

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО АЗОТИРОВАНИЯ ТИТАНА В ФОРВАКУУМНОЙ ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЕГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

Д.Б. Золотухин¹⁾, Е.М. Окс^{1), 2)}, А.В. Тюнков¹⁾, Ю.Г. Юшков¹⁾, С.М. Завадский³⁾

<sup>1)Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,
пр. Ленина 40, 634050 Томск, Россия</sup>

^{2)Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический 2/3, 634055 Томск, Россия}

<sup>3)Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь</sup>

zolotukhinden@gmail.com, oks@fet.tusur.ru, tyunkov84@mail.ru, yushkovyu@mail.ru, szavad@bsuir.by

Представлены результаты исследований влияния температуры поверхностного слоя технически чистого титана на процессы электронно-лучевого азотирования в форвакуумном диапазоне давлений. Результаты растровой микроскопии показали, что с увеличением температуры азотирования возрастает содержание азота в образце, при этом неоднородность распределения атомов азота не превышает 1.5%. Увеличение доли азота в образце подтверждается рентгеноструктурным анализом. По мере увеличения температуры содержание фазы α -титана изменяется содержание фаз нитрида титана с гексагональной, тетрагональной и кубической решеткой. Установлено, что электронно-лучевое азотирование в области повышенных давлений обеспечивает существенное снижение скорости износа.

Ключевые слова: азотирование титана; электронный пучок; форвакуумный диапазон давлений; скорость износа; влияние энергии электронов.

INFLUENCE OF THE TEMPERATURE OF ELECTRON-BEAM NITRIDING OF TITANIUM IN THE FORVACUUM PRESSURE RANGE ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ITS SURFACE

Denis Zolotukhin¹⁾, Efim Oks^{1), 2)}, Andrey Tyunkov¹⁾, Yuriy Yushkov¹⁾, Sergey Zavadsky³⁾

<sup>1)Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,
40 Lenin Ave., 634050 Tomsk, Russia</sup>

^{2)High Current Electronics Institute SB RAS, 2/3 Akademicheskoy Ave., 634055 Tomsk, Russia}

<sup>3)Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus</sup>

zolotukhinden@gmail.com, oks@fet.tusur.ru, tyunkov84@mail.ru, yushkovyu@mail.ru, szavad@bsuir.by

The results of studies of the influence of the temperature of the surface layer of technically pure titanium on the processes of electron-beam nitriding in the fore-vacuum pressure range are presented. The results of raster microscopy showed that with an increase in the nitriding temperature, the nitrogen fraction in the sample increases, while the non-uniformity of the distribution of nitrogen atoms does not exceed 1.5%. The increase in the proportion of nitrogen in the sample is confirmed by x-ray diffraction analysis. As the temperature increases, the content of the α -titanium phase decreases and the content of the phases of titanium nitride with a hexagonal, tetragonal, and cubic lattice increases. It is established that electron beam nitriding in the higher pressures provides a significant decrease in wear resistance.

Keywords: nitriding of titanium; electron beam; fore vacuum pressure range; wear rate; the influence of the beam energy.

Введение

Одним из эффективных методов улучшения функциональных свойств титановых сплавов является метод диффузионного насыщения поверхности азотом. К данному методу относятся газовое, жидкостное азотирование, азотирование в солевых растворах и ионно-плазменное азотирование.

Среди известных видов азотирования ионно-плазменное азотирование выгодно отличается малым временем технологического процесса, отсутствием загрязнения окружающей среды, низким потреблением газа и энергии, что обуславливает широкое применение плазменного азотирования для улучшения твердости, коррозионной стойкости, износостойкости различных видов сталей и титана. Для осуществления процесса плазменного азотирования сталей и титана могут быть эффективно

использованы как различные формы газового разряда [1, 2], так и низкоэнергетические электронные пучки [3, 4].

Особенностью работ [3, 4] является функционирование электронных пучков в диапазоне давлений газовой среды от 0.1 до 1 Па и энергий электронного пучка, близких к значениям максимума сечения диссоциации молекул азота электронным ударом через возбужденные состояния, что, по мнению авторов, является ключевым фактором в обеспечении диффузионного насыщения обрабатываемой поверхности.

Форвакуумные плазменные источники электронов, функционирующие в диапазоне давлений 1-100 Па, позволяют эффективно осуществлять процессы азотирования поверхности титана [5] при значении энергии электронного пучка (единицы

кэВ), значительно превышающих значение максимума сечения диссоциации молекул азота электронным ударом.

В настоящей работе представлены результаты исследований, направленные на выявление роли температуры обрабатываемой поверхности в процессе азотирования титана с использованием электронного пучка в форвакууме на свойства приповерхностных азотированных слоев титана.

Схема и параметры экспериментов

Схема эксперимента представлена на рис. 1. Электронный пучок генерировался форвакуумным плазменным источником электронов, функционирующим в постоянном режиме. Конструкция, принцип работы, параметры и характеристики электронного источника подробно изложены в [5].

