ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТАВА НА СВОЙСТВА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ АЗОТИРОВАНИИ В СМЕСИ ГАЗОВ

Д.С. Вершинин, М.Ю. Смолякова

Научно-образовательный и инновационный центр «Наноструктурные материалы и нанотехнологии», Белгородский государственный университет

ул. Королева, 2а, Белгород, Россия, тел./факс: 8(4722)58-54-06,

e-mail: Vershinin@bsu.edu.ru

Исследовано влияние структурно-фазового состава титановых сплавов и состава плазмообразующей смеси на особенности формирования модифицированных слоёв при низкотемпературном азотировании в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления. Установлено, что формирование субмикрокристаллической структуры в объёме материала приводит к большему приросту поверхностной микротвёрдости по сравнению с материалом в крупнозернистом состоянии. Показано, что легирование титана алюминием, ванадием и молибденом оказывает существенное влияние на характер диффузии азота в титановые сплавы.

Введение

Широкое использование титановых сплавов обусловлено их уникальными физическими и химическими свойствами. Основными сдерживающими факторами, накладывающими ограничение на применение титановых сплавов, являются неудовлетворительные триботехнические характеристики и высокая склонность к контактному схватыванию при трении [1].

Азотирование является одним из наиболее эффективных способов поверхностной обработки, повышающих твердость, износостойкость, коррозионную стойкость [2]. Проведение процесса азотирования в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления позволило сократить время насыщения, исключить деформацию изделий, сохранить высокую частоту поверхности, существенно снизить температуру процесса.

В рамках настоящей работы представлены результаты исследования влияния структурно-фазового состава титановых сплавов и состава плазмообразующей смеси на изменение свойств поверхностных слоёв при низкотемпературном азотировании.

Методика эксперимента

Для исследований были выбраны технически чистый титан ВТ1-0 в крупнозернистом (КЗ) и субмикрокристаллическом (СМК) состояниях, а также титановые сплавы ВТ6 (Ti-6Al-4V) и ВТ16 (Ti-3Al-4.5V-5Mo) в КЗ состояниях.

Процесс азотирования проводили на ионно-плазменной установке типа ННВ-6.6-И1 в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления в элионном (электронно-ионном) режиме [3]. Азотирование титановых сплавов выполнялось в смеси газов азот-аргон, с изменением концентрации азота от 25% до 60%, при температуре 420^{0}С.

Исследование морфологии поверхности титановых сплавов до и после азотирования изучали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG в диапазоне увеличений от 500х до 160 000х. Определение глубины модифицированных слоёв осуществляли на поперечных шлифах. Измерение микротвёрдости на поверхности образцов осуществлялось с помощью автоматического микротвердомера DM-8B (Affri) алмазной пирамидой с нагрузкой 0.09 Н по ГОСТ 9450-76. Контроль шероховатости поверхности образцов до и после процесса азотирования производился по среднему арифметическому отклонению профиля, измерение которого осуществлялось с помощью прецизионного контактного профилометра SURTRONIC по ГОСТ 2789-73.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Предварительные эксперименты показали, что длительность электронного режима играет существенную роль при низкотемпературном азотировании титана в СМК состоянии [4]. Оптимальным соотношением электронного и ионного режимов для азотирования нелегированного титана в СМК состоянии является соотношение 1:4. При данном соотношении не происходит перегрева образцов и не наблюдается процесс рекристаллизации титана в объёме.

В результате проведённых исследований было установлено, что поверхностная микротвёрдость для титана ВТ1-0, в независимости от предварительно сформированной структуры, повышается (Таблица 1).

Таблица 1. Значения микротвёрдости (ГПа) поверхности титановых сплавов до и после азотирования. В скобках указан прирост величины микротвёрдости по сравнению с исходной.

