

ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЙ И ИОННОПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

В.Ф.Мазанко¹⁾, Д.С.Герцрикен¹⁾, А.В. Рясный¹⁾, В.М.Миронов²⁾, Д.В.Миронов²⁾

¹⁾Институт металлофизики им.Г.В.Курдюмова НАН Украины, 01680, Киев-142, бул. Вернадского, № 36, (044)4440531, Украина.

²⁾Самарская государственная сельскохозяйственная академия, 446409, п. Усть-Кинельский Самарской обл., ул. Учебная, № 2, Россия, miron@ssu.samara.ru

С помощью ряда методов изучены особенности взаимодействия металлов с металлами и легкими элементами на примере системы Ti-Ni-N в условиях обработки в тлеющем, дуговом и искровом разрядах. Определены глубины проникновения легирующих примесей и изменения фазового состава покрытия, диффузионной зоны и подложки. Установлено влияние параметров обработки на процесс легирования металла.

Введение

В последнее время прогрессивные промышленные технологии все чаще используют для обработки металлических материалов мощные направленные потоки энергии, одним из источников которых являются разряды в газах: тлеющий, дуговой и искровой. Эти методы характеризуются отсутствием остаточной деформации, коротким временем обработки, возможностью производить насыщение металлов в чистой контролируемой атмосфере, а главное, дают возможность получить диффузионные слои с заданными структурой, фазовым составом и свойствами.

Основная часть

Образцы, изготовленные из титана с нанесенным на них гальванически никелевым покрытием, помещали в вакуумную камеру, которую откачивали до 10^{-4} Па и заполняли азотом до давления 10 - 1500 Па. Плотность тока составляла 0,5 - 40 мА/см² и ограничивалась как режимом горения тлеющего разряда, так и температурой образцов, не превышавшей 473 - 493 К. Это позволяет обрабатывать практически любые токопроводящие материалы в режиме нормального тлеющего разряда. Напряжение между анодом и катодом, которое определяет энергию ионов, варьировали от 0,4 - 2 кВ. Продолжительность бомбардировки в тлеющем разряде изменялась от 1 до 10 час. Для изучения влияния ионной бомбардировки на перераспределение и миграцию атомов поверхностных слоев на поверхность образцов наносили слой радиоактивного изотопа никеля ⁶³Ni толщиной до 1 мкм. Увеличения интенсивности обработки поверхности материалов достигали путем использования импульсного тлеющего разряда, комбинированного воздействия тлеющего разряда и импульсной электрической дуги низкого давления. Использование импульсного тлеющего разряда для плазменной обработки позволяет повысить величину разрядного тока. При этом дуговой разряд не успевает возникнуть за время прохождения импульсов, так как частота их следования достаточно мала и составляет 20 - 100 мкс. Перевод тлеющего разряда в дуговой достигался путем плавного изменения напряжения в разрядном промежутке до достижения пробоя за счет параллельного подключения к аноду и катоду конденсатора с рабо-

чим напряжений 3 кВ и емкостью 100 мкФ. Это позволяло производить циклическую обработку образцов на протяжении 40 мин - 2 часов.

Электроискровое легирование осуществляли путем введения в приповерхностные слои титановых образцов никеля и азота. Обработку производили в среде азота на установке ЭФИ-54А, позволяющей изменять энергию разряда (0,9 - 6,4 Дж) и длительность импульса (50 - 200 мкс) [2]. Кроме того в ряде случаев процесс легирования сопровождался наложением постоянного магнитного поля (до 80 кА/м) [3].

Для исследования распределения и подвижности атомов были использованы методы, основанные на применении радиоактивных индикаторов. Основными методами являлись послойный радиометрический и автордиографический анализы, макро- и микроавтордиография. Поскольку насыщение приповерхностного слоя метаном или азотом влияет на изменение плотности металла, для определения толщин снимаемых слоев весовой метод заменяли непосредственным измерением с помощью оптического микроскопа (х 600) или по автордиограммам "косого" шлифа [1,4].

Для расчета коэффициентов диффузии D_{ef} меченых атомов в матрице, подвергнутой ионной бомбардировке в плазме газового разряда, как и для равновесных условий изотермического отжига, применяли формулу:

$$\mu N_n + \frac{dN_n}{dX_n} = \frac{Const}{\sqrt{\pi D_{ef} \tau}} \cdot \exp\left(-\frac{X_n^2}{4 D_{ef} \tau}\right), \quad (1),$$

где N_n - активность образца после снятия слоя толщиной X_n , μ - линейный коэффициент поглощения радиоактивного излучения материалом образца; τ - длительность миграции атомов, т.е. длительность обработки в тлеющем разряде.

