

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СРЕДЫ ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ АЗОТИРОВАНИИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ НА ГЛУБИНУ УПРОЧНЕННЫХ СЛОЕВ

И.Г. Олешук, А.Н. Дробов, И.Л. Поболь, М.Н. Босяков

Физико-технический институт НАН Беларуси
г. Минск, Республика Беларусь

Исследовано влияние состава газовой среды при ионно-плазменном азотировании титановых сплавов при температуре 830 °С и времени выдержки 6 часов на глубину упрочненных слоев. Показано, что для титана VT1-0 и сплавов VT6 и OT4-1 было достигнуто увеличение глубины упрочненного слоя на 50–60 мкм благодаря регулированию подачи газов. Глубина азотированного слоя для титана VT1-0 составила 200–220 мкм, для сплава VT6 – 90–100 мкм, для OT4-1 – до 150 мкм. В случае ионно-плазменного азотирования титана VT1-0 повышение содержания азота в смеси с аргоном с 38 % до 50 % позволило увеличить микротвердость у поверхности образцов до $HV_{0,01}$ 850.

Ключевые слова: ионно-плазменное азотирование, титановые сплавы, микроструктура, микротвердость

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF GAS COMPOSITION ON THE DEPTH OF HARDENED LAYERS OBTAINED BY ION-PLASMA NITRIDING OF TITANIUM ALLOYS

I.G. Oleshuk, A.N. Drobov, I.L. Pobol, M.N. Bosiakov

Physical-technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Republic of Belarus

The influence of the gas composition on ion-plasma nitriding of titanium alloys at 830 °C during 6 hours on the depth of hardened layers has been studied. It has been shown that for titanium VT1-0 and alloys VT6 and OT4-1, an increase in the depth of a hardened layer by 50–60 μm has been achieved due to regulation of gas supply. The depth of a nitrided layer for titanium VT1-0 has been 200–220 μm, 90–100 μm for VT6 alloy and up to 150 μm for OT4-1. In case of ion-plasma nitriding of titanium VT1-0 an increase in nitrogen content from 38 % to 50 % in a mixture with argon has allowed increasing surface microhardness of the samples to $HV_{0,01}$ 850.

Keywords: ion-plasma nitriding, titanium alloys, microstructure, microhardness

Введение

Среди материалов современной техники важное место занимают титановые сплавы благодаря уникальному сочетанию физических, химических, механических и технологических свойств титана: высокой температуре плавления, малой плотности, коррозионной стойкости, немагнитности, низкого модуля упругости, сравнительно высокой прочности, малого коэффициента термического расширения и др. Титан и его сплавы нашли широкое применение в авиационной технике, медицине, химической, нефтехимической, целлюлозно-бумажной и пищевой промышленности, в цветной металлургии, энергомашиностроении, электронике, гальванотехнике, производстве вооружения и т.д.

Для повышения износостойкости, усталостной прочности и антикоррозионных свойств изделий авиационной техники, технологической оснастки и комплектующих из титана и его сплавов в мировой практике применяют различные методы. Наибольший эффект обеспечивает азотирование. До настоящего времени для исследований процессов поверхностного упрочнения использовали прежде всего газовое азотирование, которое представляет собой весьма длительный процесс (до 30 часов), осуществляемый при высоких температурах (850–1450 °С). Кроме того, применялось плазменно-дуговое низкотемпературное азотирование изделий. Однако оборудование для реализации указанных методов характеризуется малым объемом вакуумной камеры и, как правило, не позволяет проводить обработку достаточно габаритных и массивных деталей.

Исследования по азотированию титана и его сплавов проводятся в МГТУ им. Н.Э.Баумана, МАТИ - Российском государственном технологическом университете (г. Москва, Россия), в Физико-механическом институте НАНУ (г. Львов, Украина), в Китае (Пекинский институт авиационных материалов и др.), США, Германии, Японии, Франции.

Ионное азотирование в плазме тлеющего разряда является наиболее перспективным методом поверхностного упрочнения титановых сплавов. Ионно-плазменное азотирование (ИПА) обеспечивает высокую скорость насыщения поверхности титановых сплавов азотом (за 3–6 часов), получение упрочненных слоев толщиной 0,07–0,2 мм в зависимости от марки титанового сплава, возможность контролируемого получения структуры поверхностного слоя при сохранении механических свойств материала с учетом конкретных условий эксплуатации изделий [1, 2].

Технологическими факторами, влияющими на эффективность ионно-плазменного азотирования, являются температура процесса, продолжительность насыщения, давление, состав и расход рабочей газовой смеси.

Температура изделий в вакуумной камере оборудования ИПА, площадь обрабатываемых деталей, участвующих в теплообмене со стенками камеры и эффективность теплообмена (количество теплозащитных экранов в установке или температура "горячей" стенки) определяют мощность, необходимую для поддержания разряда и обеспечивающую нужную температуру изделий на стадии выдержки.