	исх.	25%N_2-75%Ar	40%N_2-60%Ar	50%N_2-50%Ar	60%N_2-40%Ar
ВТ1-0 (КЗ)	**2,4**	**2.6 (8%)**	**2,8 (16%)**	**2,9 (21%)**	**3,5 (46%)**
ВТ1-0 (СМК)	**3,1**	**3.7 (19%)**	**4,6 (48%)**	**4,8 (55%)**	**4,4 (42%)**
ВТ6 (КЗ)	**3.0**	**4.7 (56.6%)**	**5.4 (80%)**	**5.6 (86.6%)**	**5.8 (93.3%)**
ВТ16 (КЗ)	**4.9**	**5.0 (2%)**	**5.4 (10%)**	**5.5 (12%)**	**5.6 (14.3%)**

Из таблицы 1 видно, что при прочих равных условиях для титана ВТ1-0 в СМК состоянии, с ростом концентрации азота от 25% до 50% в сме-

си, прирост поверхностной микротвёрдости в процентном соотношении выше, чем для ВТ1-0 в КЗ состоянии. Больший прирост микротвердости для материала в СМК состоянии, возможно, обусловлен более высокими значениями эффективного коэффициента диффузии азота в титане [5]. Из представленных данных по измерению микротвердости можно видеть, что увеличение концентрации азота до 50% приводит к максимальному увеличению твердости поверхности титанового сплава ВТ1-0 в СМК состоянии. При таком составе газовой смеси за время проведения процесса концентрация азота, необходимая для образования нитридного слоя в поверхностных слоях, в СМК титане не достигается. Это позволяет сформировать более протяженные диффузионные слои, которые выступают в роли переходной зоны между внутренним объёмом материала с низкой твердостью и поверхностным нитридным слоем с повышенной твердостью.

При низкотемпературном азотировании титанового сплава ВТ6 в КЗ состоянии прирост поверхностной микротвёрдости больше по сравнению с технически чистым титаном как в СМК, так и в КЗ состоянии. Причём с ростом концентрации азота в смеси газов возрастает и прирост величины поверхностной микротвёрдости. В тоже время для титанового сплава ВТ16 в КЗ состоянии величина прироста микротвёрдости на поверхности очень мала. Такое небольшое повышение микротвёрдости на поверхности возможно связано с тем, что легирование титана α-стабилизаторами (например, алюминием) способствует ускорению диффузии азота вглубь материала. В то же время легирование титана β-стабилизаторами (например, ванадием и молибденом) приводит к замедлению диффузии азота в титане [6]. Возможно, присутствие большего количества алюминия в сплаве ВТ6 по сравнению со сплавом ВТ16 способствует ускорению процесса диффузии азота. А наличие в сплаве ВТ16 помимо ванадия ещё и молибдена - замедляет процесс диффузии азота и приводит к формированию менее протяжённых модифицированных слоёв.

Исследования азотированных образцов с использованием растровой электронной микроскопии выявили следующие закономерности изменения морфологии поверхности и приповерхностных слоёв в зависимости от состава плазмообразующей смеси. При концентрации азота 60% на поверхности титанового сплава ВТ1-0 в СМК состоянии формируется слой мелкодисперсных частиц размерами несколько десятков нанометров, которые, в отличие от частиц на поверхности титанового сплава ВТ1-0 в КЗ состоянии, не объединяются в агломераты. При этом на образце в КЗ состоянии формируется нитридный слой глубиной ~3.5 мкм, а на образце в СМК состоянии ~1.5 мкм (рис. 1). Малая величина нитридного слоя на материале в СМК состоянии по сравнению с материалом в КЗ состоянии может служить подтверждением нашего предположения об увеличении эффективного коэффициента диффузии.

