта, при этом происходит частичное обратимое разрушение структуры и вынос некоторого количества её вещества в виде продуктов износа. Достигнув стационарного уровня, трибологическая структура флуктуирует около постоянного среднего значения с постоянной дисперсией, максимальный объём трибологической структуры ограничен энтропией, а минимальный – свободной энергией. Когда объём трибоструктуры уменьшается, происходит непосредственное взаимодействие выступающих участков твёрдых тел, взаимоперенос ионов, образование конечных продуктов, пополнение вещества трибоструктуры и процесс повторяется. Опыт эксплуатации трибосопряжений свидетельствует о том, что область допустимых нагрузок минимальна в начальный момент, она расширяется в процессе приработки и достигает максимума в стационарном состоянии. Для ускорения приработки её осуществляют при максимально допустимых нагрузках, эти нагрузки постепенно увеличивают в процессе приработки, то есть чем дальше система от стационарного состояния, тем сильнее она стремится к этому состоянию. Используя линейное приближение уравнения переноса Больцмана, можно представить интенсивность износа $i(l)$ по пути трения в следующем виде:

$$\frac{di(l)}{dl} = -\frac{(i_0 - i)}{L}.$$

Решение этого уравнения при $i(0) = i_0$ имеет вид

$$i(l) = (i_0 - \langle i \rangle) \exp\left(-\frac{l}{L}\right) + \langle i \rangle \quad (1)$$

Решая уравнение (1) при $I(0) = 0$, получаем для интегрально-го процесса износа

$$I(l) = (i_0 - \langle i \rangle) L \left[1 - \exp\left(-\frac{l}{L}\right) \right] + \langle i \rangle l, \quad (3)$$

где i_0 и $\langle i \rangle$ – соответственно начальное и среднее стационарное значение интенсивности износа; L – путь релаксации приработки; $I(l)$ – износ; l – путь трения.

Экспоненты в правой части уравнений (1) и (2) описывают эволюционный этап приработки, функционал

$$I_0 = (i_0 - \langle i \rangle) L \left[1 - \exp\left(-\frac{l}{L}\right) \right]$$

определяет вклад приработки в износ; продолжительность приработки оценивает путь релаксации L . Средние значения интенсивности износа $\langle i \rangle$ и дисперсии σ^2 после приработки не зависят от времени, они зависят только от внутренних свойств трибосистемы. Графики функций (1) и (2) показаны на рис. 1.

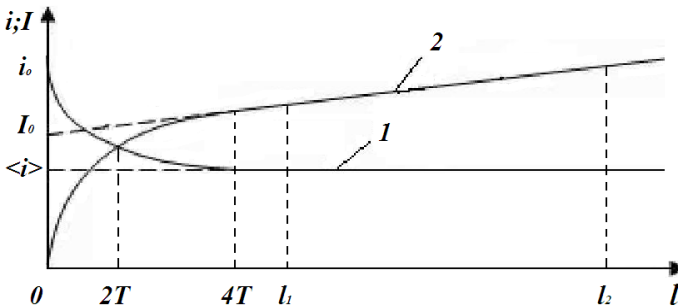


Рис 1. Зависимости интенсивности износа $i(l)$ (кривая 1) и износа $I(l)$ (кривая 2) от пути трения l : i_0 и $\langle i \rangle$ – соответственно начальное и среднее стационарное значение скорости износа; T – время релаксации приработки; $4T$ – окончание приработки

Граничные условия трибологической системы – двух контактирующих твёрдых тел и смазки – определяют скорость и нагрузка, которые в реальных узлах трения могут изменяться в зависимости от эксплуатационных режимов и случайных флуктуаций, вместе с

состояниями изменяется также интенсивность износа. Поэтому в качестве характеристики процесса износа рассматривается зависимость интенсивности износа стационарного процесса от скорости и нагрузки; оценивали продолжительность процесса приработки, а также износ на этапе приработки.

В результате эксперимента получены характеристики, которые описывают средние значения интенсивности стационарного износа азотированных покрытий на титановом сплаве ВТ6, а также покрытия, полученного после предварительной обработки титана лазером; характеристики получены в виде математических моделей: интенсивность износа азотированных титановых образцов и интенсивность износа азотированных титановых образцов с предварительной лазерной обработкой (5).

$$i(\bar{x}) = 7,85 + 1,35x_1 + 3,1x_2 - 1,21x_1x_2 + 2,3x_2^2; \quad \sigma_i = 1,3$$

$$i(\bar{x}) = 4,6 + 1,8x_1 + 1,3x_2 - 1,7x_1x_2 - 1,1x_1^2 + 1,5x_2^2; \quad \sigma_i = 1,2,$$

где: x_1 – нормированная скорость скольжения; x_2 – нормированная нагрузка; σ_i – среднеквадратичное отклонение.

Проверка по критерию Кохрена показала адекватность характеристик экспериментальным данным.

В геометрической форме эти характеристики представлены в виде диаграмм (рис. 2).

