ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ АЗОТИРОВАНИИ СПЛАВОВ ТИТАНА

В.В. Поплавский[1)], И.Л. Поболь[2)], А.Н. Дробов[2)]
[1)]*Белорусский государственный технологический университет,*
ул. Свердлова 13а, Минск 220006, Беларусь, vasily.poplav@tut.by
[2)]*Физико-технический институт НАН Беларуси,*
ул. Купревича 10, Минск 220141, Беларусь, pobol@phti.by, drobovandrey@yandex.by

Исследованы особенности формирования фаз при ионно-плазменной обработке поверхности сплавов титана ВТ1-0 и ОТ4-1 в азотсодержащей среде состава 10 % N_2 + 90 % Ar в зависимости от температуры и длительности процесса обработки. Установлено, что в начале процесса (1–4 ч) и при не очень высоких температурах (<700 °C) преобладает взаимодействие с титаном кислорода, входящего в состав оксидной пленки на поверхности сплавов, с образованием оксидных фаз Ti_6O и Ti_3O. При увеличении температуры (>700 °C) и длительности процесса до 5-7 ч обнаруживаются фазы нитридов Ti_2N и TiN.

Ключевые слова: сплавы титана; ионно-плазменное азотирование; температура процесса; длительность процесса; оксиды титана; нитриды титана.

INVESTIGATION OF PHASE FORMATION PROCESSES DURING ION-PLASMA NITRIDING OF TITANIUM ALLOYS

Vasily Poplavsky[1)], Igor Pobol[2)], Andrey Drobov[2)]
[1)]*Belarusian State Technological University,*
13a Sverdlova Str., 220006 Minsk, Belarus vasily.poplav@tut.by
[2)]*Physical-Technical Institute of NAS of Belarus,*
10 Kuprevicha Str., 220141 Minsk, Belarus, pobol@phti.by, drobovandrey@yandex.by

The features of phase formation during ion-plasma surface treatment of titanium alloys VT1-0 and OT4-1 in a nitrogen-containing medium of 10% N_2 + 90% Ar composition depending on the temperature and duration of the treatment process are investigated. It was found that at the beginning of the process (1–4 hours) and at not very high temperatures (<700 °C), the interaction with titanium of oxygen, which is part of the oxide film on the surface of the alloys, prevails with the formation of Ti_6O and Ti_3O oxide phases. With an increase in temperature (>700 °C) and the duration of the process up to 5–7 hours, the phases of Ti_2N and TiN nitrides are detected.

Keywords: titanium alloys; ion-plasma nitriding; process temperature; process duration; titanium oxides; titanium nitrides.

Введение

Сплавы титана из-за уникального набора их полезных свойств широко используются при изготовлении различных деталей и конструкций в авиакосмической и во многих других отраслях. Титан относится к так называемым вентильным металлам, на поверхности которых в атмосфере воздуха образуется оксидная пленка толщиной ~10 нм, защищающая металл от коррозии в воздушной среде и в слабоагрессивных средах. Контакт между металлом и оксидной пленкой обладает односторонней проводимостью. Этими же свойствами обладают и сплавы титана [1].

Основное назначение азотирования титановых сплавов – формирование на поверхности нитридных слоев, обладающих набором требуемых эксплуатационных свойств. Азотирование титана можно осуществить при температурах примерно от 620 °C до 1100 °C. Нижняя граница этого диапазона определяется скоростью диффузии азота, необходимой для получения слоев технически полезной толщины. Верхний диапазон ограничен фазовыми превращениями в титановых сплавах и ростом зерен. При температурах до 882.5 °C устойчива низкотемпературная α-модификация титана

с гексагональной плотноупакованной решеткой (a = 0.29503 нм, c = 0.46831 нм). При более высоких температурах, вплоть до температуры плавления 1668 °C, существует высокотемпературная β-модификация с объемно-центрированной кубической решеткой (a = 0.3282 нм) [1-3].

Цель данной работы: исследование особенностей формирования фаз при ионно-плазменной обработке поверхности сплавов титана в азотсодержащей среде в зависимости от температуры и длительности процесса обработки.