Особенности фазообразования изучали с помощью мессбауэровской спектроскопии, рентгеноструктурного, рентгеноспектрального и микродюрметрического анализов.

Как показали проведенные эксперименты, глубина проникновения атомов азота в титан составляет около 20 мкм. При миграции в титане с нанесенным перед бомбардировкой никелевым покрытием толщиной ~ 7 - 8 мкм атомы азота

проходят в глубь покрытия и в основной металл, но общая глубина проникновения уменьшается до 12 – 15 мкм, поскольку в подвижность атомов в никеле меньше, чем в титане. Однако помимо проникновения бомбардирующих ионов в объем обрабатываемого металла ионная бомбардировка в плазме тлеющего разряда способствует также перераспределению атомов поверхностных слоев облучаемых металлов и их проникновению в глубь на значительные расстояния (рис. 1, кривая 1). Причем с увеличением длительности обработки растет глубина проникновения атомов легирующей примеси. Тем не менее рост глубины проникновения ограничивается как распылением поверхности, так и тем обстоятельством, что подвижность примесных атомов уменьшается с ростом времени обработки даже в глубоко залегающих слоях металла. Увеличение энергии бомбардирующих ионов W способствует росту глубины проникновения X , но при этом зависимость $X = f(W)$ быстро выходит на насыщение. Что же касается ионного тока, то его увеличение приводит к уменьшению подвижности атомов. Использование импульсного режима горения разряда незначительно увеличивает глубину проникновения атомов как азота, так и никеля. Следует отметить, что при действии плазмы тлеющего разряда проникновение атомов характеризуется равномерным распределением по обрабатываемой поверхности.

Переход режима горения разряда из тлеющего в режим импульсной электрической дуги низкого давления сопровождается резкой интенсификацией процесса миграции атомов. Скорость проникновения атомов азота в титан и никель увеличиваются более, чем порядок. Причем подобная комбинированная обработка влияет не только на проникновение бомбардирующих ионов, но и на скорость перемещения в глубь обрабатываемого металла атомов поверхностного слоя, нанесенных на поверхность перед ионной бомбардировкой (рис. 1, кривая 2).

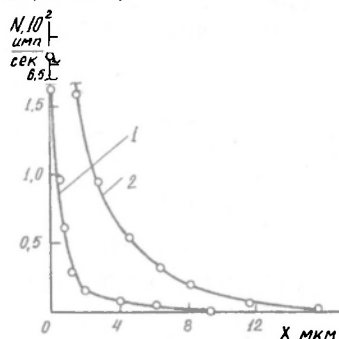


Рис. 1. Распределение атомов никеля в титане при обработке в тлеющем разряде в течение 10 часов (1) и дуговым разряде при $\tau = 40$ минут (2).

Так, коэффициенты диффузии никеля в титан при действии тлеющего и дугового разрядов составляют соответственно $3,3 \cdot 10^{-13}$ и $2,2 \cdot 10^{-11}$ см²/с. Никель и азот образуют твердый раствор в титане, причем их концентрация спа-

дает с глубиной по экспоненте. Наблюдается также и проникновение атомов титана в никелевое покрытие, причем они появляются даже на поверхности образца и вступая во взаимодействие с ионами азота, образуют нитрид титана. Однако появляется неоднородность в распределении проникающих атомов по поверхности и в плоскостях параллельных поверхности, сохраняющаяся до глубины ~ 2 – 3 мкм.

В ряде случаев такие глубины проникновения являются недостаточными, и появляется необходимость в переходе к более интенсивным видам воздействия.

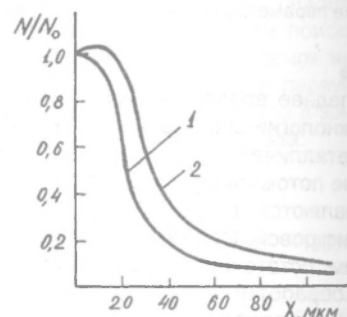


Рис. 2. Концентрационные кривые распределения ^{63}Ni в титане при различных значениях энергии разряда W : 1 - 0,9 Дж, 2 - 3,14 Дж.