Износ покрытий приработки отличается незначительно: $I_9 = 32$ мкм – износ азотированного покрытия; $I_0 = 27$ мкм – покрытия с предварительной ЛО. Интенсивность стационарного износа предварительно обработанного лазером азотированного покрытия в 1,5–2 раза меньше, чем покрытия без обработки. Уровень интенсивности износа в стационарном состоянии определяют свойства трибологических структур, которые формируются в неравновесных условиях трибологического контакта из ионов элементов твёрдых тел и продуктов механодеструкции молекул смазки.

Сплав ВТ6 содержит: 86,485–91,2 % Ti (основа); 3,5–6,8 % Al; 3,5–5,3 % V; до 0,3 % Zr; до 0,3 % Fe; до 0,15 % Si; до 0,1 % C; до 0,05 % N; до 0,015 % H₂; до 0,2 % O₂; 0,3 % прочих примесей, имеет $\alpha + \beta$ структуру мартенситного типа, трение осуществляется по контртелу из стали ШХ15 (0,17–0,37 % Si; 0,25 % Cu; 0,20–0,40 % Mn; 0,30 % Ni; 0,027 % P; 1,30–1,65 % Cr; 0,020 % S), термообработанной на мартенсит.

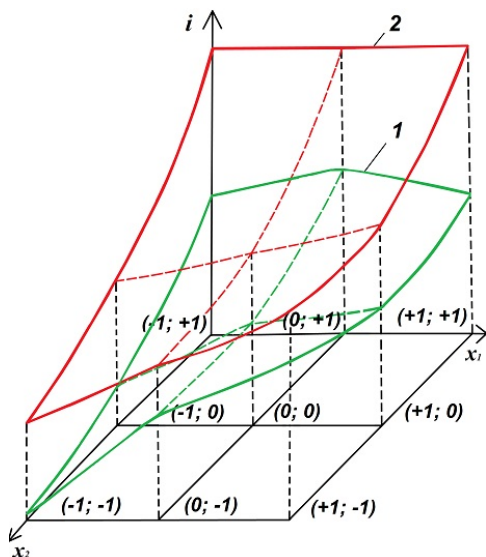


Рис. 2. Поверхности отклика: 1 – азотированное покрытие на ВТ6 с предварительной ЛО; 2 – азотированное покрытие на ВТ6; $i(x)$ – интенсивность износа; x_1 – скорость скольжения; x_2 – нагрузка

Азотирование титанового сплава происходило в разреженном азоте с примесью аргона, при этом образуется верхний тонкий нитридный слой глубиной 20 мкм, затем – смесь нитридов и титан и наконец твёрдый раствор азота в α -титане. Общая глубина слоя за 30 ч – 0,08 мм. Предварительная ЛО повышает скорость диффузии азота, увеличивая общую глубину азотированного слоя до 250 мкм. Свойства азотированных структур определяют нитриды – соединения азота, главным образом ковалентные с более электроположительными элементами AlN, VN, TiN.

Молекулы, составляющие АМГ-10, имеют сложную структуру, Винипол используется как вязкостная присадка, цепь макромолекулы Винипола подвержена деструкции. В процессе трения происходит деструкция молекул с образованием ионов водорода, радикалов, гидроксильных и полярных групп, которые взаимодействуют с аналогичными молекулами и переносимыми атомами металлов – происходит синтез молекул, кластеров, мицелл. Присутствие ионов водорода создает восстановительный эффект, поэтому не

происходит окисление. Продукты синтеза – частицы от молекулярных до наноразмеров, обладая избытком свободной энергии Гиббса, взаимодействуют с поверхностями азотированного титанового сплава, стали ШХ15, а также между собой образуют трибологическую структуру диссипативного типа. Она в значительной степени предотвращает непосредственное взаимодействие твёрдых тел, а по окончании трения её вещество остаётся на поверхностях в виде аморфизированных наноразмерных плёнок. Состав плёнок очень сложен, он включает элементы твёрдых тел и смазки, они прочно связаны с поверхностью металлов, при воздействии твёрдым индентором они деформируются, но не продавливаются и не разрываются. Вблизи поверхности агрегаты молекул–мицеллы распадаются, образуя с ней химические, физические связи и квазикристаллические слои частиц даже без внешних воздействий. Поле металла может расщеплять мицеллы и присоединять их к поверхности, трение активизирует этот процесс, при этом молекулы смазки могут отрываться вместе с атомами металла за счёт температурных флуктуаций и возникающих связей. При увеличении нагрузки растёт модуль упругости трибологических структур, увеличивается количество связей и асимметрия распределения состояний в связях. Электронным исследованием поверхностей трения после испытаний установлено, что на поверхности ВТ6 имеются атомы меди никеля, которые отсутствуют в составе титанового сплава, а на поверхности стали – атомы алюминия и ванадия, которые отсутствуют в ШХ15. Это означает, что трибологическую структуру формируют все элементы трибологической системы, при этом гидрожидкость АМГ-10 действует избирательно, электроотрицательные элементы растворяются в смазке, а электроположительные – образуют на твёрдых поверхностях вторичные плёнки.