Следует иметь в виду, что разряд при всех режимах ИПА должен быть аномальным, т.е. вся поверхность обрабатываемых изделий должна быть покрыта свечением. По мере увеличения загрузки камеры деталями должно возрастать и количество азота, необходимого для формирования диффузионного слоя, что обычно обеспечивается увеличением его доли в газовой смеси, используемой при обработке, либо повышением давления, что чревато переходом разряда в режим нормального, когда часть изделий в садке может быть не покрыта разрядом.

Таким образом, параметром, характеризующим интенсивность процесса ионно-плазменного азотирования, является плотность потока образующегося в разряде ак-

тивного компонента – азота, которая зависит от параметров разряда (плотности тока и напряжения) и заданного расхода газа и может изменяться в ходе процесса по любому алгоритму.

Целью работы являлось изучение влияния состава газовой среды на глубину азотированных слоев на титане и его сплавах, исследование микроструктуры, микротвердости и фазового состава упрочненных слоев.

1. Материалы и методики исследования

В случае ионно-плазменного азотирования экспериментальных образцов титановых сплавов (имеющих малую площадь) на установке химико-термической обработки, разработанной и изготовленной в ФТИ НАН Беларуси, оптимальный объем подаваемой газовой смеси азота и аргона в процессе выдержки при температуре азотирования составляет порядка 40 л/ч при давлении 100–160 Па. Оборудование ионно-плазменной химико-термической обработки, оснащенное системой ЧПУ, обеспечивает контролируемую подачу азотсодержащего газа во время процесса, что создаёт условия для сочетания стадий активного насыщения и диффузионного выравнивания. Соотношение азота и аргона в ходе экспериментов изменялось.

На стадии разогрева образцов в вакуумную камеру в ряде экспериментов подавали чистый аргон для распыления окисной пленки с поверхности титана и его сплавов. ИПА образцов из титана ВТ1-0 и титановых сплавов ВТ6 и ОТ4-1 проводили при температуре 830 °С и времени выдержки 6 ч. Состав газовой смеси в процессе выдержки при температуре азотирования не изменялся. Проведены сравнительные исследования по ИПА образцов из титановых сплавов со следующей подачей компонентов газовой смеси:

- азот 15 л/ч, аргон 25 л/ч;
- азот 20 л/ч, аргон 20 л/ч.

Для выполнения металлографических и микродюриметрических исследований из них вырезали образцы с двумя параллельными сторонами для подготовки поперечных шлифов. Затем выполняли шлифовку образцов с использованием наждачной бумаги №200, 600, 1200 и 2500. Полировку осуществляли на фетровом круге с применением алмазной суспензии с размером частиц 3 мкм, а затем с кремниевой коллоидной суспензией с размером частиц 1 мкм.

Для выявления микроструктуры шлифы подвергали травлению в смеси 50 мл HF – 50 мл HNO₃. Исследования микроструктуры образцов выполняли с помощью оптического микроскопа МИ-1 с CCD камерой. Параметры азотированного слоя (глубину, распределение микротвердости по глубине) определяли с использованием цифрового микротвердомера AFFRI-MVDM8 (нагрузка на индентор 10 г).

Рентгеноструктурный анализ исследуемых образцов выполнялся на дифрактометре ДРОН 3.0 в монохроматизированном CoK α излучении при ускоряющем напряжении 30 кВ и анодном токе 15 мА. Рентгеновскую съемку осуществляли с фокусировкой по Бреггу-Брентано в режиме сканирования (по точкам) с шагом 0,1° и временем набора импульсов на точку равно 10 секундам. Для расшифровки фазового состава использовали картотеку стандартных спектров PDF. При обработке данных рентгеноструктурного анализа использовали программу автоматизированного программного комплекса «Diffraс Plus EVA».

2. Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 показано распределение микротвердости в образцах из титана ВТ1-0, подвергнутых ионно-плазменному азотированию в газовой смеси разного состава при одинаковых температуре и времени выдержки.

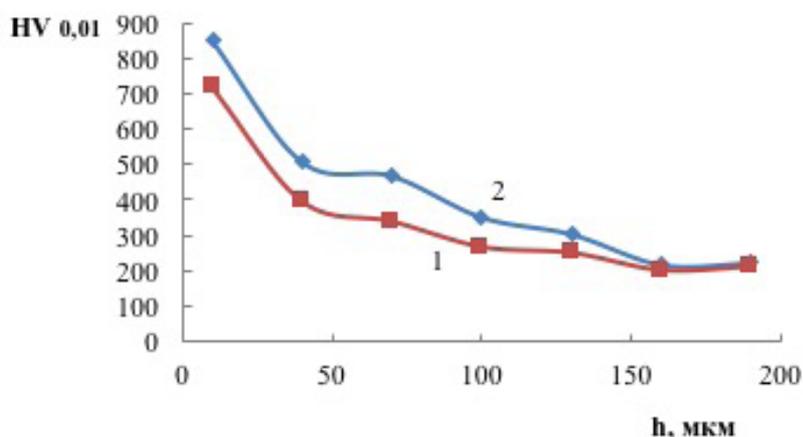


Рис. 1. Распределение микротвердости в образцах из титана VT1-0 после ИПА при температуре 830 °С в течение 6 ч с различным составом газов: 1 – азот 15 л/ч, аргон 25 л/ч; 2 – азот 20 л/ч, аргон 20 л/ч

