

УДК 621.9.048.7

Н. Н. ЧЕРЕНДА¹, А. В. БАСАЛАЙ², В. И. ШИМАНСКИЙ¹, В. В. УГЛОВ¹,
член-корреспондент В. М. АСТАШИНСКИЙ³

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА Ti-6Al-4V ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ ПЛАЗМЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
cherenda@bsu.by; shyanskiv@mail.ru; uglov@bsu.by

²Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь
anna.basalay@mail.ru

³Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь
ast@hmti.ac.by

В работе представлены результаты исследований фазового и элементного состава, структуры, микротвердости и коэффициента трения поверхностного слоя сплава Ti-6Al-4V, подвергнутого воздействию компрессионных плазменных потоков (КПП). Установлено, что воздействие КПП приводит к формированию модифицированного слоя толщиной до 24 мкм, содержащего фазы δ -TiN_x, α' -Ti(N), α -Ti и β -Ti. Обработка КПП приводит к более равномерному распределению легирующих элементов и снижению концентрации алюминия в поверхностном слое. Плазменная модификация поверхности позволяет повысить микротвердость поверхностного слоя в 1,5 раза и снизить коэффициент трения в 2 раза по сравнению с исходным образцом.

Ключевые слова: компрессионные плазменные потоки, титановый сплав, фазовый состав, структура, микротвердость, коэффициент трения.

N. N. CHERENDA¹, A. V. BASALAY², V. I. SHYMANSKI¹, V. V. UGLOV¹, V. M. ASTASHYNSKI³

SURFACE MODIFICATION OF THE Ti-6Al-4V ALLOY UNDER THE ACTION OF HIGH-ENERGY PLASMA

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus,
cherenda@bsu.by; shyanskiv@mail.ru; uglov@bsu.by

²Physical Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
anna.basalay@mail.ru

³A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
ast@hmti.ac.by

The results of investigation of elemental and phase composition, structure, microhardness, and friction coefficient of the Ti-6Al-4V alloy surface layer treated by compression plasma flows are presented. The findings showed that the plasma impact resulted in forming a modified layer with the thickness of up to 24 μ m containing δ -TiN_x, α' -Ti(N), α -Ti and β -Ti phases. The treatment of the Ti-6Al-4V alloy by compression plasma flows led to a more uniform alloying element distribution in the modified layer and to a decrease of the aluminium concentration. The plasma surface modification allows the surface layer microhardness to be increased by a factor of 1.5 and the friction coefficient to be decreased by a factor of 2 in comparison with the initial sample.

Keywords: compression plasma flows, titanium alloy, phase composition, structure, microhardness, friction coefficient.

Введение. Титановый сплав Ti-6Al-4V (российским аналогом является сплав ВТ-6) находит широкое применение как в авиационной, космической, кораблестроительной сферах производства, так и в медицине [1; 2]. Такое широкое распространение этого сплава объясняется сочетанием свойств, достигаемых оптимальным его легированием. Алюминий в сплавах системы Ti-Al-V повышает прочностные свойства, а ванадий относится к легирующим элементам в титане, которые повышают не только прочностные свойства, но и пластичность. В то же время алюминий и, особенно, ванадий в некоторой степени становятся препятствием применению сплава Ti-6Al-4V в медицине, так как существует опасность поступления в смежные ткани этих элемен-

тов. В ряде исследовательских работ отмечается накопление токсичного ванадия в тканях органов человека [3; 4] при имплантации эндопротезов из данного сплава. Кроме того, известно [2], что титан обладает неудовлетворительными трибологическими свойствами в парах трения. Данные недостатки могут быть устранены применением новых методов модификации поверхности готовых изделий медицинского назначения [5; 6].

Одним из перспективных методов модификации поверхностных слоев металлов и сплавов является обработка компрессионными плазменными потоками (КПП) [5]. Взаимодействие плазменного потока с поверхностью материала характеризуется протеканием процессов сверхбыстрого нагрева до температуры, превышающей температуру плавления, и охлаждения, приводящих к изменению (диспергированию) структуры поверхностного слоя толщиной порядка нескольких десятков микрометров, образованию метастабильных пересыщенных твердых растворов и промежуточных фаз [6]. Кроме того, при воздействии КПП, плазмообразующим веществом которых является азот, происходит дополнительное легирование поверхностного слоя азотом и образование нитридных фаз. Все это приводит к улучшению механических свойств поверхностных слоев обрабатываемого материала [6].

