МОДИФИЦИРАНЕ НА ПОВЪРХНОСТТА НА СПЛАВ Ti6Al4V

Петя Табакова

Институт за космически изследвания и технологии – Българска академия на науките
e-mail: tangrascorp@gmail.com

Ключови думи: *Ti6Al4V, защитни покрития, твърдост, модул на еластичност, плътност*

Резюме: *Това изследване анализира влиянието на тънки защитни слоеве на основата на Ti (TiC,TiN и TiCN), отложени върху образци от сплав Ti-6Al-4V, с цел подобряване на механичните ѝ свойства.*

Чрез комплексен анализ на пробите са разгледани структурата, фазовия състав и трибологичните свойства на покритията и на основата.

Резултатите показват, че отлагането на Ti-базирани покрития с дебелина до 3.5 [μm] модифицира повърхностната структура. Повишава се твърдостта и се подобряват механичните характеристики. Модифицираните повърхности запазват ниски стойности на коефициента на триене.

SURFACE MODIFICATION OF Ti6Al4V ALLOY

Petia Tabakova

Space Research and Technology Institute – Bulgarian Academy of Sciences
e-mail: tangrascorp@gmail.com

Keywords: *Ti6Al4V, protective coatings, hardness, modulus of elasticity, density*

Abstract: *This study analyzes the influence of thin Ti-based protective layers (TiC, TiN and TiCN) deposited on Ti-6Al-4V alloy samples in order to improve their mechanical properties.*

Through a complex analysis of the samples, the structure, phase composition and tribological properties of the coatings and the substrate were examined.

The results show that the deposition of Ti-based coatings with a thickness of up to 3.5 [μm] modifies the surface structure. The hardness increases and the mechanical characteristics improve. The modified surfaces retain low values of the coefficient of friction.

Въведение

В областта на автомобилната промишленост и космическите технологии се налага използването на леки материали с подобрени физико-механични свойства. Ti-6Al-4V е най-широко използваната титанова сплав в света (50% от общото потребление на титан). Тя е α-β сплав, съставена от 6% Al, 4% V и около 90% Ti (Таблица 1).

Сплав Ti-6Al-4V, наричана още TC4, Ti64 или ASTM клас 5, е титанова сплав с висока якост и устойчивост на корозия. Разработена е през 1954 г. като материал за брони във военната промишленост и с течение на времето областите на приложенията на Ti-6Al-4V непрекъснато се разширяват.

Добавянето на алуминий и ванадий подобрява механичните свойства на сплавта (Табл. 2).

Ti-6Al-4V има високо съотношение якост/тегло, корозоустойчивост и добра биосъвместимост. Употребата ѝ при екстремни условия разширява областите на приложения там, където се търсят надеждни качествени материали. Недостатък са ниските трибологични свойства.

В материала са разгледани варианти за подобряване на повърхностните характеристики на сплав Ti6Al4V чрез отлагане на защитни титанови покрития (TiC, TiN, TiCN, TiAlCN). До 400°C сплавта има стабилна микроструктура и температурна устойчивост.

Стойността на коефициентите на триене (COF) за покритията е около 0.139, което може да се разглежда като добър подход за изготвяне на стабилни износоустойчиви покрития и при стайна температура.

Износоустойчивостта и корозионната устойчивост на покритията се подобряват като се увеличава въглеродното съдържание. Максималната твърдост от 44.36 GPa и H/E от 0.140 се получава при съдържание на въглерод от 12.4 ат.%. Покритието се характеризира с, плътна структура, висока твърдост и стабилен пасивационен слой с минимален COF от 0,071.

В Табл. 1 и Табл. 2 са показани съответно химичният състав и физичните свойства на сплав Ti6Al4V.

Таблица 1. Химичен състав на сплав Ti-6Al-4V в [wt.%]

Al	Fe	O	V	C	N	H	други	Ti
5.6–6	до 0.25	до 0.2	3.6–6.78	0.08	0.05	0.015	до 0.4	до 100%

Таблица 2. Физични свойства на сплав Ti-6Al-4V

Плътност [g/cm³]	Якост на опън [MPa]	Твърдост HV	Топене [°C]
4.43–4.51	1000–1200	320	~ 1600–1660

Трибо-механични свойства на защитни Ti-покрития

Добрите механични и трибологични на иновативните защитни свойства на титановите мултислойни покрития, които могат да се прилагат в промишлени условия, ги превръщат в много добър избор за повърхностна обработка.