Из рис. 1 видно, что микротвердость азотированного слоя с увеличением подачи азота возрастает по всей глубине и достигает у поверхности образца (на расстоянии 10 мкм) $HV_{0,01}$ 850. Глубина упрочненного слоя в обоих случаях одинаковая и достигает 150 мкм.

Во второй группе экспериментов на стадии разогрева образцов содержание аргона увеличивали на 2 л/ч на каждые 50 °С повышения температуры. В процессе выдержки при температуре азотирования соотношение азота и аргона также изменялось при прочих одинаковых условиях химико-термической обработки (табл. 1).

На рис. 2 представлено распределение микротвердости в образце из титана VT1-0 после ИПА по второму варианту с изменяемой подачей газов. Установлено, что микротвердость у поверхности образца составила $HV_{0,01}$ 720. При переходе к основе – $HV_{0,01}$ 260. Глубина упрочненного слоя составила 200–220 мкм. При этом наблюдается плавное снижение значений микротвердости.

Табл. 1

Параметры ионно-плазменного азотирования образцов из титана VT1-0 и сплавов VT6 и OT4-1

Шаг	Разогрев			Выдержка			
	расход газов, л/ч		конечная T шага, °С	расход газов, л/ч		конечная T шага, °С	длительность шага, мин
	Ar	N ₂		Ar	N ₂		
1	2	1	50	40	–	830	60
2	4	2	100	30	10	830	60
3	6	–	200	20	20	830	120
4	8	–	300	10	30	830	60
5	10	–	400	–	40	830	60
6	12	–	500				
7	15	–	600				
8	18	–	700				
9	21	–	800				
10	30	–	830				

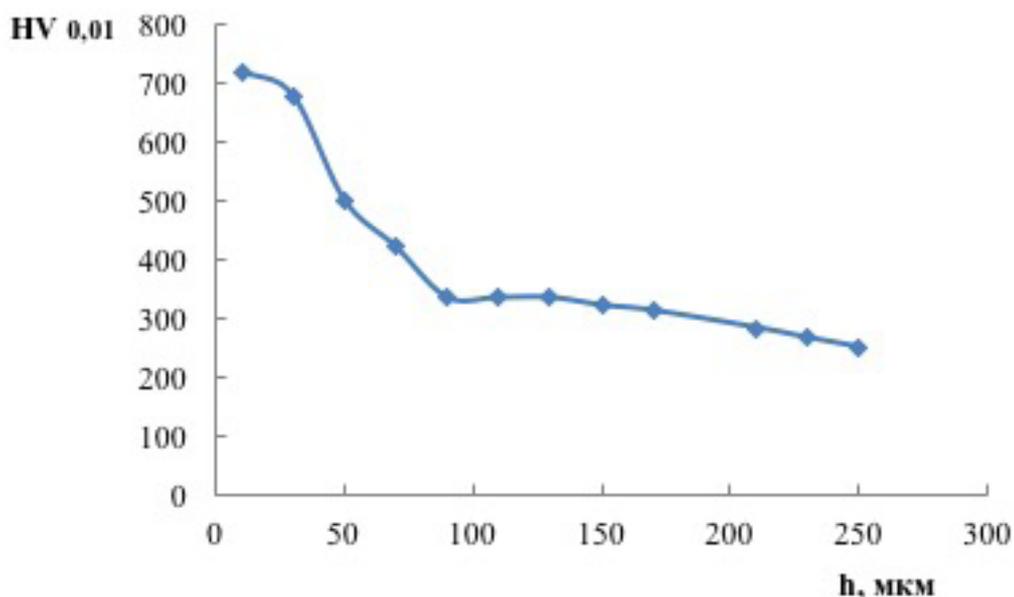


Рис. 2. Распределение микротвердости в образце из титана VT1-0 после ИПА при температуре 830 °С в течение 6 часов (с изменяемым соотношением азота и аргона при разогреве и выдержке)

Микроструктура азотированного слоя титана VT1-0 показана на рис. 3. У поверхности образца наблюдается светлая зона с ярко выраженными границами зерен толщиной до 70 мкм, обогащенная нитридами титана, что согласуется с данными рентгенофазового анализа.

