

УДК 621.785.532

**Д-р техн. наук В. Г. Каплун¹, канд. техн. наук Н. С. Машовець¹,
д-р техн. наук О. О. Розенберг², д-р техн. наук С. Є. Шейкін²**

¹ Хмельницький національний університет,

² Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ

ВПЛИВ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО АЗОТУВАННЯ В ТЛІЮЧОМУ РОЗРЯДІ НА ЗНОСОСТІЙКІСТЬ ПАРИ «ТИТАН-ТИТАН»

Приведено експериментальні дослідження зносостійкості пари «титан-титан» з технічно чистого титана VT1-0 після низькотемпературного азотування в тліючому розряді в безводневому насичуючому середовищі (суміші азоту і аргону), зміни твердості, товщини, фазового складу і трибологічних властивостей азотованого шару залежно від технологічних параметрів процесу зміцнення, які змінювалися в широкому діапазоні. Визначено оптимальні режими зміцнення, що забезпечують мінімальну інтенсивність зношування азотованого шару в середовищі Рінгера в умовах вантаження, близьких до умов роботи в суглобах людини.

Ключові слова: азотування в тліючому розряді, титан VT1-0, зносостійкість, мікроструктура, фазовий склад.

Вступ

Титан і його сплави застосовуються в багатьох галузях біомедицини завдяки своїм унікальним властивостям, таким як мала питома вага, низький модуль пружності, висока корозійна стійкість і біосумісність [1]. Проте, низька зносостійкість цих матеріалів в умовах граничного і абразивного тертя не дозволяє їх використовувати у сфері хірургії для протезування суглобів людини без зміцнення поверхні. В даний час існує багато способів зміцнення поверхні титану: іонна імплантація, лазерне зміцнення, азотування, нанесення покриттів методами PVD і CVD, створення на поверхні наноструктур [2, 3]. Проте трибологічні властивості цих покриттів і біологічна дія продуктів зносу на організм людини мало вивчені. Одним з перспективних методів зміцнення поверхні тертя пари «метал-метал» є безводневе азотування в тліючому розряді [4, 5].

Азотування в тліючому розряді титанових сплавів дозволяє змінювати механічні властивості і фазовий склад азотованих шарів в широких межах [3–9]. При високотемпературному азотуванні в тліючому розряді досягається висока твердість поверхні титанових сплавів – до 2000 МПа, але при цьому різко зменшується пластичність азотованих шарів і на 30 % зменшується границя міцності при розтязі матеріалу [3, 6]. Наявність водню в насичуючому середовищі підвищує крихкість азотованих шарів та зменшує механічні характеристики титанових сплавів. Збільшення часу азотування титанових сплавів сприяє збільшенню товщини азотованого шару

до певних меж по параболічній залежності [7]. Додавання в насичуюче середовище інертних газів гелію і аргону сприяє збільшенню пластичності та товщини азотованого шару [6, 10].

Альтернативою високотемпературному азотуванню титанових сплавів є низькотемпературне (до 700 °С) азотування в тліючому розряді в безводневому (азотно-аргонному) середовищі [5, 6]. При такій технології зберігаються вихідні механічні характеристики титанових сплавів, виключається їх воднева крихкість, на поверхні відсутня крихка фаза δ -TiN і утворюється пластичний азотований шар з нітридною зоною, що має в своєму складі в різному співвідношенні фази TiN, Ti₂N і Ti₃(N) в залежності від режиму азотування. При оптимальному співвідношенні твердості і пластичності та високій корозійній стійкості можна досягати значного підвищення зносостійкості титанових сплавів в корозійно-активному середовищі і, зокрема, в рідині Рінгера.

Методика експериментів

З метою визначення максимальної зносостійкості пари тертя «титан-титан» із матеріалу VT1-0 в середовищі рідини Рінгера при тиску 3,5 МПа на поверхні тертя і швидкості ковзання 0,057 м/с нами розроблена методика випробувань з використанням технології низькотемпературного азотування в тліючому розряді в безводневому насичуючому середовищі (суміші азоту з аргонном). Зміна властивостей поверхні тертя досягалась за рахунок різних технологічних режимів азотуван-

ня. Технологічні параметри процесу азотування (температура дифузійного насичення T °С, тиск в вакуумній камері P і склад насичуючого середовища – суміш N_2+Ar) змінювались в наступних межах: T °С – від 540 °С до 680 °С; P – від 240 до 400 Па; об'ємний вміст Ar в суміші N_2+Ar – від 25 до 95 %. Час дифузійного насичення приймався 6 годин.