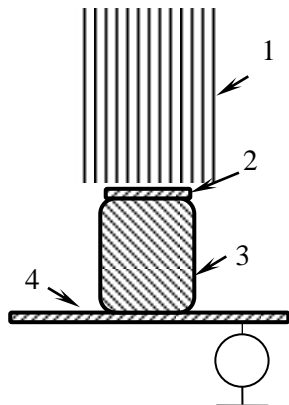


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – электронный пучок; 2 – титановый образец; 3 – танталовый тигель; 4 – коллектор

Fig. 1. Scheme of the experiment: 1 – electron beam; 2 – titanium sample; 3 – tantalum crucible; 4 – collector

При распространении электронного пучка 1 к образцу 2 в среде азота генерировалась пучковая плазма, являющаяся источником атомов и ионов как атомарного, так и молекулярного азота. Образец помещался на танталовый тигель 3 и коллектор 4, находившийся под потенциалом земли. Диаметр коллектора составлял 95 мм. Внешний диаметр пучка контролировался током коллектора. Начало спада тока коллектора определяло максимальный диаметр пучка в процессе азотирования.

Источником нагрева образцов являлся электронный пучок. Температура образца контролировалась бесконтактным оптическим пирометром фирмы Raytek. Рабочая камера предварительно откачивалась до давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па турбомолекулярным насосом nEXT300D со скоростью откачки 300 л/с, после чего в камеру напускался азот до давления 5 Па.

В качестве материала образцов использовался титан марки ВТ1-0 толщиной 3 мм и диаметром 20 мм. Сторона образца, подвергающаяся воздействию электронного пучка, шлифовалась на абразивной бумаге, а затем перед установлением в вакуумную камеру протиралась этиловым спиртом. Дополнительно поверхность образца подвергалась ионному травлению в среде аргона в течение 20 минут.

Ток пучка в процессе азотирования поддерживался постоянным и составлял 100 мА, длительность азотирования – 60 минут. Температура поверхности образца регулировалась изменением плотности мощности электронного пучка и составляла 700 °С, 820 °С, 920 °С, 1020 °С.

Методика исследования

Элементный состав образцов изучался в растовом электронном микроскопе Hitachi S3400N, оснащенный приставкой энергодисперсионного микроанализа Bruker XFlash 510.

Рентгенофазовый анализ (РФА) состава модифицированного слоя проводился на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с монохроматизированным CuK α -излучением в геометрии прямого пучка. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Измерения триботехнических характеристик при комнатной температуре проводились с использованием трибометра TRIBOtester. Тестируемый образец подвергался воздействию сферического наконечника, выполненного из карбида вольфрама, с нагрузкой 2 Н.

Результаты и их обсуждение

Результаты электронной микроскопии представлены на рис. 2. Показано, что в модифицированных слоях, в основном, присутствуют азот и титан, и только в образце, азотированном при температуре 1020 °С содержится в небольшом количестве кислород.

700 °С							
Element	AN	series	Net	[wt.%]orm.	wt.%]orm.	at.%] (1 Sigma)	
Carbon	6	K-series	424	0	0	0	0
Nitrogen	7	K-series	1246	6,298561	6,051689	18,04584	1,368617
Titanium	22	K-series	70143	97,78082	93,94831	81,95416	2,759263
			Sum:	104,0794	100	100	
820 °С							
Element	AN	series	Net	[wt.%]orm.	wt.%]orm.	at.%] (1 Sigma)	
Carbon	6	K-series	1173	0	0	0	0
Nitrogen	7	K-series	2223	9,257984	8,781241	24,75949	1,736218
Titanium	22	K-series	86919	96,17113	91,21876	75,24051	2,703479
			Sum:	105,4291	100	100	
920 °С							
Element	AN	series	Net	[wt.%]orm.	wt.%]orm.	at.%] (1 Sigma)	
Carbon	6	K-series	951	0	0	0	0
Nitrogen	7	K-series	1962	8,979626	8,635194	24,41884	1,73377
Titanium	22	K-series	72756	95,00908	91,36481	75,58116	2,682207
			Sum:	103,9887	100	100	
1020 °С							
Element	AN	series	Net	[wt.%]orm.	wt.%]orm.	at.%] (1 Sigma)	
Carbon	6	K-series	605	0	0	0	0
Nitrogen	7	K-series	2160	11,32565	11,04106	28,12856	2,132391
Oxygen	8	K-series	191	3,848971	3,752254	8,36876	1,52414
Titanium	22	K-series	59193	87,40294	85,20669	63,50268	2,473042
			Sum:	102,5776	100	100	

Рис. 2. Результаты электронной микроскопии

Fig. 2. Electron microscopy results

Следует отметить, что неоднородность распределения азота вдоль диаметра образцов не пре-

вышает 1.5 %. С увеличением температуры азотирования возрастает содержание азота в приповерхностных слоях.

Учитывая, что глубина проникновения первичных электронов при элементном анализе составляет несколько мкм, то это означает формирование слоя нитрида, близкого к стехиометрическому с кубической решеткой. Обращает на себя внимание тот факт, что количество азота в образцах, азотированных при температурах, близких к температуре α - β трансформации титана (820 и 920 °С), практически одинаково. Данное обстоятельство, на наш взгляд, также связано с образованием на поверхности образца (920 °С) нитрида титана с кубической решеткой, что, как известно, затрудняет диффузию азота в поверхностные слои титана. Данное предположение подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа (табл.1).