На рис. 4 показаны фрагменты рентгеновских дифрактограмм поверхностных слоев образцов из титана VT1-0 после ИПА с различным составом газовой среды. Из рисунка видно, что преобладающими на поверхности являются титан и нитрид титана Ti_2N , в незначительных количествах обнаружен нитрид TiN .

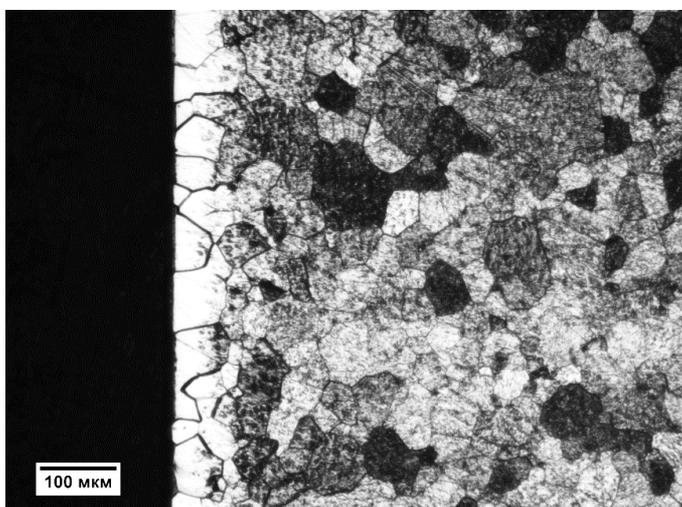
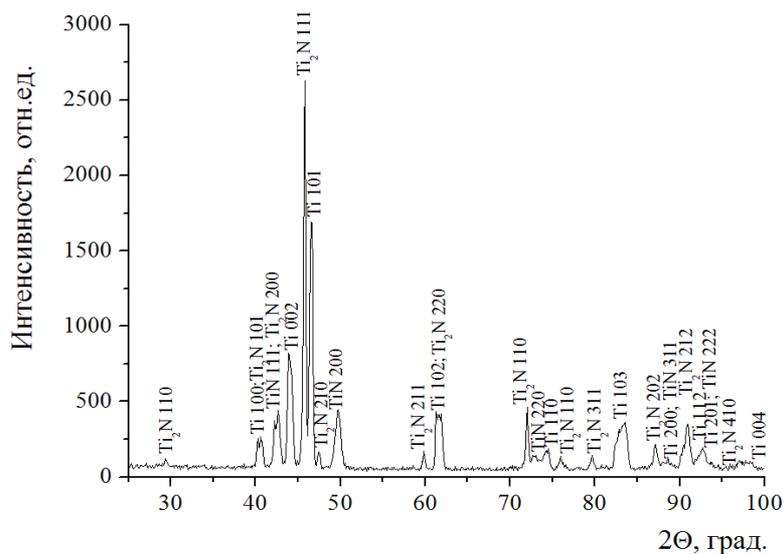
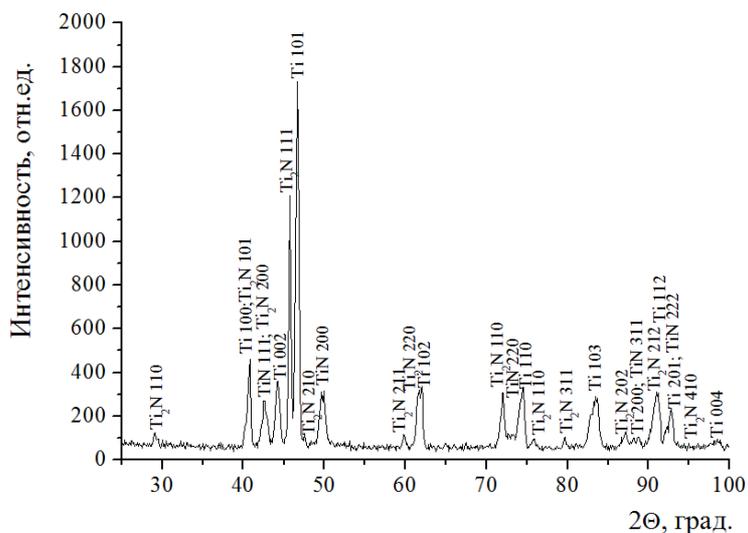


Рис. 3. Микроструктура азотированного слоя в образце из титана VT1-0 после ИПА при температуре 830 °С в течение 6 ч (с изменяемым соотношением азота и аргона при разогреве и выдержке)



а



б

Рис. 4. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм поверхностных слоев образцов из титана ВТ1-0, подвергнутых ионно-плазменному азотированию при температуре 830 °С в течение 6 часов:

а – расход газов на стадии выдержки 20 л/ч азот, 20 л/ч аргон;

б – изменяемое соотношение азота и аргона при разогреве и выдержке

На рис. 5 (кривая 1) показано распределение микротвердости в титановом сплаве ВТ6 после ИПА с постоянной подачей газов на стадии выдержки: 20 л/ч азот и 20 л/ч аргон. Микротвердость у поверхности образца составила $HV_{0,01}$ 690, а при переходе к основе – $HV_{0,01}$ 430. Глубина азотированного слоя на исследуемом участке небольшая – 40 мкм. Это связано с тем, что из изучаемых титановых сплавов ВТ6 содержит наибольшее количество примесей, поэтому диффузия азота в сплаве протекает медленнее.