Методика эксперимента

Ионно-плазменной обработке подвергались сплавы титана ВТ1-0 и ОТ4-1. Сплав ВТ1-0 не содержит в своем составе легирующие элементы, только незначительное количество примесей, структура сплава представлена α-фазой. Сплав ОТ4-1 в качестве легирующих элементов содержит алюминий и марганец и относится к псевдо-α-сплавам, структура которых представлена в основном α-фазой и небольшим количеством β-фазы.

Ионно-плазменную обработку поверхности образцов проводили в среде состава 10 % N_2 + 90 % Ar. Давление газа в рабочей камере составляло 160 Па; напряжение, поддерживающее тлеющий разряд – 400 В [4]. Значительное содержание аргона в составе рабочей среды способствует удалению вследствие ионного распыления оксидной пленки с поверхности сплавов в процессе ионно-плазменного азотирования [5].

Проведены систематические исследования особенностей формирования фаз при ионно-плазменной обработке сплавов при различных температурах в интервале от 650 °C до 900 °C в течение 5 ч (сплав ВТ1-0) и при T = 850 °C и различной (от одного до семи часов) длительности процесса (сплав ОТ14-1). Разогрев образцов осуществляли в атмосфере аргона [4].

Анализ микроструктуры и элементного состава формируемых слоев проведен методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа с применением микроскопа LEO 1455 VP в сочетании со спектрометром AZtec Energy Advanced X-Max80 (БГУ). Рентгенофазовый анализ слоев производился с использованием дифрактометров ДРОН-3 и D8 Advance Bruker AXS.

Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопические исследования показали, что морфология поверхности сплавов со слоями, сформированными в процессе ионно-плазменной обработки, имеет регулярную глобулярную структуру с размерами зерен ~2-5 мкм (рис. 1).

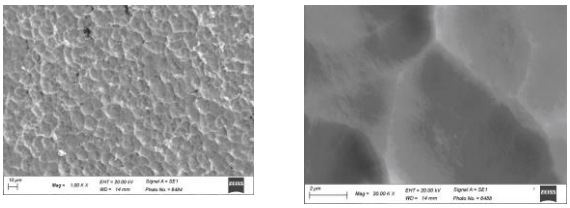

Рис. 1. Изображения поверхности образца сплава ВТ1-0 со слоем, полученным в процессе ионно-плазменной обработки при T = 830 °C в течение 5 ч

По данным энергодисперсионного анализа в состав азотированного слоя входят титан, азот, кислород, а также углерод, аргон и алюминий. Содержание титана и азота близко к стехиометрическому составу TiN (рис. 2).

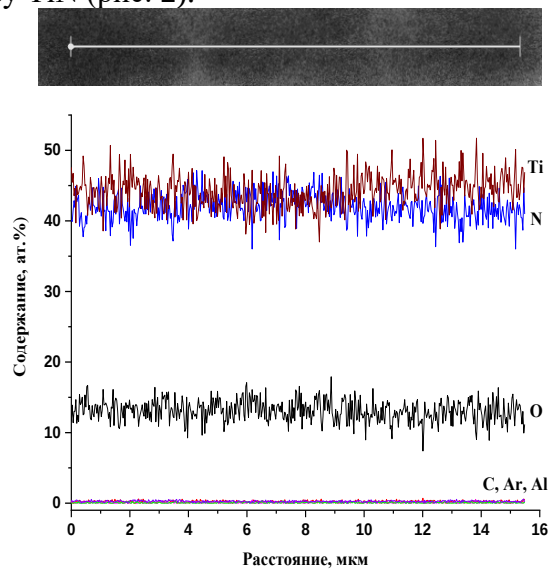

Рис. 2. Распределение элементов вдоль линии сканирования в поверхностном слое образца сплава ВТ1-0, сформированном в процессе ионно-плазменной обработки при температуре 830 °C в течение 5 ч

Рентгенофазовый анализ показывает, что в поверхностном слое сплава ВТ1-0 при невысоких температурах (примерно до 700 °С) формируются преимущественно оксидные фазы Ti_6O, Ti_3O. При повышении температуры (>700 °С) преобладает процесс образования нитридных фаз Ti_2N, TiN.