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа

Table 1. X-ray diffraction results

Температура образца, °С	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, мас.%	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
1020	TiN_164	42	a = 2.9667 c = 4.7781	57	0.7
	TiN_225	48	a = 4.2348	33	1.2
	Ti ₂ N_136	10	a = 4.9396 c = 3.0384	>100	0.3
920	TiN_164	72	a = 2.9662 c = 4.7636	32	0.8
	TiN_225	16	a = 4.2516	47	0.9
	Ti ₂ N_136	12	a = 4.9720 c = 3.0436	56	0.5
820	TiN_164	88	a = 2.9609 c = 4.7456	67	3.6
	TiN_225	6	a = 4.2599	69	0.6
	Ti ₂ N_136	6	a = 4.9200 c = 3.0512	67	2.3
700	Ti_194	55	a = 2.9458 c = 4.7115	>100	0.3
	TiN_164	40	a = 2.9548 c = 4.7160	54	0.7
	TiN_225	<1	-	-	-
	Ti ₂ N_136	5	a = 4.9471 c = 3.0501	36	1.7

Видно, что содержание фазы нитрида титана с кубической решеткой увеличивается с увеличением температуры и ее содержание становится существенным при температуре выше 820 °С. Кроме фазы нитрида титана с кубической решеткой в образцах содержатся фазы нитрида титана с гексагональной и тетрагональной решеткой. Отсутствие фазы α -титана при температурах выше 700 °С означает увеличение протяженности азотированного слоя с увеличением температуры.

Результаты трибологических исследований представлены в табл. 2. Увеличение температуры азотирования приводит к уменьшению скорости износа поверхности азотированных образцов и значительному увеличению их шероховатости. Стоит отметить, что в результате азотирования

электронным пучком в форвакуумном диапазоне давлений при любой температуре образца скорость износа исходной поверхности титана уменьшается многократно.

Таблица 2. Результаты трибологических исследований

Table 2. Tribological results

Образец	Скорость износа, мм ³ /Нм·10 ⁻⁵	R _a , мкм
Исходный	120	0.4
700 °С	4.9	0.2
820 °С	0.4	0.3
920 °С	0.5	1.4
1020 °С	0.3	2.2

Заключение

Таким образом, при азотировании с использованием электронного пучка, генерированного в форвакуумном диапазоне давлений, температура образца оказывает существенное влияние как на структурные свойства, так и на эксплуатационные свойства модифицированного поверхностного слоя.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-58-00004 Бел_а.

Библиографические ссылки

- Ахмадеев Ю.Х., Гончаренко И.М., Иванов Ю.Ф., Коваль Н.Н., Щанин П.М. Азотирование технически чистого титана в тлеющем разряде с полым катодом. *Письма в журнал технической физики* 2005; 31(13): 24-30.
- Vershinin, D.S., Smolyakova, M.Y. Study of gas-mixture composition influence on structure and properties of titanium alloy VT6 at low-temperature nitriding. *Journal of Surface Investigation* 2012; 6(1): 159-164.
- Гаврилов Н.В., Меньшаков А.И. Влияние параметров электронного пучка и ионного потока на скорость плазменного азотирования аустенитной нержавеющей стали. *Журнал технической физики* 2012; 82(3): 88-93.
- Abraha P., Yoshikawa Y., Katayama Y. Surface modification of steel surfaces by electron beam excited plasma processing. *Vacuum* 2009; (83): 497-500.
- Burdovitsin V.A., Golosov D.A., Oks E.M., Tyunkov A.V., Yushkov Y.G., Zolotukhin D.B. и др. Electron beam nitriding of titanium in medium vacuum. *Surface and Coatings Technology* 2019; 358(25): 726-731.

References

- Akhmadeev Yu.Kh., Goncharenko I.M., Ivanov Yu.F., Koval N.N., Schanin P.M. Nitriding of technical-purity titanium in hollow-cathode glow discharge. *Technical Physics Letters* 2005; 31(7): 548-550.
- Vershinin, D.S., Smolyakova, M.Y. Study of gas-mixture composition influence on structure and properties of titanium alloy VT6 at low-temperature nitriding. *Journal of Surface Investigation* 2012; 6(1): 159-164.
- Gavrilov N.V., Men'shakov A.I. Effect of the electron beam and ion flux parameters on the rate of plasma nitriding of an austenitic stainless steel. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics* 2012; 57(3): 399-404.
- Abraha P., Yoshikawa Y., Katayama Y. Surface modification of steel surfaces by electron beam excited plasma processing. *Vacuum* 2009; (83): 497-500.
- Burdovitsin V.A., Golosov D.A., Oks E.M., Tyunkov A.V., Yushkov Y.G., Zolotukhin D.B. и др. Electron beam nitriding of titanium in medium vacuum. *Surface and Coatings Technology* 2019; 358(25): 726-731.