При ионно-плазменном азотировании сплава ВТ6 по второму варианту с изменяемой подачей газов микротвердость у поверхности образца ниже, чем в предыдущем случае, и составляет $HV_{0,01}$ 550 (рис. 5, кривая 2). При переходе к основе – $HV_{0,01}$ 330. При этом возросла глубина упрочненного слоя, которая достигает 90–100 мкм.

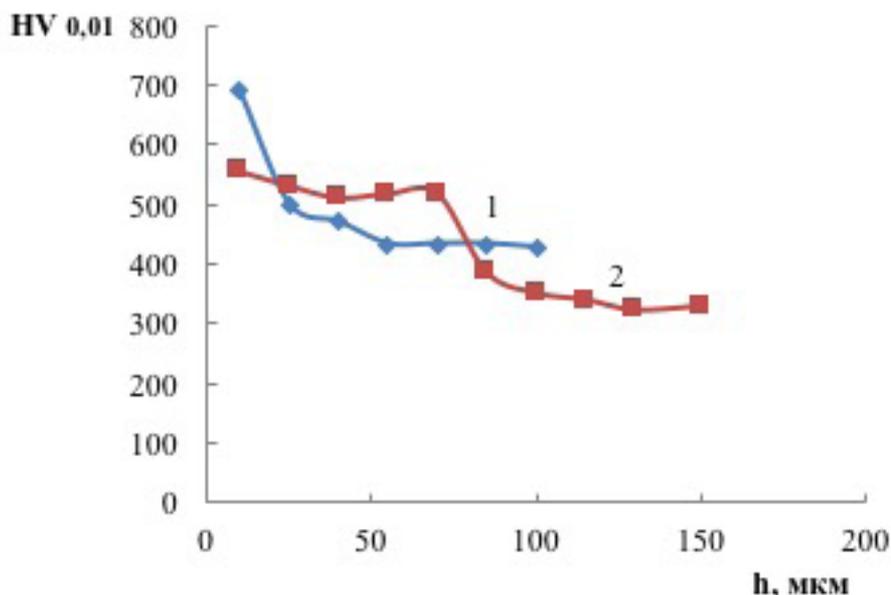


Рис. 5. Распределение микротвердости в образце из титанового сплава ВТ6 после ИПА при температуре 830 °С в течение 6 ч: 1 – подача газов в процессе выдержки 20 л/ч азот, 20 л/ч аргон; 2 – подача газов с изменяемым соотношением азота и аргона при разогреве и выдержке

Микроструктура азотированного слоя сплава ВТ6 показана на рис. 6 и представляет собой диффузионную зону, обогащенную нитридами титана, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. На рис. 7 представлены фрагменты рентгеновских дифрактограмм поверхностных слоев образцов из сплава ВТ6 после ИПА с различным составом газовой среды. Основными фазами на поверхности исследованных образцов являются нитрид Ti_2N и титан, в незначительных количествах обнаружен нитрид TiN .

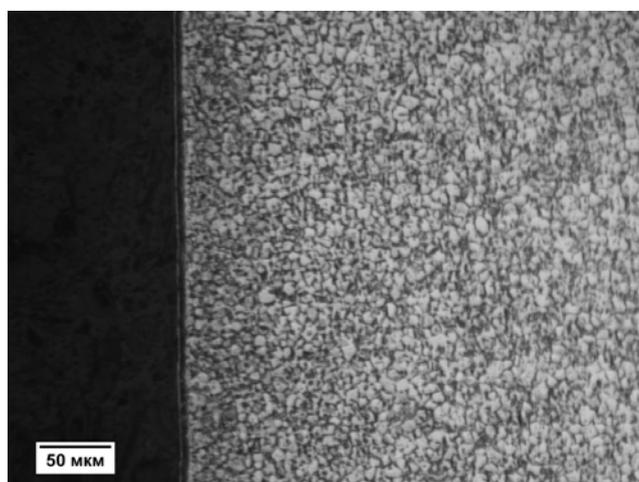
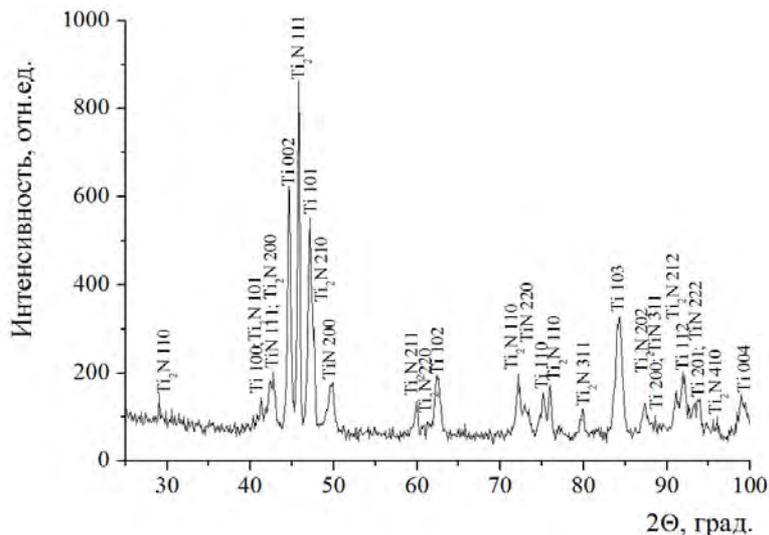