Процесите, които влошават структурата на материалите, са основно в резултат на атмосферното влияние. В системи, при които има въртящи се елементи, покритията могат да действат като трибологична бариера, която устоява на процеси, износващи материала чрез корозия, абразия, адхезия и умора. На повърхността, където износването и корозията действат синергично, покритията трябва да са твърди и инертни, с много ниски КОФ.

В промишлеността апаратурата и детайлите работят в широк температурен диапазон от –200ºC до +400ºC и повече. При високи температури се променят якостните свойства на материалите.

Слоевете титанов карбонитрид (TiCN) съчетават висока твърдост и висока термична стабилност.

Титановият карбид (TiC), има много голям диапазон на стабилност и значително количество въглеродни ваканции. Характеризира се с ниска топлопроводимост, висока точка на топене, висока твърдост и изразена нестехиометрия,

Слоевете титанов нитрид (TiN) притежават висока твърдост.

При TiAlCN- покритие е измерена висока адхезия (156 N) и нисък коефициент на триене (0.231).

TiAlCN покритието може да образува нанокристални структури, обвити от въглеродна аморфна фаза, чрез регулиране на съотношението C/N.

TiAlCN покритието намалява адхезионното износването по време на високоскоростно рязане на инструменти от титанова сплав

КОФ на не показва големи разлики при отлагане с различни технологии.

Експериментални данни

Анализите на сплав Ti-6Al-4V с покритията показват добра адхезия към основата и повишаване на износоустойчивостта, респективно нисък коефициент на триене.

Отложените покрития от TiN и TiCN (по PVD-CAD метод) разширяват температурния интервал съответно до 600°C и 900°C. Фазовият състав и микроструктурата на повърхността се променят в зависимост от работните условия на инструментите и детайлите. Измерени са твърдост, еластичност и коефициент на триене. Изследвано е влиянието на покритията и ролята им като дифузни бариери при работни условия. Предложените покрития подобряват механичните и трибологичните свойства на сплав Ti6Al4V. Могат да се отлагат и върху стомани за подобряване на свойствата на машинни детайли, режещи инструменти и др., работещи в температурен диапазон от 350°C до 900°C и нагоре. Прилагат се още в промишлеността като довършителна обработка на различни детайли.

Таблица 3. КОФ за материали

Материал	КОФ / вакуум (сух контакт)
Алуминиеви сплави	0.4–1.05
Стомани	0.15–0.5
Бронз (сплав на Cu и Sn)	0.22
Cu- материали	0.15–0.53
Стъкла	0.09–0.12
Диамант	0.05–0.1
Графитни материали	0.15 / (0.5–0.8)
TiC	0.1–0.8
TiN	0.2–0.9
Mg	0.08–0.6
Ag	0.55–1.4
Fe	0.15–0.2
Ni	0.12–0.7

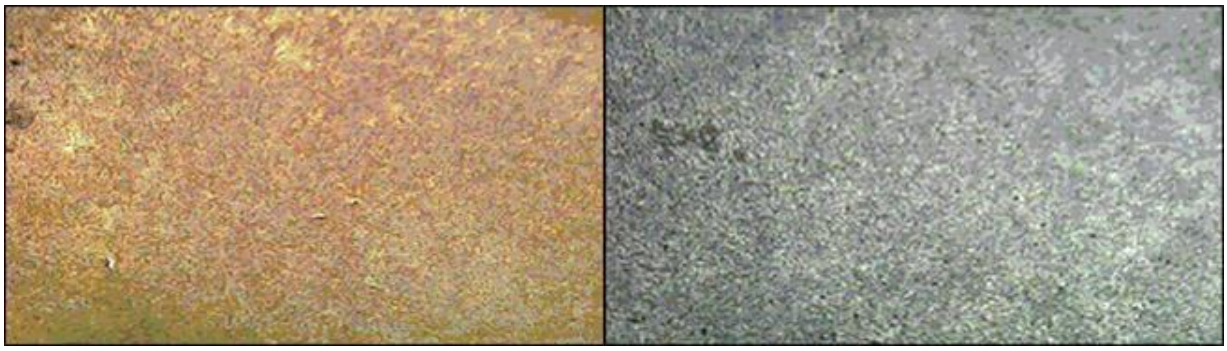
Коефициентът на триене (Табл. 3) при добавка на Ag, Cu, Fe в материалите намалява. Малки добавки от Ni, Mo, P и др. в материала водят до подобряване на триенето и намаляване на КОФ. Измерените стойности на COF TiC и TiN са при натоварване от 0.8 N.