З метою зменшення кількості експериментів і одержання математичних залежностей властивостей азотованого шару і трибологічних характеристик пари тертя від технологічних параметрів процесу азотування застосовувався трьохфакторний план другого порядку [11] (табл. 1) відповідно до якого

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2, \quad (1)$$

де y – відклик функції;

b_0, b_{ij} – коефіцієнти регресії;

x_1, x_2, x_3 – технологічні параметри процесу азотування.

В процесі досліджень властивостей поверхні титану ВТ1-0 після різних режимів азотування контролювалась мікротвердість поверхні за допомогою приладу ПМТ-3, товщини нітридного шару з використанням мікроструктурного аналізу за допомогою мікроскопу МІМ-10 і фазовий склад поверхневого шару з використанням установки ДРОН-3М.

Дослідження зносостійкості пари «титан-титан» проводились на машині торцевого тертя. Вимірювання зносу зразків проводились на спеціальному вимірювальному пристрої в одних і тих же точках з точністю до 0,5 мкм через кожні

100 м шляху тертя. При цьому вимірювалась мікротвердість поверхні тертя. Результати вимірювань визначались як середньоарифметичне значення після десятикратного повторення вимірювань. Кожний дослід зношування за даним режимом азотування повторювався три рази і кінцевий результат приймався як середнє арифметичне з 3-х дослідів.

Результати досліджень

В таблиці 1 наведені результати досліджень мікротвердості поверхні титану ВТ1-0 після азотування за різними режимами. З таблиці видно, що в результаті азотування мікротвердість поверхні збільшилась від 1998 МПа до 7390 МПа (режим 1). При цьому в залежності від значень технологічних параметрів мікротвердість поверхневого шару змінювалась від 5126 МПа (режим 8) до 7390 МПа (режим 1). Величина мікротвердості залежить від фазового складу поверхні. Як видно з табл. 1, на поверхні сплаву ВТ1-0 після низькотемпературного азотування утворюються три фази TiN , Ti_2N і $Ti_\alpha(N)$. Саму високу твердість має фаза TiN , меншу – Ti_2N . Твердість зони внутрішнього азотування ($Ti_\alpha(N)$) змінюється в залежності від концентрації в ній азоту.

Твердість поверхневого шару азотованого титану залежить від співвідношення цих фаз і тим вища, чим більша кількість фази TiN (табл. 1).

На рис. 1 наведена мікроструктура зразків титанового сплаву ВТ1-0 після азотування в тліючому розряді за різними режимами. З рисунку видно, що структура матеріалу основи при низькотемпературному азотуванні не змінюється. На поверхні утворюється азотований шар з різною за товщиною нітридною зоною, яка залежить від режиму азотування, і слабо травився травником.

Таблиця 1 – Характеристики азотированих шарів титану ВТ1-0 після різних режимів азотування

№ режиму	Технологічні параметри азотування			Мікротверд. поверхні H_{100} , МПа	Товщина, мкм		Фазовий склад поверхні, об'ємних %		
	Темп. T , °С	Тиск P , Па	Вміст Ar , %		Азот. шару	Нітридної зони	TiN	Ti_2N	$Ti_\alpha(N)$
1	680	400	70	7390	320	4,0	15,0	18,2	66,8
2	680	240	70	7350	290	3,0	6,9	25,9	67,2
3	640	400	70	5390	180	1,0	1,0	23,5	75,5
4	640	240	70	5863	200	5,0	9,7	18,2	72,1
5	660	320	70	6330	260	9,0	10,6	21,5	67,9
6	680	320	95	6615	240	8,0	10,9	21,2	67,9
7	680	320	45	6420	220	4,5	6,1	20,4	73,5
8	640	320	95	5126	260	0,8	—	24,0	76,0
9	640	320	45	5390	175	4,3	7,9	26,2	65,9
10	660	320	70	6355	250	9,0	10,8	21,6	67,6
11	660	400	95	6803	230	4,0	14,1	16,5	69,4
12	660	400	45	6307	350	8,5	7,1	21,2	71,4
13	660	240	95	7182	360	3,5	10,5	20,9	69,5
14	660	240	45	5673	200	10,0	6,5	17,1	76,5
15	660	320	70	6307	250	9,0	10,4	20,8	68,8
Оптимальний	666	240	45	6760	280	9,5	11,3	22,1	66,6