Цель работы – исследование элементного и фазового состава, структуры и механических свойств поверхности сплава Ti-6Al-4V до и после воздействия КПП с различной плотностью поглощенной энергии.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования являлись образцы сплава титана Ti-6Al-4V (состав в мас. %: 5,5–6,75 – Al; 3,5–4,5 – V; 0,05 – N; 0,08 – C; 0,3 – Fe; 0,015 – H; 0,2 – O [7]).

Обработка образцов сплава Ti-6Al-4V тремя импульсами КПП осуществлялась в газоразрядном магнитоплазменном компрессоре компактной геометрии в атмосфере азота. Образцы в камере располагались на расстоянии 8 и 14 см от среза внутреннего электрода. Увеличение расстояния приводит к уменьшению плотности энергии, поглощаемой поверхностью образца, значения которой, согласно данным калориметрических измерений, составляют 23 и 10 Дж/см² соответственно.

С целью выявления микроструктуры образцов проводилось химическое травление поперечных шлифов электролитом следующего состава: HF – 0,5 мл, HNO₃ – 2,5 мл, HCl – 1,5 мл, H₂O – 2,5 мл. Время травления – 20 с. Металлографические исследования осуществлялись на оптическом микроскопе МИКРО-200. Элементный состав образцов определялся методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА) с помощью детектора Röntec, сопряженного с растровым электронным микроскопом (РЭМ) LEO1455VP. Фазовый состав исследовался методом рентгено-структурного анализа с помощью дифрактометра RIGAKU Ultima IV в Cu K_α-излучении. Микротвердость исследуемых образцов измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 1 Н. Трибологические испытания проводились на установке ТАУ-1М (по схеме «палец–плоскость») при возвратно-поступательном движении индентора, изготовленного из твердого сплава ВК8, со скоростью 4 мм/с в условиях сухого трения в течение 30 мин. Нагрузка на индентор составляла 0,5 Н.

Результаты и их обсуждение. Обработка КПП сплава Ti-6Al-4V ведет к плавлению поверхностного слоя материала и последующему сверхбыстрому охлаждению. На рис. 1 представлено распределение элементов по поверхности образцов до и после воздействия КПП на расстоянии 8 см от внутреннего среза катода. Как видно, в результате воздействия поверхностный слой после кристаллизации характеризуется равномерным распределением атомов Ti, Al и V (рис. 1, б) в отличие от распределения данных элементов на поверхности исходного образца (рис. 1, а). Гомогенизация элементного состава происходит в результате протекания процесса конвективного массопереноса в расплаве, обусловленного возникновением гидродинамических неустойчивостей на границе плазма–расплав.

По данным РСМА, воздействие КПП на исследуемый сплав сопровождается изменением элементного состава в поверхностном слое (таблица). Известно, что обработка высокоэнергетическими плазменными потоками может приводить не только к нагреванию, плавлению, но и испарению и кипению металлов [8]. Поэтому учитывая, что температура кипения алюминия зна-