Отлагане на покрития

С цел подобряване на механичните характеристики на работната повърхност на сплав Ti-6Al-4V може да се осъществи чрез отлагане на тънки слоеве и покрития.

За полагане на покрития с различна дебелина, свойства и състав се използват различни процеси и техники. Методите за отлагане на тънки филми на TiCN и TiN (Фиг. 1а и Фиг. 1б) включват техники за физическо отлагане на пари, като магнетронно разпрашване и катодно дъгово отлагане, както и техники за химическо отлагане от пари, като например плазмено усилено химическо отлагане. Други методи включват реактивно плазмено пръскане на композитни прахове и в някои случаи, in-situ модификация на съществуващи филми от TiN с въглерод.

Химичният (CVD) и физичният (PVD) метод за отлагане на твърди покрития са водещи методи, имащи висока скорост на отлагане, хомогенност и добра равномерност на покритието. Използването на FAD, PVD-техниката (Filtered Arc Deposition) позволява отлагането на тънки, твърди филми с дебелина до 3 μm. TiC, TiN и TiCN-покритията увеличават твърдостта на сплавта, като я правят подходяща при производството на режещи и пробивни инструменти.



Фиг. 1а. TiN

Фиг. 1б. TiCN

Фиг. 1а и Фиг. 1б изображения на покрития от TiN и TiCN, направени с електронен микроскоп при увеличение 500 пъти.

PVD процесите включват разпрашване и изпарение, протичащи при температури от 200 до 500°C и са подходящи за термочувствителни субстрати. PVD покритията са предимно тънки слоеве с дебелина под 5 микрона. С тях може да се постигне добра адхезия на слоевете към подложката и покритията могат да устоят на леки химични атаки, действайки като бариери срещу корозивни агенти. Тъй като са тънки, те са склонни да имат дефекти и пори. Тънки, еднородни PVD слоеве се използват като износоустойчиви покрития. Магнетронното разпрашване с висока мощност (HIPIMS), подобрява плътността и адхезията на PVD покритията и по този начин се повишават техните защитни способности.

С CVD методът се отлагат покрития като продукт на химична реакция на газообразни прекурсори върху нагрят субстрат. Това е отлагане при относително висока температура над 800°C. CVD покритията в сравнение с PVD, обикновено са по-дебели (25–75 um), по-плътни и безпорести. Тази плътна и здрава структура осигурява по-добра устойчивост в агресивни среди. CVD се използва при покриване на сложни геометрични форми и вътрешни повърхности, постигайки равномерна дебелина

Тези процеси позволяват отлагането на метални или неметални филми с висок контрол върху дебелината, състава, микроструктурата и адхезията. Важни са за подобряване на бариерните свойства и методите за активна защита.