Розподіл мікротвердості по глибині азотованого шару, яка вимірювалася в процесі досліджень на зношування, показана на рис. 2. З графіків видно, що для азотованих зразків мікротвердість зменшується по глибині азотованого шару по експоненційній залежності з різними градієнтами твердості в залежності від режиму азотування. Після зношування азотованого

шару твердість на поверхні тертя складає 3200–3300 МПа. Неазотований VT1-0 має вихідну мікротвердість поверхні після шліфування ~ 2000 МПа. В процесі тертя на поверхні неазотованого титану VT1-0 мікротвердість збільшується в результаті утворення наклепу і в даних умовах тертя складає від 3200 до 3300 МПа.

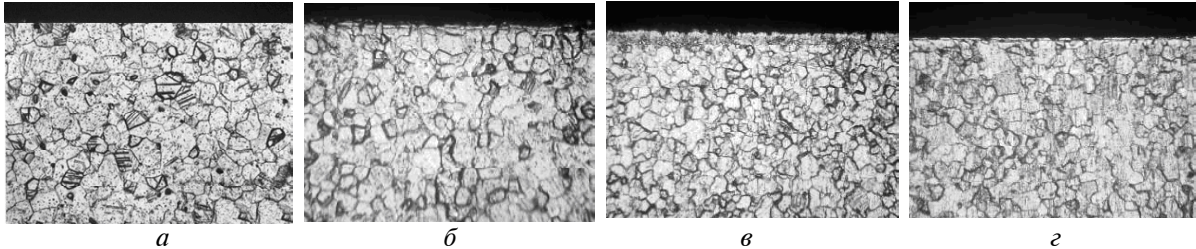


Рис. 1. Мікроструктура неазотованого титану VT1-0 (а) та після азотування в тліючому розряді за різними режимами: б – № 12, в – № 14, з – № 15 (× 200)