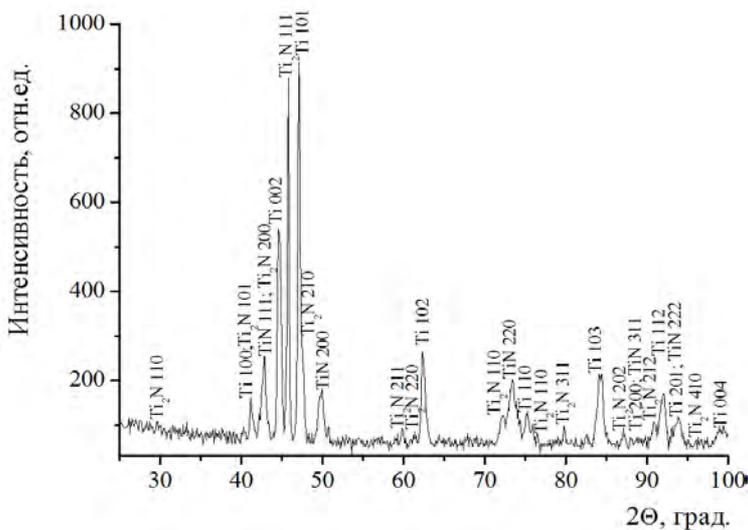
Рис. 6. Микроструктура азотированного слоя в образце из титанового сплава ВТ6 после ИПА при температуре 830 °С в течение 6 ч (с изменяемым соотношением азота и аргона при разогреве и выдержке)

Для титанового сплава ОТ4-1 после ИПА с постоянной подачей газов микротвердость у поверхности образца составила $HV_{0,01}$ 760, а при переходе к основе – $HV_{0,01}$ 280 (рис. 8, кривая 1). Глубина азотированного слоя на исследуемом составе составила 85–100 мкм.

В случае ИПА образца из сплава ОТ4-1 с изменяемым соотношением азота и аргона на стадиях разогрева и выдержки установлено, что микротвердость у поверхности возросла, по сравнению с первым вариантом обработки, и составила $HV_{0,01}$ 910, а при переходе к основе – $HV_{0,01}$ 340 (рис. 8, кривая 2). Глубина азотированного также увеличилась до 130–150 мкм. Распределение микротвердости носит плавный характер.



а



б

Рис. 7. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм поверхностных слоев образцов из титанового сплава ВТ6, подвергнутых ИПА при температуре 830 °С в течение 6 часов:
 а – расход газов на стадии выдержки 20 л/ч азот, 20 л/ч аргон;
 б – изменяемое соотношение азота и аргона при разогреве и выдержке

Микроструктура азотированного слоя титанового сплава ОТ4-1 после ИПА при температуре 830 °С в течение 6 ч с изменяемым соотношением азота и аргона при разогреве и выдержке показана на рис. 9. У поверхности образца наблюдается светлая нитридная зона толщиной до 20 мкм.

Проведен рентгенофазовый анализ образцов из сплава ОТ4-1 с различным составом газовой среды в процессе ИПА (рис. 10). Установлено, что в случае химико-термической обработки с изменяемым режимом подачи газов в процессе нагрева

и выдержки на поверхности образца преобладает твердый раствор титана, а также содержатся нитриды Ti_2N и незначительное количество TiN (рис. 10, б).

Ионно-плазменное азотирование приводит к существенному изменению фазового состава исследуемых титановых сплавов. На поверхности всех образцов из титана BT1-0 и титановых сплавов BT6 и OT4-1 обнаружены нитридные фазы Ti_2N и TiN , приводящие к повышению износостойкости указанных сплавов.