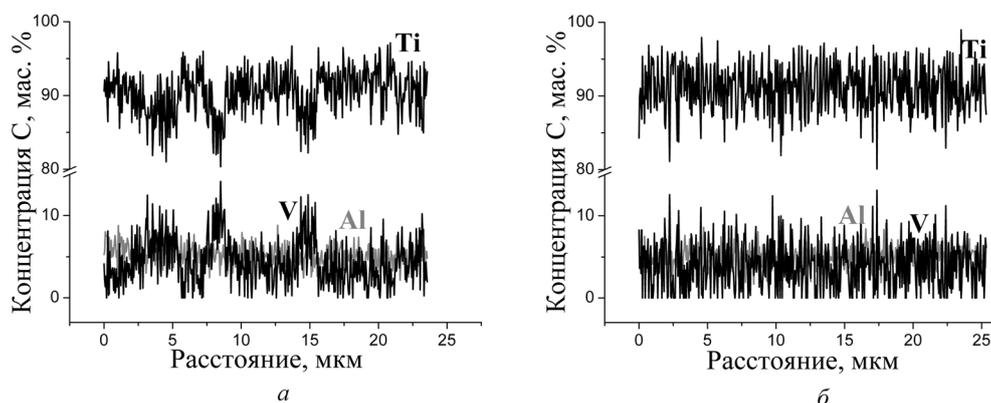


Рис. 1. Распределение элементов Ti, Al и V вдоль произвольной линии на поверхности исходного (а) и обработанного КПП (б) образцов

чительно меньше температуры кипения титана и ванадия ($T_{\text{кипAl}} = 2520 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кипV}} = 3392 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кипTi}} = 3287 \text{ }^\circ\text{C}$ [9]), уменьшение концентрации алюминия может быть связано с его испарением. С увеличением плотности поглощенной энергии содержание алюминия в сплаве снижается.

Концентрация элементов до и после воздействия КПП, мас. %

Элемент	Исходный	После воздействия КПП при различных расстояниях между образцом и электродом	
		14 см	8 см
Ti	89,8 ($\pm 0,2$)	91,4 ($\pm 0,2$)	91,6 ($\pm 0,2$)
Al	6,4 ($\pm 0,1$)	5,0 ($\pm 0,1$)	4,8 ($\pm 0,1$)
V	3,3 ($\pm 0,2$)	3,6 ($\pm 0,2$)	3,6 ($\pm 0,2$)

На рис. 2 представлена морфология поперечного сечения (а) и распределение элементов Ti, Al и V (б) вдоль отмеченной линии образца сплава Ti-6Al-4V, подвергнутого воздействию КПП на расстоянии 14 см от электрода. Как видно на рис. 2, б, по всей толщине расплавленного слоя наблюдается равномерное распределение атомов Ti, Al и V в отличие от распределения этих элементов за пределами расплавленного слоя, что хорошо согласуется с данными, представленными на рис. 1.

С целью выявления микроструктуры было проведено травление поперечных шлифов. На рис. 3 представлена микроструктура поперечного шлифа образцов сплава Ti-6Al-4V до и после

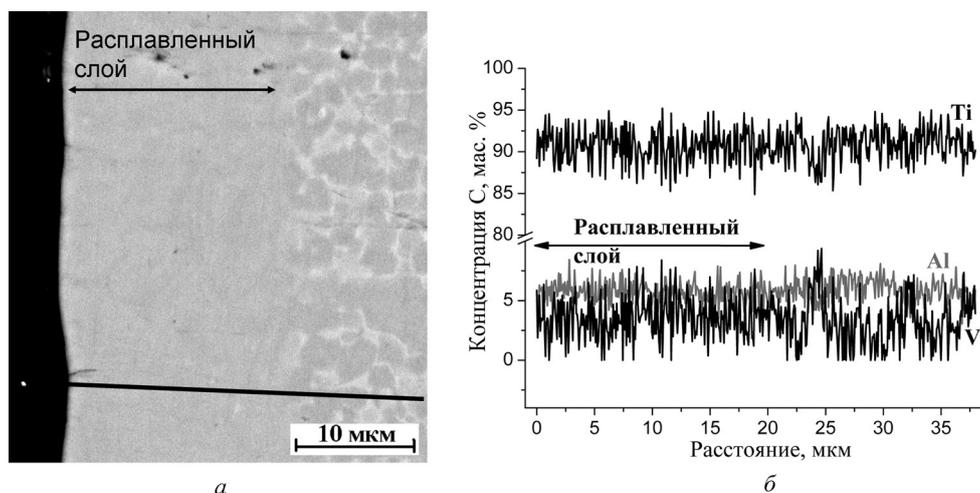


Рис. 2. Морфология поперечного сечения (а) и распределение элементов Ti, Al и V вдоль отмеченной линии (б) образца сплава Ti-6Al-4V, подвергнутого воздействию КПП на расстоянии 14 см от электрода