При концентрации азота в смеси 50% на поверхности титана ВТ1-0 в СМК состоянии формируются мелкодисперсные частицы нитрида титана, а глубина нитридного слоя составляет ~ 2 мкм (рис. 2). С уменьшением концентрации азота до 40% не наблюдается формирования мелкодисперсных частиц на поверхности материала как в КЗ, так и в СМК состоянии. При этом имеет место уменьшение глубины нитридного слоя для всех состояний. Дальнейшее уменьшение концентрации азота до 25% приводит к травлению поверхности материала в обоих состояниях, и, как следствие, снижению глубины нитридного слоя вплоть до, практически, полного его отсутствия на образцах в СМК состоянии.

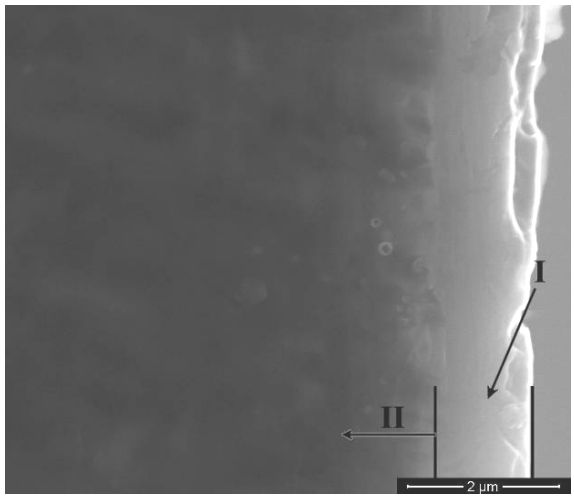

Рис. 1. Структура модифицированного слоя титанового сплава ВТ1-0 в СМК состоянии после азотирования в смеси 60%N_2+40%Ar

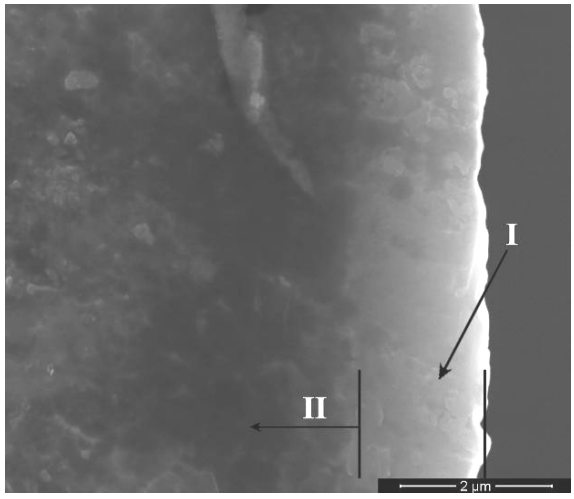

Рис. 2. Структура модифицированного слоя титанового сплава ВТ1-0 в СМК состоянии после азотирования в смеси 50%N_2+50%Ar

Такое изменение структуры поверхностных и приповерхностных слоёв материала в КЗ и СМК состоянии может быть объяснено из следующих соображений. Предположим, что в условиях эксперимента диффузия азота идёт в основном по границам зёрен, и учтём, что при одном составе смеси поток атомарного азота, приходящий на

поверхность образцов, одинаков для материала в СМК и КЗ состояниях. Тогда можно предположить, что для материала в КЗ состоянии за счёт меньшей скорости диффузии в поверхностных и приповерхностных слоях быстрее начинает формироваться нитридный слой, который препятствует дальнейшей диффузии азота вглубь материала. Поэтому на изображениях поперечных шлифов видны чёткие границы перехода между нитридной и диффузионной зоной. Для материала в СМК состоянии коэффициенты диффузии выше, что приводит к формированию более протяженной диффузионной зоны.

Исследование структуры поверхности титановых сплавов ВТ6 и ВТ16 также позволило выявить формирование слоя мелкодисперсных частиц на поверхности после азотирования в смеси с содержанием азота 60%. При этом глубина модифицированного слоя для сплава ВТ6 составляет ~1 мкм, а для сплава ВТ16 - ~ 0.5 мкм. Уменьшение концентрации азота приводит к растравливанию поверхности и уменьшению глубины модифицированного слоя. Так, для сплава ВТ16 при концентрации азота 25% чётко различимого модифицированного слоя не наблюдается.