При исследовании серии образцов сплава ОТ4-1 со слоями, полученными при ионно-плазменной обработке различной продолжительности при 850 °С, установлено, что обработка поверхности в течение уже 1 ч приводит к существенному изменению фазового состава. Фаза титана в составе исследуемого слоя не обнаруживается, в то время как в исходном образце регистрируется только α-титан. Основу слоя составляет оксид титана Ti_6O и карбонитрид состава Ti_2CN. При обработке в течение 3 и 5 ч преобладает образование оксидных фаз Ti_6O и Ti_3O, и только при увеличении длительности процесса до 7 ч появляется фаза нитрида титана TiN (рис. 3).

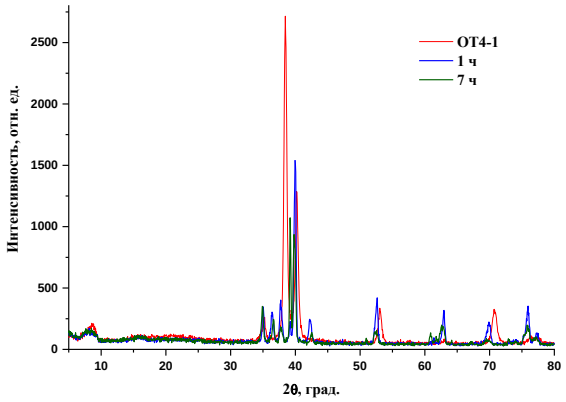

Рис. 3. Дифрактограммы исходного образца сплава ОТ4-1 и образцов с поверхностными слоями, полученными в процессе ионно-плазменной обработки при T = 850 °С в течение 1 ч и 7 ч

Заключение

Установлены особенности формирования фаз при ионно-плазменном азотировании в среде состава 10 % N_2 + 90 % Ar поверхности сплавов титана при различных температурах и длительностях процесса. В начале процесса (1-4 ч) и при не очень высоких температурах (<700 °С) преобладает взаимодействие с титаном кислорода с образованием оксидных фаз Ti_6O и Ti_3O, и только при увеличении температуры (>700 °С) и длительности процесса до 5-7 ч обнаруживаются фазы нитридов Ti_2N и TiN.

Такие особенности изменения фазового состава слоев, формируемых на поверхности сплавов титана в процессе ионно-плазменной обработки в азотсодержащей среде, обусловлены свойствами титана и наличием на поверхности оксидной пленки. При обработке в среде, содержащей значительное количество аргона, интенсивного образования на поверхности оксидной пленки, препятствующей процессу азотирования, скорее всего, нет. Однако имеющийся в составе исходной пленки кислород вступает во взаимодействие с атомами титана и при не очень высокой температуре и начальных стадиях взаимодействия плазмы с подложкой образуются преимущественно оксиды титана. При увеличении температуры обработки, а также длительности процесса, начинают формироваться нитриды титана.

Библиографические ссылки

1. Spies H.-J. Surface Engineering of Aluminium and Titanium Alloys: An Overview *Surface Engineering* 2010; 26(2): 126-134.
2. Roliński E. Nitriding of Titanium Alloys. In: Heat Treating of Nonferrous Alloys. ASM Handbook (4E); 2016: Ed.: G.E. Totten, D.S. MacKenzie. ASM International: 604-621.
3. Peters M., Hemptenmacher J., Kumpfert J., Leyens C. Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. In: Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications; Ed.: C. Leyens, M. Peters. 2003; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim: 21-53.
4. Дробов А.Н., Босяков М.Н., Поболь И.Л. Влияние ионно-плазменного азотирования на износостойкость и характер изменения шероховатости поверхности сплавов ВТ1-0, ВТ6 и ОТ4-1 *Литье и металлургия* 2022; 2: 76-83.
5. Ranjan A.R., Allain J.P., Hendrics M.R. Absolute Sputtering Yield of Ti/TiN by Ar^+/N^+ at 400-700 eV *J. Vac. Sci. Technol. A.* 2001; 19(3): 1004-1007.