Выводы. Исследовали процесс износа в трибологической системе: азотированный титановый сплав ВТ6 – гидрожидкость АМГ-10 – сталь ШХ15. Показано, что уровень износа определяют самообразующиеся на эволюционном этапе приработки трибологические структуры диссипативного типа. Воспользовавшись линейным приближением уравнения переноса Больцмана, установили экспоненциальный характер этапа приработки, на котором интенсивность износа уменьшается от начального до устойчивого ста-

ционарного уровня и затем флуктуирует около постоянного среднего с постоянной дисперсией. Жидкость АМГ-10 избирательно взаимодействует с элементами. Электроотрицательные элементы растворяются в смазке, электроположительные – переносятся на контртело, взаимодействуют с продуктами механодеструкции молекул смазки, активно участвуют в формировании трибоструктуры, уменьшающей уровень непосредственного взаимодействия твердых тел в контакте.

Предварительная ЛО титанового сплава активизирует процесс последующего азотирования, что позволяет уменьшать время азотирования, при увеличении толщины износостойкого азотированного слоя. Применение предварительной ЛО на реальных деталях позволяет увеличивать ресурс узлов трения и уменьшить производственные расходы при их изготовлении.

Список литературы

1. *Кіндрачук М. В.* Визначення параметрів дискретної структури покриттів триботехнічного призначення / М. В. Кіндрачук, М. С. Яхья, А. О. Корнієнко та ін. // Проблеми тертя та зношування: наук.-техн. зб. – К.: Вид-во НАУ «НАУ-друк», 2008. – Вип. 50. – С. 5–15.

2. *Кіндрачук М. В.* Влияние предварительной лазерной обработки на процесс азотирования титанового сплава ВТ6 / М. В. Кіндрачук, А. Л. Шевченко, В. А. Костин и др. // Проблеми тертя та зношування: наук.-техн. зб. – К.: Вид-во НАУ «НАУ-друк», 2010. – Вип. 52. – С. 140–151.

3. *Кульгавый Э. А.* Триботехнические характеристики и их применение / Э. А. Кульгавый // Проблемы трибологии. – 2003 – Вип. 3. – С. 51–61.

4. *Пригожин И.* Порядок из хаоса / И. Пригожин, И. Стенгерс. – М.: Прогресс, 1986. – 432 с.

5. *Кульгавый Э. А.* Самоорганизация в трибопроцессах / Э. А. Кульгавый // Проблемы трибологии. – 2002. – Вип. 3. – С. 63–67.

6. *Зельдович Я. Б.* Переменяемость в случайных средах / Я. Б. Зельдович // УФН. – Т. 152, вып. 1. – 1987. – С. 33 – 41.

7. *Кульгавый Э. А.* Трибосистемы в случайных средах / Э. А. Кульгавый // Проблемы трибологии. – 2004. – Вип. 3. – С. 8 – 12.

8. *Справочник по трибологии.* – М.: Машиностроение, 1989. – 398 с.

Авторы статьи приносят благодарность Киевскому представительству «TOKYO BOEKI CIS LTD» за предоставленные возможности использования современного оборудования в проведении исследований.

Кульгавий Е.А., Кіндрачук М.В., Шевченко О.Л., Рутковський А.В.
Механізм зношування азотованих покриттів на титановому сплаві ВТ6 // Проблеми тертя та зношування: наук.-техн. зб. – К.: Вид-во НАУ «НАУ-друк», 2010. – Вип. 54. – С.19–30.

Досліджено вплив попереднього лазерного оброблення на інтенсивність азотування, структуру і характеристики зносу азотованих покриттів на титановому сплаві ВТ6. Показано, що попереднє оброблення зменшує час азотування, при цьому збільшується товщина азотованого шару. Інтенсивність зносу визначають самоутворювальні в контакті трибологічні структури дисипативного типу, які формуються з ультрадисперсних продуктів взаємодії речовин твердих тіл і мастила. Зносостійкість покриттів, отриманих з попереднім обробленням у півтора-два рази вища, ніж покриттів, отриманих традиційним методом.

Рис. 2, список літ.: 8 найм.

Ключевые слова: предварительная лазерная обработка, азотированные покрытия, трибологический контакт, трибологические структуры, износостойкость, трибологическая система.

Kulgaviy E.A., Kindrachuk M.V., Shevchenko O.L., Rutkovskiy A.V. **Wear mechanism of nitrided coatings on titanium alloy BT6**

The effect of pre-laser treatment on the intensity of nitriding, the structure and wear characteristics of nitrided coatings on titanium alloy BT6 was investigated. It is shown that pretreatment reduces nitration, while increasing the thickness of the nitrided layer. The wear rate is determined by self-generated of the tribological structures of the dissipative type, which are formed in the contact from ultrafine reaction products of substances of solids and grease. Wear resistance of coatings obtained with pretreatment are a half to two times higher than that of coatings obtained by the traditional method.

Стаття надійшла до редакції 15.10.2010