Из рис.2, на котором представлены концентрационные кривые после ЭИЛ, следует, что глубина проникновения (X) ^{63}Ni в титане увеличивается с ростом энергии разряда до величин 80 – 120 мкм, причем время обработки не превышает 1 – 3 мин/см². Анализ формы концентрационных профилей за пределами максимума показывает, что наилучшим образом изменение концентрации может быть описано экспоненциальной зависимостью от квадрата глубины. Подвижность атомов никеля при ЭИЛ характеризуется величиной $(5 - 25) \cdot 10^{-6}$ см²/с в зависимости от роста значения W . Плавное изменение концентрации никеля в титане с глубиной свидетельствует в определенной степени об отсутствии интерметаллических фаз [5], образующихся в системе Ni - Ti при температурах выше 673 К [6]. Это обстоятельство может свидетельствовать о том, что перенос вещества (Ni - Ti) за пределами тонкого приповерхностного слоя (до 20 мкм) происходит при $T < 673$ К, что обусловлено быстрым отводом тепла при данном способе обработки. Это указывает на диффузионный характер процесса переноса вещества при ЭИЛ. Однако наблюдаемые глубины проникновения существенно превышают таковые для диффузии в стационарных условиях даже при предплавительных температурах [7] и являются соизмеримыми с эффектами, возникающими при других видах импульсной обработки в твердой фазе [8].

Анализ полученных дифрактограмм позволяет сделать вывод о том, что введение никеля и азота при ЭИЛ приводит к изменению фазового состава покрытия, подложки, переходной зоны между ними и содержания примесных атомов в

твердом растворе, о чем свидетельствуют появление новых линий на рентгенограммах и сдвиг положения дифракционных максимумов, что приводит к изменению фазового состава.

При одновременном насыщении поверхности титана никелем с азотом в зоне взаимодействия возникают фазы в следующем порядке: нитрид никеля (зона 1 на рис. 3); твердый раствор азота и титана в никеле (зона 2) и наконец твердый раствор обеих легирующих элементов (металла и неметалла) в титане (зона 3). Нитриды титана, подобно тому, что наблюдается при действии тлеющего и дугового разрядов, при данном способе импульсного воздействия не образуются. Столь сложный фазовый состав образующихся покрытий приводит к значительному изменению механических свойств по глубине диффузионной зоны. Из рис. 3 следует, что каждая фазовая составляющая имеет свою микротвердость ($H\mu$). Ранее постоянная по всей толщине исходного покрытия микротвердость изменяется таким образом, что повторяет форму концентрационного профиля распределения легирующих элементов в титановом сплаве. Максимальная микротвердость на поверхности образцов достигает значений 1000 - 1200 кг/мм². Зона с максимальной микротвердостью имеет протяженность 15 - 20 мкм как для титанового сплава с покрытием из Ni₃P, так и без него. В том же случае, когда легирование производится металлом и неметаллом раздельно, величина $H\mu$ превышает всего на 30 - 40 % микротвердость титана.

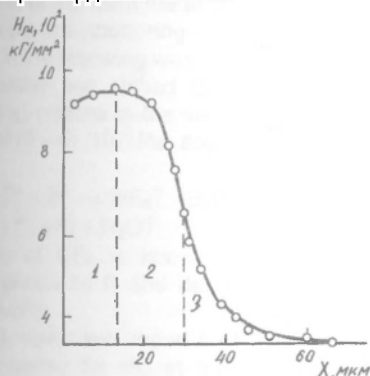


Рис. 3. Изменение механических свойств и фазового состава по глубине диффузионной зоны после ЭИЛ.

Следует отметить, что распределение атомов никеля и азота на поверхности титана, как и при действии дугового разряда, неоднородно и только на глубине $X > 5 - 7$ мкм степень неоднородности становится практически несущественной.

Изменение энергии электроискрового разряда и дополнительное наложение магнитного поля (перпендикулярно обрабатываемой поверхности) не вносит существенных изменений в расположение фаз в диффузионной зоне. Увеличиваются концентрация растворенных элементов в титане

(в 1,5 раза) и глубина проникновения (на 25 %), а также смещаются на большее расстояние от поверхности максимумы концентрации обеих легирующих примесей (на 15 - 20 %). Микротвердость оказывается более чувствительной к увеличению энергии разряда и присутствию поля, так как она определяется содержанием легирующих элементов в твердом растворе. В том случае, когда вектор индукции параллелен поверхности образца происходит замедление проникновения, причем это справедливо как для атомов азота, так и атомов никеля. Причем для никеля это влияние сказывается в большей степени. Кроме того, практически отсутствует проникновение атомов титана в никелевую подложку. Что же касается распределения проникающих атомов по поверхности образца, то в присутствии поля оно становится более равномерным, а твердый раствор азота и никеля в титане - более однородным. Об этом свидетельствует уменьшение ширины рентгеновских линий. Следует отметить, что с ростом энергии разряда (без наложения постоянного магнитного поля) также растет однородность каждой фазовой составляющей, но при этом увеличивается разброс в количестве каждой фазы в различных точках покрытия, переходной зоны и основного материала.