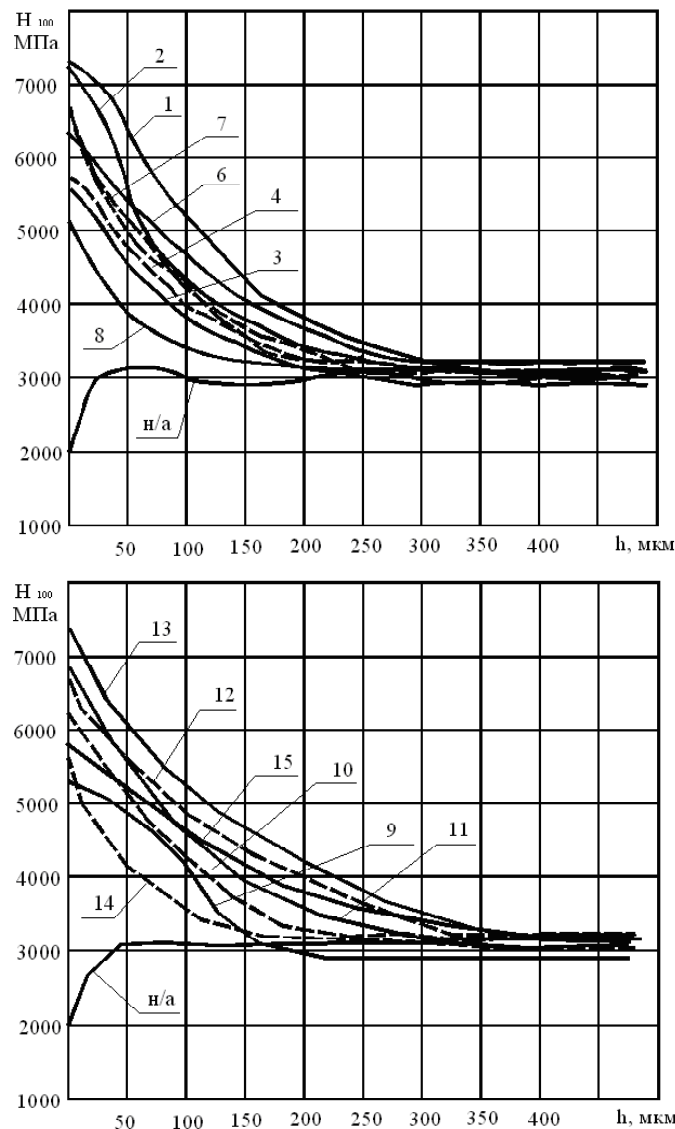


Рис. 2. Зміна твердості по глибині азотованого шару в процесі зношування зразків із титану VT1-0, що азотувалися за різними режимами (табл. 1)

В табл. 2 наведено дані величини зносу та середньої інтенсивності зношування рухомих зразків титанового сплаву ВТ1-0 після азотування за різними технологічними режимами в залежності від шляху ковзання. В якості контртіла застосовувався титан ВТ1-0, азотований за режимом 1 (табл. 1). Дослідження показали, що величина зносу в залежності від довжини шляху тертя та інтенсивність зношування азотованого шару відбуваються нерівномірно. В початковий період зношування (перші 100 м шляху тертя) величина зносу і інтенсивності зношування найменші, а при збільшенні шляху тертя ці характеристики збільшуються аж до досягнення періоду схоплювання. В період початку схоплювання інтенсивність зношування різко падає і знов збільшується в зв'язку з намазуванням на поверхню тертя матеріалу контртіла, або навпаки, намазування матеріалу рухомих зразків на контртіло. Такий режим тертя є ненормальним (катастрофічним). Дослідження показали, що найвищу зносостійкість має нітридна зона (табл. 2), інтенсивність зношування якої на порядок нижча в порівнянні з середнім значенням інтенсивності зношування для зони внутрішнього азотування.

Порівняння величини зносу (рис. 3) і інтенсивності зношування зразків, азотованих за різними технологічними режимами (табл. 2), показують, що вони різні для різних режимів азотування. Найбільшу зносостійкість мали зразки, що азотувалися за оптимальним режимом (температура $T = 666 \text{ }^\circ\text{C}$, тиск $P = 240 \text{ Па}$, вміст аргону 45 об.% в суміші з азотом, при протяжності дифузійного насичення $\tau = 6$ годин), який знайде-

но на основі використання трьохфакторного плану експериментів другого порядку.

На рис. 3 показана кінетика зношування азотованих зразків за 15 різними режимами, з яких видно, що найбільшу зносостійкість мають зразки, зміцнені за режимами 12 і 14, технологічні параметри яких наближаються до оптимального режиму.

Вплив технологічних параметрів азотування на інтенсивність зношування до початку схоплювання пари тертя титанового сплаву ВТ1-0 в середовищі рідини Рінгера при тиску в зоні тертя 3,5 МПа і швидкості 0,057 м/с описується наступною залежністю:

$$y = 0,346 - 0,0537x_1 + 0,0267x_2 + 0,044x_3 + 0,0555x_1x_2 + 0,0755x_1x_3 + 0,003x_2x_3 + 0,222x_1^2 + 0,067x_2^2 - 0,0582x_3^2, \quad (2)$$

де $y = I \cdot 10^{-6}$ – інтенсивність зносу зразків;

$$x_1 = \frac{T \text{ }^\circ\text{C} - 660}{20}, \quad x_2 = \frac{P, \text{Па} - 320}{80}, \quad x_3 = \frac{\text{Ar}\% - 70}{25}.$$

На рис. 4 наведені графіки залежності інтенсивності зношування азотованого титану ВТ1-0 в залежності від технологічних параметрів азотування: температури $T \text{ }^\circ\text{C}$; тиску P , Па; вмісту аргону Ar , об.% при протяжності азотування 6 годин. Із графіків видно, що найменшу інтенсивність зношування мають зразки, що азотувалися при температурі $666 \text{ }^\circ\text{C}$, тиску 240 Па і вмісту аргону 45 об.% (оптимальні режими азотування).