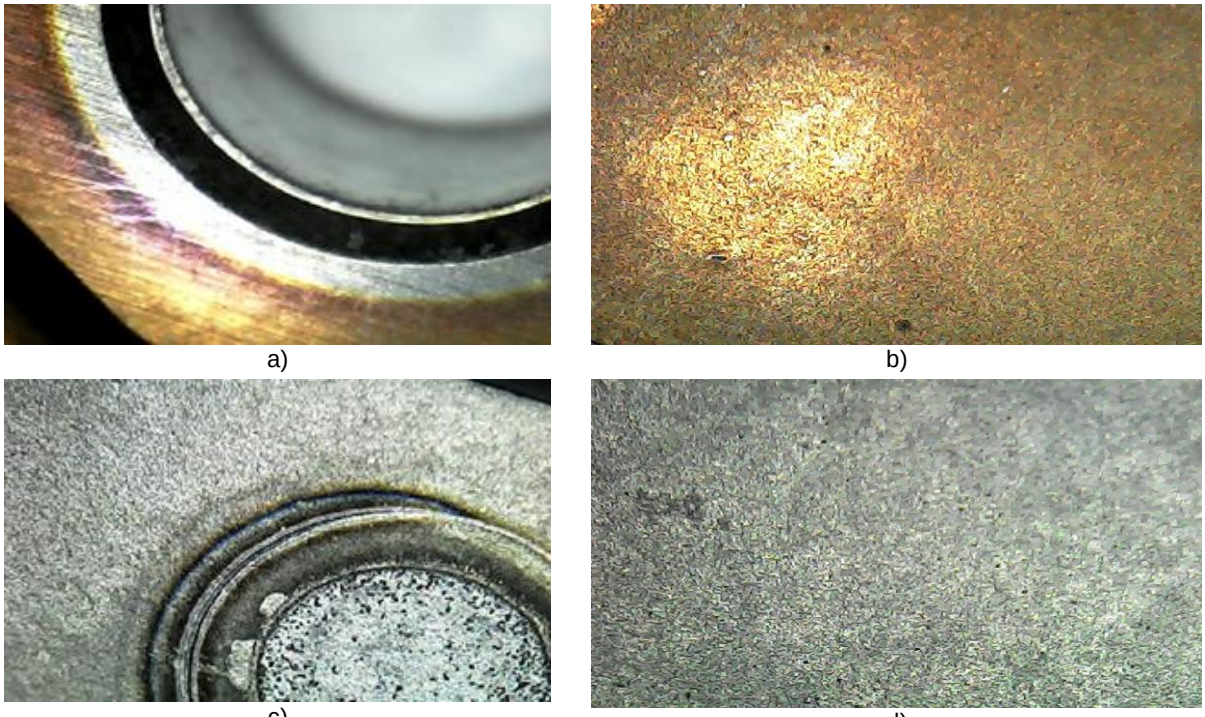
КОФ на TiAlN няма големи разлики при отлагане с различни технологии. При TiAlCN покритие е измерена висока адхезия (156 N) и нисък коефициент на триене (0.231).

TiAlCN покритието може да образува нанокристални структури, обвити от въглеродна аморфна фаза, чрез регулиране на съотношението C/N.

T_iAlCN покритието намалява адхезионното износването по време на високоскоростно рязане на инструменти от титанова сплав.

За отлагането на тънки Ti(C,N) слоеве се използва титаново-карбидна мишена в газова смес Ar/N_2. Параметрите, влияещи върху процеса, са: мощност на разпрашване, налягане, време на отлагане и съотношението на дебита N_2/Ar.

TiN (Фиг. 2a, b) и TiCN (Фиг. 2c, d) покритията имат плътна кубична структура с малък размер на частиците, плътно разположени, сравнително гладки (като следват неравностите на основата), което затруднява дифундирането на атоми и молекули през тях.



a) b) c) d)

Фиг. 2. TiN – 2a и 2b, TiCN – 2c и 2d

TiN- покритието е стабилен до 600 °C с HV2000, TiCN - HV3000 и устойчивост до 900°C (Табл. 4). В Таблица 4 могат да се видят и Модулите на Юнг.

Таблица 4. Измерена твърдост на TiN, TiN и TiCN слоеве.

Покритие	**TiC**	**TiN**	**TiCN**
Твърдост HV	2400	2000	3000
Модул на Юнг [GPa]	120	180	151

TiCN има по-ниска химична активност с Fe и други метали заради наличието на C. Това го предпазва от дифузия на C, O и N (например при инструменти от WC- Co и стомани) в контакт, там където се достигат високи работни температури. Покритието блокира дифузията на елементи от субстрата (Co и W за твърди материали) към повърхността. По този начин се удължава живота на инструмента.

Таблица 5. Сравнение на T_iN и T_iCN слоеве

Характеристики	TiN	TiCN
Кристална структура	Кубична (тип N_aCl)	Кубична (тип NaCl), но съдържа C в решетката
Твърдост HV	~ 2000	~ 3000
Плътност	7.3 g/cm³	6.68 g/cm³
Температура на устойчивост	до ~ (500–600) °C	до ~ (800–900) °C
Дифузионна бариера срещу Fe, C, O	Добра при ниски и средни температури	Добра заради C в структурата и при високи температури
Роля като дифузионна бариера (Фиг. 2)	Забавя износването чрез дифузия (Фиг. 2a)	Силно ограничава дифузията, особено при високи температури (Фиг. 2b)
КОФ	Малък	Много малък

При сплав Ti6Al4V много подходящо е използването на градиентно покритие в следната последователност: отлага се слой от **TiC,** след това следва слой **TiN** и най-горният слой е **TiCN.** В градиентните покрития могат да се наблюдават структурни промени и/или фазоотделяне, което води до подобрение на омокряемостта и адхезията.