Заключение

Таким образом, варьируя вид газового разряда и параметры электроискровой и ионноплазменной обработок (длительность обработки, энергия разряда, присутствие и конфигурация магнитного поля и др.), выбирая материал легирующих примесей, можно изменять состав формирующегося покрытия, добиваясь получения необходимых механических характеристик.

Список литературы

1. Герцикен Д.С., Тышкевич В.М., Юрик Т.В. // Металлофизика. - 1990. - 12, № 5, С. 45.
2. Ревуцкий В.М., Мазанко В.Ф., Зворыкин Л.О. и др. - ЭОМ. - 1983. - № 1. - С. 22 - 23.
3. Перетятку П.М., Михайлов В.В., Герцикен Д.С., Мазанко В.Ф. - ЭОМ. - 1995. - № 4. - С. 15 - 18.
4. Герцикен Д.С., Тышкевич В.М., Фальченко В.М. // Физические проблемы импульсной обработки металлов и сплавов. - Куйбышев: Куйбышев. политехн. ин-т., 1988. - С. 113 - 118.
5. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона, - М.: Наука, 1979. - 344 с.
6. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Кристаллическая структура металлов и сплавов. - Киев: Наукова думка, 1986. - 599 с.
7. Adda L., Philibert J. Diffusion dans les solides. - Paris: Presses universitaires d France, 1966. - V. 2. - 1296 p.
8. Герцикен Д.С., Мазанко В.Ф., Тышкевич В.М., Фальченко В.М. Массоперенос в металлах при низких температурах в условиях внешних воздействий. - Киев: РИО ИМФ, 1999. - 438 с.

PROCESSES OF INTERACTION OF METALS IN CONDITIONS ELECTROSPARK AND ION-PLASMOUS PROCESSING

V.F.Mazanko¹⁾, D.S.Gertsriken¹⁾, V.M.Mironov²⁾, D.V.Mironov²⁾

1) *The Physics of Metal Institute in the name of G.V.Kurdiumov of the National Academy of Sciences of Ukraine, 01680, Kiev-142, Vernadsky avenue, 36, (044) 4440531, Ukraine.*

2) *Samarsky State Agricultural Academy, 446409, Ust – Kinelsky village by the Samara province, Utchebnaja street., 2, Russia, miron@ssu.samara.ru*

The influence of bombardment by ions of nitrogen in conditions glow, voltaic arc and spark discharges on interaction titanium with nickel was studied by methods of radioactive indicators, the secondary ionic mass-spectrometry and of the X-ray analysis. It was shown, that the ionic bombardment in the gas discharge results to absorption of nitrogen by a surface of metal. The process of accumulation of nitrogen in near-surface layers of titanium and titanium with a nickel covering is accompanied by migration of nitrogen into a crystal lattice. Besides the process of bombardment by ions of nitrogen results in redistribution of atoms of a superficial layer of metal (Ni) and their penetration in Ti on of macroscopic distance, and the greatest depth penetration of atoms is observed at action of the spark discharge, and the least depth is observed at action of the glow discharge. However distribution of atoms nickel and nitrogen on a surface and in near-surface layers is most uniform at action of the glow discharge. The processing by the spark discharges results in the most non-uniform distribution. In all cases except for an initial site of depth of penetration the concentration profile lines of nitrogen and nickel in titanium are described by exponential dependence on a square of depth of penetration.

The depths of penetration of alloying impurity (N and Ni) and speed of their migration in metal for processing at all kinds of the gas discharges are determined and the influence of parameters of processing on them was established. The various contribution to increase of depth of penetration and of diffusive mobility of atoms of energy of ions, of a ionic current, duration of processing, kind of the gas discharge is found out.

The change of phase composition of a covering, of a diffusive zone and basic metal after processing in the different gas discharges is shown. The influence of parameters of processing on process of formation of phases is established.

The changes of mechanical properties in processed titanium with a nickel covering at various kinds of the gas discharges are shown.