Таблиця 2 – Інтенсивність зношування в середовищі розчину Рінгера титанового сплаву ВТ 1-0, азотованого за різними режимами

% режиму азот.	Технологічні параметри азотування			Шлях тертя до зносу L , м		Середня інтенсивність зносу $I \times 10^{-6}$	
	Темпер. T , $^\circ\text{C}$	Тиск, P , Па	Вміст Ar , %	Азотов. шару	Нітрид. зони	Азотов. шару	Нітрид. зони
1	680	400	70	450	50	0,712	0,08
2	680	240	70	450	40	0,65	0,075
3	640	400	70	300	20	0,6	0,05
4	640	240	70	350	120	0,57	0,04
5	660	320	70	700	370	0,37	0,024
6	680	320	95	600	150	0,40	0,053
7	680	320	45	400	120	0,55	0,038
8	640	320	95	250	30	0,78	0,03
9	640	320	45	260	100	0,67	0,043
10	660	320	70	700	380	0,36	0,023
11	660	400	95	350	95	0,57	0,042
12	660	400	45	900	560	0,39	0,017
13	660	240	95	750	120	0,48	0,028
14	660	240	45	680	440	0,28	0,023
15	660	320	70	700	400	0,36	0,012
Опт.	666	240	45	980	520	0,27	0,01

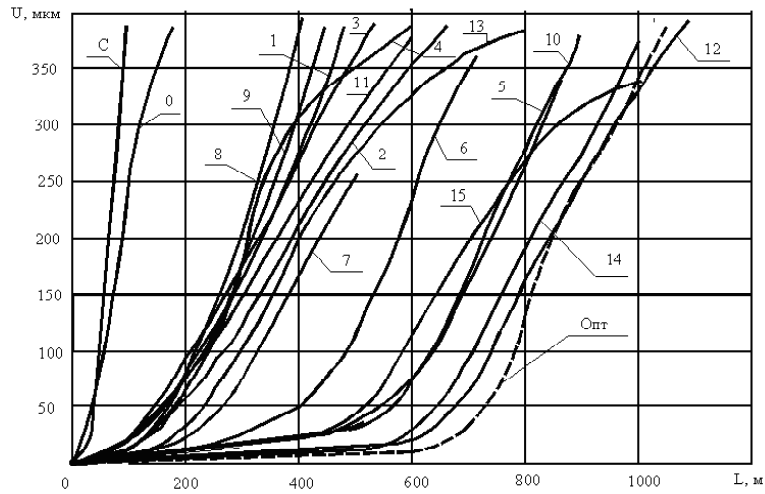


Рис. 3. Залежність зносу зразків із титану ВТ1-0, азотованих в тліючому розряді за різними режимами (табл. 3), від шляху тертя в середовищі рідини Рінгера при питомому навантаженні 3,5 МПа і швидкості ковзання 0,057 м/с, ОПТ – оптимальний режим ($T = 666\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 240\text{ Па}$, $Ar = 45\text{ об.}\%$, $\tau = 6\text{ годин}$)