Сравнивая сплавы ВТ1-0 и ВТ6 можно видеть, что добавление легирующих элементов алюминия и ванадия в сплав ВТ6 позволяет сформировать модифицированный слой, сравнимый по толщине со слоем в нелегированном титане ВТ1-0. В то же время, сравнивая сплавы ВТ1-0 и ВТ16, можно видеть, что введение в сплав молибдена и уменьшение количества алюминия приводит к снижению скорости диффузии азота в титане. Поэтому ниже нитридного слоя формируется диффузионный слой малой протяжённости, что обуславливает меньший прирост величины поверхностной микротвёрдости. Учитывая данные, полученные в работе [6], можно говорить о том, что наличие алюминия способствует большей растворимости азота, а добавление ванадия и молибдена замедляет его диффузию вглубь материала.

Исследование изменения шероховатости поверхности образцов после проведения процесса низкотемпературного азотирования показало, что с ростом концентрации аргона в плазмообразующей смеси шероховатость поверхности практически не изменяется.

Заключение

На примере титановых сплавов ВТ1-0, ВТ6 и ВТ16 исследовано влияние структурно-фазового состава материала и состава плазмообразующей смеси на изменение свойств поверхностных слоёв титана и его сплавов при низкотемпературном азотировании. Показано, что предварительное формирование субмикрокристаллической структуры в объёме способствует большему приросту поверхностной микротвёрдости нелегированного титанового сплава. Показано, что легирование титана алюминием, ванадием и молибденом оказывает существенное влияние на характер диффузии азота в титановый сплав при низкотемпературном азотировании в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке государственного контракта 02.740.11.0137 в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»

Список литературы

1. *Чечулин Б.Б., Ушаков С.С., Разуваева И.Н., Гольдфайн В.Н.* Титановые сплавы в машиностроении. - Л.: Машиностроение, 1977. - 248 с.
2. *Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А.* Ионная химико-термическая обработка сплавов. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. – 400 с.
3. *Вершинин Д.С., Гончаренко И.М., Коваль Н.Н., Кошкин К.А., Лопатин И.В., Ширинкина А.В.* // Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов (Том II) (Сборник докладов 7-й Международной конференции «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов»). – Харьков: ННЦ «ХФТИ», ИПЦ «Контраст», 2006. – С. 209-213.
4. *Смолякова М.Ю., Вершинин Д.С., Колобов Ю.Р.* // X Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов-молодых учёных: Материалы семинара – Екатеринбург, 7-11 декабря, 2009. - С. 398-400.
5. *Колобов Ю.Р., Липницкий А.Г., Иванов М.Б., Голосов Е.В.* // Композиты и наноструктуры. – 2009. - 2. – С. 4-24.
6. *Панайоти Т.А., Соловьёв Г.В.* // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1994. - 5. - С. 34-37.

INFLUENCE OF PHASE-STRUCTURE COMPOSITION ON PROPERTIES OF TITANIUM ALLOYS AT LOW-TEMPERATURE NITRIDING IN MIXTURES OF GASES

Danil Vershinin, Marina Smolyakova
National research university «Belgorod State University», Centre NSMN
308034, Russia, Belgorod, Koroleva St., 2a, tel./fax +7 (4722) 585-406, e-mail: Vershinin@bsu.edu.ru

Influence of phase-structure composition of titanium alloys on features of modified layers formation is investigated at the low-temperature nitriding in plasma of low-pressure non-selfsustained arc discharge. It is found that formation of submicrocrystalline structure in material volume leads to greater increasing of the surface microhardness in comparison with a material in a coarse-grained state. It is shown that the alloying of the titanium by aluminum, vanadium and molybdenum makes essential impact on character of nitrogen diffusion in titanium alloys.