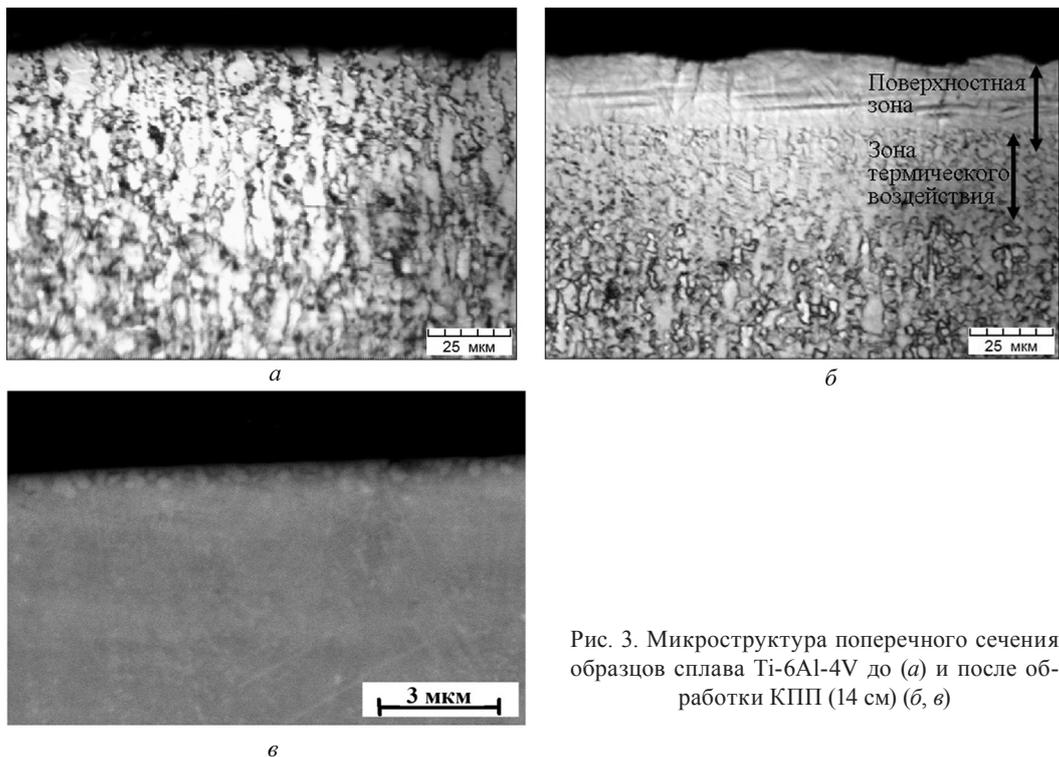


Рис. 3. Микроструктура поперечного сечения образцов сплава Ti-6Al-4V до (а) и после обработки КПП (14 см) (б, в)

воздействия КПП на расстоянии 14 см от внутреннего среза катода. Как видно на микрофотографии (рис. 3, б), полученной с помощью оптической микроскопии, поверхностный слой состоит из двух зон: поверхностной зоны, в которой произошло плавление материала, и зоны термического воздействия.

Структура, сформированная в условиях скоростного охлаждения, происходящего в поверхностной зоне, характеризуется наличием разориентированных пластинок (рис. 3, б). В условиях скоростного охлаждения высокотемпературной кубической β -фазы титана, происходящего в поверхностном слое титана после воздействия КПП, трансформация решетки титана осуществляется по мартенситному механизму, связанному с кооперативным движением атомов, которое приводит к микроскопически однородному превращению одной кристаллической решетки в другую. Подобная структура при переходе из β - в α -фазу при быстрой закалке ранее была получена при воздействии КПП на технически чистый титан марки VT1-0 [10]. При изучении морфологии поперечных шлифов при большем увеличении (рис. 3, в) с помощью растрового электронного микроскопа в поверхностном слое перекристаллизованного слоя выявлено образование ячеистой микроструктуры. Средний размер ячеек составляет ~ 200 – 400 нм. Такая глобулярная структура может быть связана с формированием азот-содержащих фаз. Ранее проведенные исследования по обработке сплава VT1-0 КПП в атмосфере азота показали, что азот проникает на глубину до 1,5 мкм [5], которая соответствует толщине слоя с глобулярной структурой в данном эксперименте. Толщина переплавленного слоя составила 19–24 мкм.