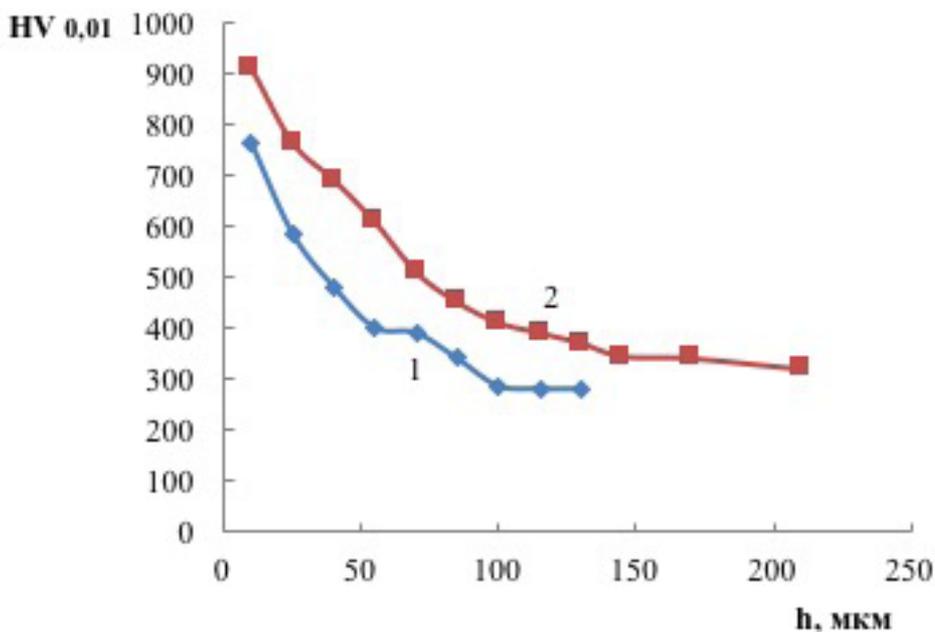


Рис. 8. Распределение микротвердости в образце из титанового сплава OT4-1 после ИПА при температуре 830 °С в течение 6 ч:
1 – подача газов в процессе выдержки 20 л/ч азот, 20 л/ч аргон; 2 – подача газов с изменяемым соотношением азота и аргона при разогреве и выдержке

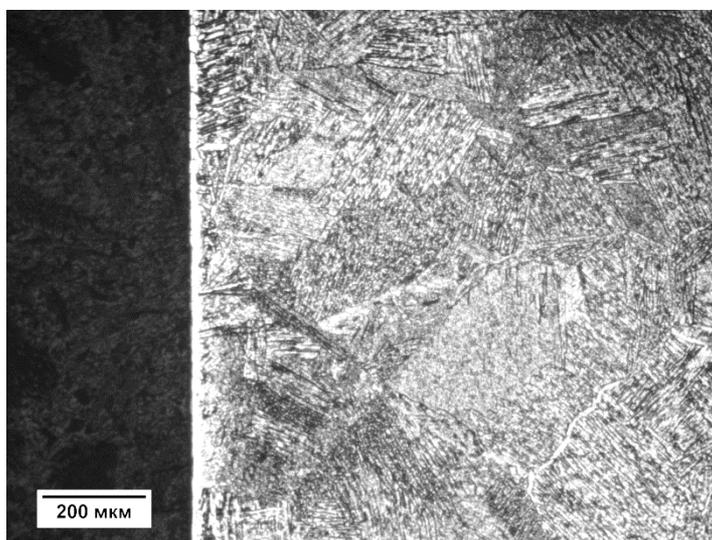
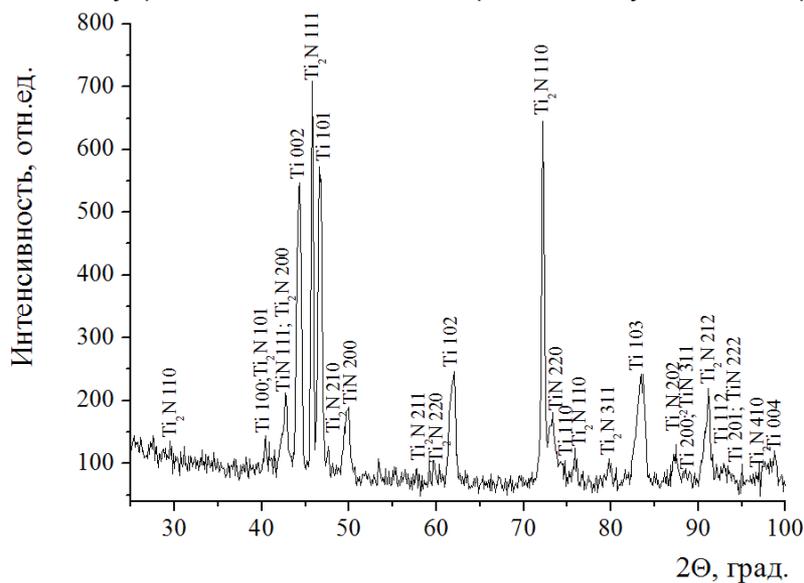