Заключение

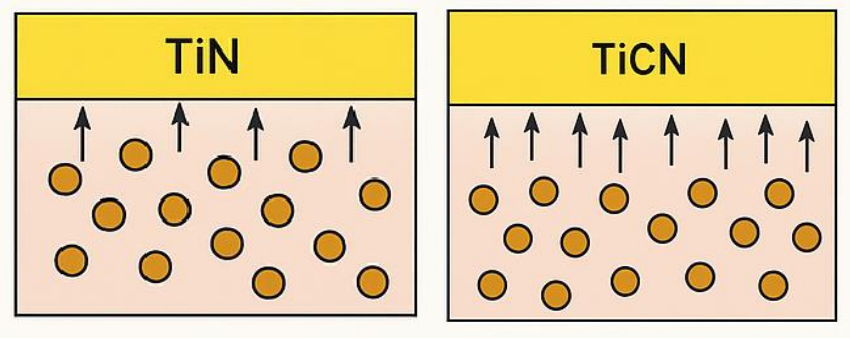
Разрушителните процеси като окисление, дифузия и прегряване при работни температури влияят негативно върху режещите инструменти. Плътната кристална решетка, химичната стабилност и ниската порьозност на покритията намаляват това вредно влияние.

TiN покритието е с висока твърдост и ниско триене, но при високи температури е възможна дифузия на атоми. TiCN покритието подобрява твърдостта, КОФ 0.2 . Наличието на C в структурата възпрепятства атомите на елементите от основата и увеличава устойчивостта срещу дифузия при високи температури. Ефектът на многослойна структура, с различни коефициенти на дифузия в слоевете възпрепятстват атомите.

При инструменти с трудна обработка, високи температури и агресивни среди. TiCN е подходящо покритие.

TiN осигурява дифузионна бариера при средни температури и базова защита (Фиг. 3a), а TiCN е ефективна бариера при високи температури (Фиг. 3b).

Като пример може да се даде и това, че TiN и TiCN могат да намалят износването на WC с Co, особено ако са плътни и равномерно отложени. Въпреки това, при високи температури и изразени граници на зърната, често се наблюдава дифузия на Co/W през TiN/TiCN.



a) b)

Фиг. 3. Схематично представяне на ролята като дифузионна бариера за слоеве: a) TiN и TiCN

В заключение можем да отбележим, че изборът на покритие от TiC, TiN и TiCN зависи от специфичните изисквания на приложението. TiC е идеален за приложения с висока износоустойчивост. TiN се отличава с устойчивост на корозия и е универсален избор за промишлени приложения, докато TiCN предлага балансирани характеристики с добра износоустойчивост, което го прави подходящ за специфични условия. Всяко покритие има своите силни и слаби страни и изборът трябва да е съобразен с условията на обработка и желаната производителност на инструментите и детайлите.

Литература:

1. Табакова, П., Петрова, А. Свойства и приложения на сплав Ti-6Al-4V. SES 2024, ИКИТ-БАН, 2024, ISSN:2603-3313, 311–314
2. Табакова, П., Петрова, А., Григоров, К. ТРИБО-МЕХАНИЧНИ СВОЙСТВА НА ЗАЩИТНИ Ti-ПОКРИТИЯ. SES 2025, ИКИТ-БАН, 2025, ISSN:2603-3313, 349–353.
3. Табакова П., Йорданов Ц., Петрова А. АНАЛИЗ НА МИКРОСТРУКТУРАТА ПРИ ЗАВАРЯВАНЕ НА ВИСОКОЯКОСТНИ СПЛАВИ А7075 Т651 И Ti-6Al-4V. Сборник доклади от научна конференция „Знание, наука, иновации, технологии”, "Технически науки", „Институт за знание, наука и иновации”, 2026, ISSN:2815-3480, 1451–1464