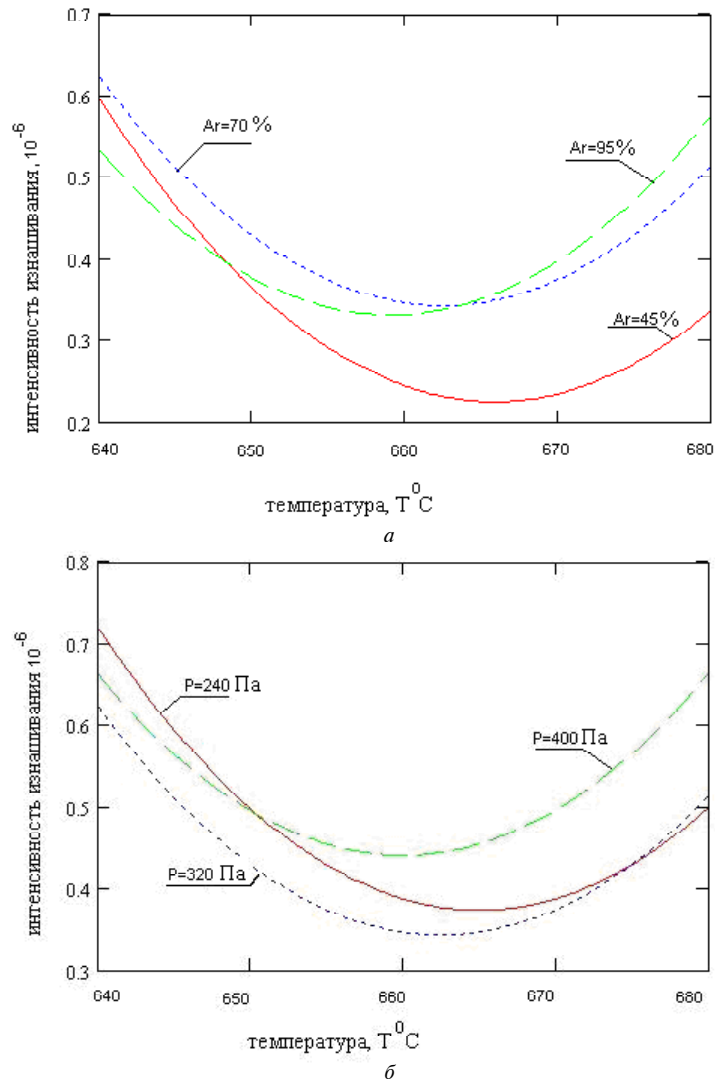


Рис. 4. Залежність інтенсивності зносу титану ВТ1-0 від технологічних параметрів азотування в тліючому розряді:
 $a - = f(T, Ar\%)$; $b - = f(T, P)$

Висновки

1. Низькотемпературне (до 700 °С) азотування в тліючому розряді в безводневих середовищах титану VT1-0 дозволяє значно підвищити трибологічні характеристики пари тертя ковзання «титан-титан» за рахунок антифрикційних властивостей азоту та його сполук з титаном, зберігаючи при цьому вихідні механічні властивості матеріалу основи;

2. Зносостійкість пари тертя «титан-титан» із матеріалу VT1-0 після азотування за оптимальним режимом (температура 666 °С, тиск в вакуумній камері 240 Па, в середовищі 55 об.%N₂ + 45 об.%Ar, час насичення 6 годин) при ковзанні в середовищі рідини Рінгера при питомому навантаженні 3,5 МПа і швидкості ковзання 0,057 м/с в 20 разів перевищує неазотовану пару тертя і максимальний шлях тертя до схоплювання складає 980 м.

3. Найвищу зносостійкість і найменшу інтенсивність зношування має нітридна зона з оптимальним співвідношенням фаз. Інтенсивність зношування зразків, що азотувалися за оптимальними режимами в умовах випробувань складала $0,01 \cdot 10^{-6}$, що в 27 разів менша від інтенсивності зношування зони внутрішнього азотування та всього азотованого шару ($I = 0,27 \cdot 10^{-6}$) і на три порядки менша від інтенсивності зношування неазотованого титану, в якого $I = (2,5 \div 4) \cdot 10^{-6}$.