Вторая зона (рис. 3, б), зона термического воздействия, формируется в результате отвода тепла в объем образца и характеризуется более дисперсной структурой по сравнению со структурой основного металла. Толщина этой зоны составляет ~ 25 мкм.

На рис. 4 представлены участки дифрактограмм образцов сплава Ti-6Al-4V до и после обработки КПП. Анализ дифрактограммы исходного образца показал наличие дифракционных линий α -Ti, а при математическом выделении дифракционных линий из экспериментального спектра в области углов $2\theta = 38$ – 41° (рис. 4, б) и наличие линий слабой интенсивности, относящихся к фазе β -Ti. Наличие остаточной β -фазы титана в исследуемых образцах, как в исходном состоянии, так и после воздействия КПП может быть обусловлено присутствием атомов ванадия, являющегося β -стабилизирующим элементом. Из анализа углового положения дифракционной ли-

нии, соответствующей β -фазе титана, можно предположить, что в результате плазменного воздействия происходит снижение параметра кубической решетки фазы β -Ti за счет возможного повышения в нем растворенного ванадия. Так как согласно проведенному анализу элементного состава (таблица) концентрация ванадия практически не изменяется в процессе обработки КПП, то повышение его содержания в фазе β -Ti может происходить вследствие частичного растворения свободного ванадия, присутствие которого в образцах подтверждается наличием дифракционной линии ванадия (100) при угле дифракции $2\theta = 41,9^\circ$ (рис. 4, а). Вместе с тем изменение содержания объемной доли β -Ti после воздействия КПП достоверно проследить невозможно из-за перекрытия линий α - и β -фазы в области углов $2\theta = 38\text{--}41^\circ$ (рис. 4, б).

Воздействие КПП на сплав Ti-6Al-4V приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки с 0,2952 нм (исходный образец) до 0,2922 нм – для параметра a , и от 0,4721 нм (исходный образец) до 0,4658 нм – для параметра c , что проявляется в смещении дифракционных линий α -Ti в сторону больших углов. Наличие в исходном образце атомов ванадия и алюминия, растворенных в кристаллической решетке α -Ti, должно способствовать уменьшению его параметров решетки, несмотря на это, зафиксированные значения параметров решетки оказались выше табличных значений, характерных для равновесного состояния, что может являться результатом предварительной механической обработки образцов. Снижение параметров решетки титана после воздействия КПП обусловлено присутствием атомов алюминия и ванадия в виде твердого раствора α -Ti(Al, V), формирующегося по типу замещения (атомные радиусы: $r_{\text{Ti}} = 0,146$ нм, $r_{\text{Al}} = 0,143$ нм, $r_{\text{V}} = 0,134$ нм [11]).

Рост поглощенной поверхностью энергии при воздействии КПП ведет к уменьшению концентрации алюминия в твердом растворе на основе α -Ti. В этом случае при условии неизменной концентрации ванадия в кристаллической решетке α -Ti, соответствующей его максимальной растворимости, повышается его доля по сравнению с концентрацией алюминия. Ввиду наименьшего атомного радиуса ванадия такое изменение элементного состава приводит к смещению дифракционных линий твердого раствора α -Ti(Al, V) в область больших углов, обусловленное снижением параметров решетки. Таким образом, наличие атомов ванадия в твердом растворе является преобладающим фактором, определяющим уменьшение параметров решетки α -Ti. Подтверждением этому также может служить уменьшение относительной интенсивности дифракционной линии ванадия после воздействия КПП (при максимальной энергии плазменного потока).