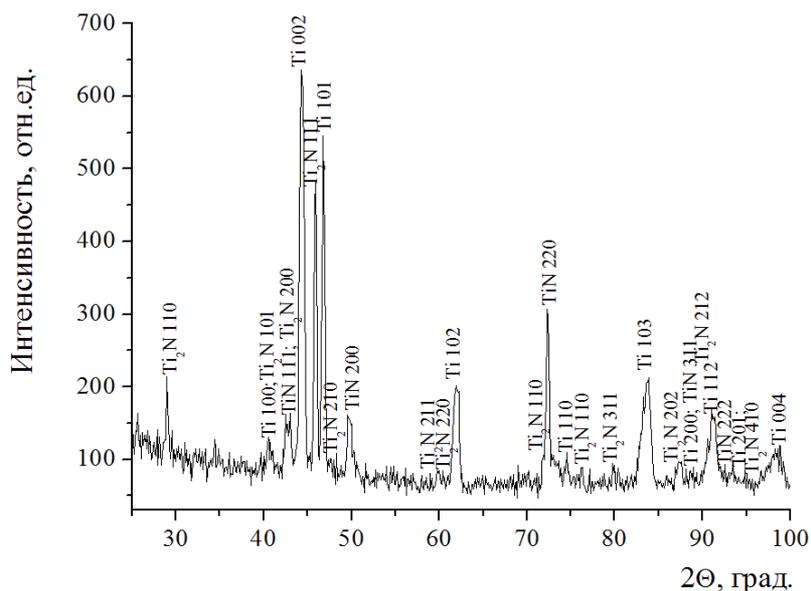
Рис. 9. Микроструктура азотированного слоя в образце из титанового сплава OT4-1 после ИПА при температуре 830 °С в течение 6 ч (с изменяемым соотношением азота и аргона при разогреве и выдержке)

Закключение

Изменяя состав и периодичность подачи газовой среды (азота и аргона) на стадии разогрева и выдержки образцов из титана и его сплавов при ионно-плазменном азотировании можно управлять значениями твердости и глубины азотируемого слоя.



а



б

Рис. 10. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм поверхностных слоев образцов из титанового сплава ОТ4-1, подвергнутых ионно-плазменному азотированию при температуре 830 °С в течение 6 часов:

а – расход газов на стадии выдержки 20 л/ч азот, 20 л/ч аргон;

б – изменяемое соотношение азота и аргона при разогреве и выдержке

В случае ИПА титана ВТ1-0 при температуре процесса 830 °С и времени выдержки 6 часов повышение содержания азота в смеси с аргоном с 38 % до 50 % позволяет увеличить микротвердость у поверхности образцов до $HV_{0,01}$ 850.

Для титана ВТ1-0 и сплавов ВТ6 и ОТ4-1 было достигнуто увеличение глубины упрочненного слоя на 50–60 мкм при температуре азотирования 830 °С и времени выдержки 6 часов благодаря регулированию подачи газов. Глубина азотированного слоя для титана ВТ1-0 составила 200–220 мкм, для сплава ВТ6 – 90–100 мкм, для ОТ4-1 – до 150 мкм. Однако при этом наблюдалось некоторое снижение микротвердости у поверхности образцов для ВТ1-0 и ВТ6. Для сплава ОТ4-1 было выявлено увеличение значений микротвердости у поверхности образца с $HV_{0,01}$ 760 до $HV_{0,01}$ 900.

Работа выполнена в рамках договора № Т17КИГ-010 с БРФФИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ионная химико-термическая обработка сплавов / Б.Н. Азамасов [и др.].– М.: Изд-во МГТУ им. Баумана, 1999.– 400 с.
2. Дробов, А.Н. Некоторые проблемы азотирования титановых сплавов медицинского и авиационного назначения / А.Н. Дробов // Современные методы и технологии создания и обработки материалов. Сб. научных трудов. В 3 кн. Кн. 2.– Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2016.– С. 98–104.

REFERENCES

1. Arzamasov B.N., Bratuhin A.G., Eliseev U.S., Panaioti T.A. Ionnyaya khimiko-termicheskaya obrabotka spлавov [Ion chemical-thermal treatment of alloys]. Moscow, Publication MVTU im. Baumana, 1999. 400 p. (in Russian)
2. Drobov A.N. Nekotorye problemi azotirovaniya titanovih spлавov medicinskogo i aviacionnogo naznacheniya [Some problems of titanium alloys nitriding for medical and aviation applications // Sovremennii metody i tehnologii sozdaniya i obrabotki materialov : Sb. nauchnih trydov. V 3 kn. Kn. 2. Minsk: FTI NAN Belarus, 2016, pp. 98–104. (in Russian)

Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 18.04.18