Перелік посилань

1. Титановые сплавы в эндопротезировании тазобедренного сустава. / [Н. В. Загородний, А. А. Ильин, В. Н. Карпов и др.] // Вестник травматологии и ортопедии им. Н. Н. Пирогова. — 2000. — № 2. — С. 73–75.
2. Структура и триботехнические свойства субмикроструктурного титана, модифицированного ионами азота / [А. В. Белый, В. А. Кукареко, А. Г. Кононов и др.] // Трение и износ. — 2008. — Т. 29. — № 6. — С. 571–577.
3. Федірко В. М. Азотування титану та його сплавів / В. М. Федірко, І. М. Погрелюк. — К. : Наук, думка, 1995. — 220 с.
4. Каплун В. Г. Особенности формирования диффузионных слоев при ионном азотировании в безводородных средах / Каплун В. Г. // Физическая инженерия. — Харьков, 2003. — Т. 1. — № 2. — С. 141–146.
5. Каплун В. Г. Дослідження зносостійкості титанового сплаву VT8 після низькотемпературного азотування в плазмі тліючого розряду / В. Г. Каплун, Н. С. Машовець, О.М. Маковкін // Проблеми трибології (Problem of Tribology). — № 4. — 2008. — С. 84–86.
6. Панайоти Т. А. Особенности формирования диффузионных слоев при ионном азотировании α - и $(\alpha + \beta)$ — титановых сплавов в интервале температур от 500 до 1000 °С / Т. А. Панайоти, Г. В. Соловьев // Металловедение и термическая обработка металлов. — 1994. — №5. — С. 34–37.
7. Арзамасов Б.Н. Влияние режимов ионного азотирования на структуру и свойства титановых сплавов / Б. Н. Арзамасов, В. И. Громов, М. Д. Сосков // Металловедение и термическая обработка металлов. — 1996. — № 5. — С. 26–28.
8. Gokul Lakshmi S. Tribological behaviour of plasma nitrided Ti-5Al-2Nb-1Ta alloy against UHMWPE / Lakshmi S. Gokul, D. Arivuoli // Tribology International. — 2004. — Vol. 37. — P. 627–631.
9. Corrosion resistance properties of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in hydrochloric acid solutions / [E. Galvanetto, F. P. Galliano, A. Fossati, F. Borgioli] // Corrosion Science. — 2002. — Vol. 44. — Is.7. — P. 1593–1606.
10. Применение комбинированных методов азотирования для формирования износостойких покрытий на титановых сплавах / [И. Н. Погрелюк, О.И. Яськив, В. Н. Федирко та ін.] // Упрочняющие технологии и покрытия. — 2007. — №7. — С. 29–33.
11. Скиба М. Е. Розробка методики пошуку оптимальних параметрів для нелінійних моделей / М. Е. Скиба, Ю. Б. Михайловский, Е. О. Филипченко // Вісник Хмельницького національного університету. — 2006. — Т. 1. — С. 176–180.

Поступила в редакцию 21.06.2010

Каплун В.Г., Машовец Н.С., Розенберг О.А., Шейкин С.Е. Влияние низкотемпературного азотирования в тлеющем разряде на износостойкость пары «титан-титан»

Приведены экспериментальные исследования износостойкости пары «титан-титан» из технически чистого титана VT1-0 после низкотемпературного азотирования в тлеющем разряде в безводородной насыщающей среде (смеси азота и аргона), изменения твердости, толщины, фазового состава и трибологических свойств азотированного слоя в зависимости от технологических параметров процесса упрочнения, которые изменялись в широком диапазоне. Определены оптимальные режимы упрочнения, обеспечивающие минимальную интенсивность изнашивания азотированного слоя в среде Рингера в условиях нагружения, близких к условиям работы в суставах человека.

Ключевые слова: азотирования в тлеющем разряде, титан VT1-0, износостойкость, микроструктура, фазовый состав.

Kaplun V., Mashovets N., Rosenberg O., Sheykin S. Influence of low-temperature nitriding in a glow discharge on wear resistance of pair «titanium-titanium»

Experimental studies of wear resistance of pair «titanium-titanium» out of tough-pitch pure titanium after low-temperature nitriding in a glow discharge in hydrogen free saturating medium (a mixture of nitrogen and argon), the change in hardness, thickness, phase composition and tribological properties of the nitrided layer, depending on the parameters of the process of hardening, which varied in a wide range. Optimal modes of hardening are found to ensure minimum wear rate of the nitrided layer in Ringer medium under loading conditions close to conditions of work in human joints.

Key words: nitriding in glow discharge, pure titanium, wear resistance, microstructure, phase composition.