Воздействие КПП на исследуемые образцы сплава приводит к формированию кубического нитрида титана δ -TiN_x в поверхностном слое в результате взаимодействия с атомами плазмообразующего газа. С увеличением плотности поглощенной энергии наблюдается увеличение относительной интенсивности линий δ -TiN_x. После воздействия КПП на дифрактограммах также наблюдается появление дифракционных линий мартенситной α' -Ti фазы (рис. 4), интенсивность которой увеличивается с ростом плотности поглощенной энергии. Согласно [5], она может быть

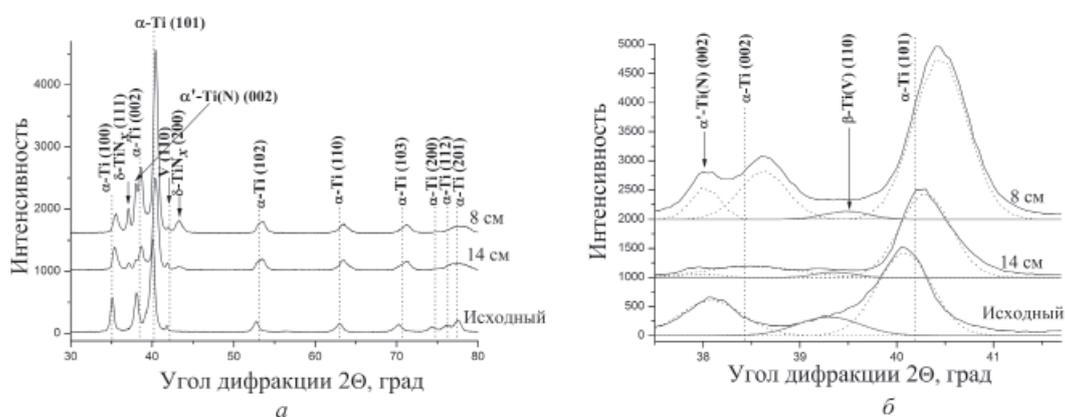


Рис. 4. Участки дифрактограмм (а) и результаты математического разложения дифракционных линий (б) образцов сплава Ti-6Al-4V до и после воздействия КПП при разной плотности поглощенной энергии

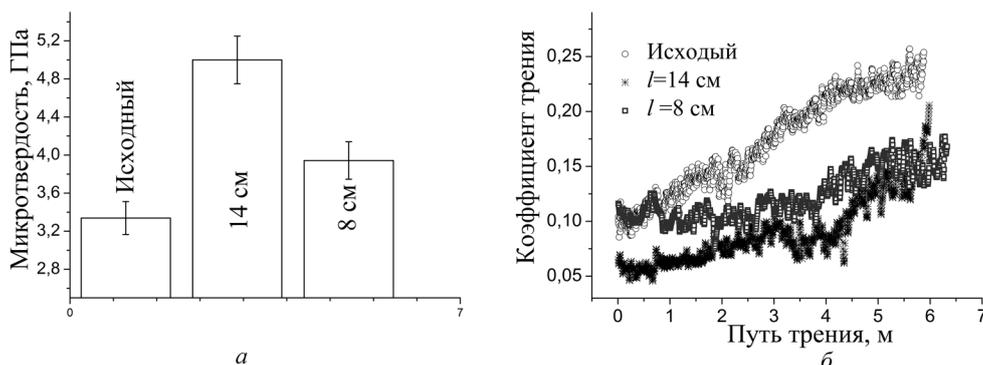


Рис. 5. Значение микротвердости образцов до и после воздействия КПП (а) и зависимость коэффициента трения от длины пути трения в исходном образце и образцах, обработанных КПП (б)

отнесена к твердому раствору внедрения азота α' -Ti(N), формирующемуся в результате сверх-скоростного остывания из β -области при недостатке атомов азота для формирования нитрида титана.

Описанные выше изменения структуры, фазового и элементного состава сплава Ti-6Al-4V после воздействия КПП приводят к изменению микротвердости и коэффициента трения.

Модификация поверхности сплава Ti-6Al-4V под действием КПП приводит к увеличению микротвердости (рис. 5, а). Это может быть обусловлено вкладом нескольких факторов: формированием нитрида титана и мартенситной α' -Ti(N) фазы, а также диспергированием структуры поверхностного слоя. С увеличением плотности поглощенной энергии микротвердость поверхностного слоя исследуемых образцов уменьшается, несмотря на увеличение концентрации нитридных фаз на поверхности. Этот эффект коррелирует с уменьшением концентрации алюминия в поверхностном слое (таблица), которое может приводить к обеднению твердого раствора α -Ti(Al, V) алюминием и, как следствие, снижению микротвердости в поверхностном слое. Вместе с тем это предположение нуждается в дальнейших исследованиях.

Проведенные трибологические испытания показали (рис. 5, б), что обработка КПП приводит к уменьшению коэффициента трения по сравнению с исходным образцом и не зависит от режима обработки в выбранном диапазоне. Возможной причиной уменьшения коэффициента трения может являться повышение микротвердости [12]. Однако величина коэффициента трения не определяется только величиной твердости, так как на процесс трения оказывают влияние одновременно несколько факторов, что требует дальнейшего детального изучения механизмов износа.

Заключение. Таким образом, обработка КПП образцов титанового сплава Ti-6Al-4V приводит к изменению фазового и элементного состава, микротвердости и трибологических свойств поверхностного слоя. Установлено, что воздействие КПП на поверхность исследуемых образцов приводит к гомогенизации элементного состава перекристаллизовавшегося поверхностного слоя. В результате воздействия происходит формирование нитрида титана δ -TiN_x и мартенситной фазы α' -Ti(N), объемная доля которых определяется плотностью поглощенной энергии. Плазменная модификация поверхности позволяет увеличить микротвердость в 1,5 раза и уменьшить коэффициент трения в 2 раза по сравнению с исходным образцом. Варьирование параметров обработки компрессионными плазменными потоками позволяет контролировать элементный и фазовый состав, а также механические свойства поверхностного слоя сплава Ti-6Al-4V.

Список использованных источников

1. Liu, X. Surface modification of titanium, titanium alloys and related materials for biomedical applications / X. Liu, P. K. Chu, Ch. Ding // Mater. Sci. and Eng. R. – 2004. – Vol. 47. – P. 49–121.
2. Перспективные технологии легких и специальных сплавов / А. А. Ильин [и др.] // Применение титана и его сплавов в медицине. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – С. 399–408.
3. Okazaki, Y. Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and biocompatibility of new Ti alloys without V for medical implants / Y. Okazaki, E. Shimura // Proc. World conf. on titanium, 9th. – St. Petersburg, 1999. – P. 1135–1150.

4. *Gotman, I.* Characteristics of metals used in implants / I. Gotman // J. of Endourology. – 1997. – Vol. 11, N 6. – P. 383–388.
5. Азотирование поверхностного слоя стали и титана компрессионными плазменными потоками / Н. Н. Черенда [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – № 4. – С. 35–42.
6. Структурно-фазовые превращения в титане, легированном атомами хрома и молибдена при воздействии компрессионных плазменных потоков / В. В. Углов [и др.] // Перспективные материалы. – 2010. – № 1 – С. 24–32.
7. *Колачев, Б. А.* Титановые сплавы разных стран: справочник / Б. А. Колачев, И. С. Польшкин, В. Д. Талалаев. – М.: ВИЛС, 2000 – 316 с.
8. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов / В. А. Грибков [и др.]; под ред. Б. А. Калина. – М.: Круглый год, 2001. – 528 с.
9. Физические величины: справочник / А. П. Бабичев [и др.]; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
10. *Шиманский, В. И.* Структурно-фазовое состояние титана, легированного атомами Мо, Cr, Ni, Zr и Al при воздействии компрессионными плазменными потоками и сильноточными электронными пучками: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / В. И. Шиманский. – Минск, 2013. – 175 с.
11. Краткий справочник по химии / под общ. ред. О. Д. Куриленко. – Киев: Наукова думка, 1974. – 991 с.
12. *Беркович, И. И.* Трибология. Физические основы, механика и технические приложения: учебник для вузов / И. И. Беркович, Д. Г. Громаковский. – Самара: Изд-во Самар. гос. техн. ун-та, 2000. – 268 с.

Поступило в редакцию 21.10.2015