

УДК 621.78.669.295

ЗАКОНОМІРНОСТІ ТЕРМОДИФУЗІЙНОГО НАСИЧЕННЯ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ З АМОРФНОГО БОРУ В АЗОТІ

В. М. ФЕДІРКО, І. М. ПОГРЕЛЮК, О. В. САМБОРСЬКИЙ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Встановлено закономірності формування структурно-фазового стану, топографії поверхні та рівня приповерхневого зміцнення титанових сплавів ВТ1-0, ОТ4 та ВТ6с за термодифузійного насичення з аморфного бору в атмосфері азоту. Показано, що високоградієнтні зміцнені шари, які утворюються за контактного насичення, особливо в діапазоні температур 900...950°C, негативно впливають на механічні характеристики (пластичність, втомну довговічність) сплаву з такими покриттями.

Ключові слова: титанові сплави, термодифузійне насичення, аморфний бор, молекулярний азот, поверхнєве зміцнення.

Під час насичення титанових сплавів з аморфного бору чи карбиду бору у вакуумі 1 Па дифузійний перехідний шар між поверхневою боридною плівкою і матрицею формується, в основному, через розчинення і дифузію кисню [1–4]. Боридний шар та шар твердого розчину кисню в α -титані, що відокремлює його від матриці сплаву [5, 6], забезпечують приповерхнєве зміцнення і, відповідно, градієнт мікротвердості у приповерхневих зміцнених шарах. Використовуючи азот як газовий компонент насичувального середовища під час борування, можна формувати перехідний дифузійний шар внаслідок розчинення і дифузії азоту. Це визначатиме градієнт мікротвердості по перерізу приповерхневих зміцнених шарів, оскільки зміцнювальний ефект азоту більший, ніж кисню, через різницю в іонних радіусах елементів втілення (0,148 нм для азоту і 0,136 нм для кисню) [7], а відтак, і властивості сплавів з такими шарами.

Нижче вивчено закономірності формування структурно-фазового стану, топографії поверхні та рівня приповерхневого зміцнення титанових сплавів за термодифузійного насичення з аморфного бору в азоті.

Методика досліджень. Випробовували зразки (10×15×1 mm) технічно чистого титану ВТ1-0 і сплавів ОТ4 (Ti–3,5Al–1,5 Mn), ВТ6с (Ti–5,0Al–4,0 V). Насичували з порошку аморфного бору в атмосфері (10⁵ Па) молекулярного технічно чистого азоту. Порівнювали з насиченням з аморфного бору у вакуумі 1 Па (парціальний тиск кисню ~0,1 Па) [2, 4]. Зразки в робочу камеру завантажували у спеціальному циліндричному контейнері (склянці) з нержавної сталі X18H10T з діаметром і товщиною основи 65 і 11 mm відповідно, висотою 81 mm і товщиною бічних стінок 7 mm. У нього засипали порошок аморфного бору, створюючи шар завтовшки 32 mm. Злегка струшували для ущільнення. Насичували контактним та неконтактним способами при температурах 800; 850; 900 і 950°C, що відповідали традиційно застосовуваним у практиці хіміко-термічної обробки титанових сплавів [1]. За контактного зразки розміщували в порошковій засипці, а за безконтактного – над нею. Ізотермічна витримка 1...20 h. Загальна площа поверхні зразків за кожного завантаження 20...21 mm². Перед обробкою зразки полірували, промивали в спирті і висушували.

Контактна особа: І. М. ПОГРЕЛЮК, e-mail: pohrelyuk@ipm.lviv.ua

Фазовий склад поверхневих шарів титанових сплавів після борування визначали методом рентгенівського фазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3.0 (монокроматичне CuK_α -випромінювання з фокусуванням за схемою Бреґґа–Бретано). Напруга на аноді рентгенівської трубки 30 kV за струму крізь неї 10 mA. Використовували пакети програмного забезпечення Sietronix, Powder Cell 2.4 і FullProf, за допомогою яких виконували Фур'є-обробку дифрактограм, визначали положення дифракційних максимумів, які ідентифікували згідно з даними картотеки JCPDS – ASTM. Поверхнєве зміцнення оцінювали за мікротвердістю, вимірюючи приладом ПМТ-3М під навантаженнями 0,49 та 0,98 N.

Структуру поверхні та хімічний склад поверхневих шарів вивчали на растровому електронному мікроскопі EVO 40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy. Мікроструктуру боридних шарів титанових сплавів досліджували на “прямих” та “косих” шліфах, використовуючи металографічний мікроскоп “NEOPHOT-2” з відеокамерою для фіксації зображення в цифровому вигляді. Мікрогеометрію поверхні борованих зразків вивчали на профілометрі типу 170621. У вихідному стані параметри профілю поверхні зразків відповідали 9–10 квалітету чистоти згідно з ГОСТ 2789-73 за середньої висоти мікронерівностей $R_a = 0,14 \dots 0,30 \mu\text{m}$.

Результати та їх обговорення. Вплив температури. Контактне насичення. Після контактного насичення з аморфного бору в азоті атмосферного тиску при 800°C упродовж 5 h зразки титанових сплавів BT1-0 і OT4 попелясто-сірі, причому сплаву BT1-0 – матові, а OT4 – з легким відблиском. Зразки сплаву BT6с металево-сірі, блискучі. З підвищенням температури насичення у їх забарвленні посилюється жовтуватий відтінок. Зразки усіх досліджуваних сплавів стають матовими.

З ростом температури змінюється і структура поверхні (рис. 1). Зародки боридних фаз, які з'являються здебільш на макронедосконалостях поверхні зразків (риски від шліфування і полірування) і розміщуються (ростуть) вздовж них, а також на межах зерен, формуючи подібну до нітридної топографію поверхні [8]. В сплаві BT1-0 температура найвідчутніше активує ці процеси, у сплавах OT4 і, особливо, BT6с вони протікають повільніше, а отже, фіксуються слабше.

Такі зміни у поверхневій структурі впливають на якість поверхні сплавів, яку контролювали, вимірюючи шорсткість R_a (табл. 1). З підвищенням температури середнє арифметичне відхилення профілю зростає, особливо після температури насичення вище 800°C, і в сплаві BT1-0 істотніше, ніж у OT4 і BT6с.

Таблиця 1. Середнє арифметичне відхилення профілю R_a (μm) поверхні титанових сплавів після контактного і неконтактного насичення з аморфного бору в атмосфері азоту

| Температура, °C | Контактне | | Неконтактне | |
|-----------------|-----------|-------|-------------|-------|
| | BT1-0 | BT6с | BT1-0 | BT6с |
| 800 | 0,248 | 0,207 | 0,503 | 0,458 |
| 850 | 0,597 | 0,507 | 0,660 | 0,437 |
| 900 | 0,877 | 0,568 | 0,763 | 0,555 |
| 950 | 0,967 | 0,542 | 0,845 | 0,592 |

Значення R_a після насичення при 800°C для сплавів BT1-0 і BT6с знаходяться в діапазоні дев'ятого класу чистоти. З ростом температури насичення на 50°C якість поверхні обох сплавів погіршується на клас. З подальшим підвищенням температури до 900 і далі – до 950°C якість поверхні сплаву BT6с залишається без змін (восьмий клас чистоти). З ростом температури до 900°C значення R_a для

технічно чистого титану VT1-0 переходять у діапазон нижчого класу чистоти і не виходять за його межі після насичення при 950°C.

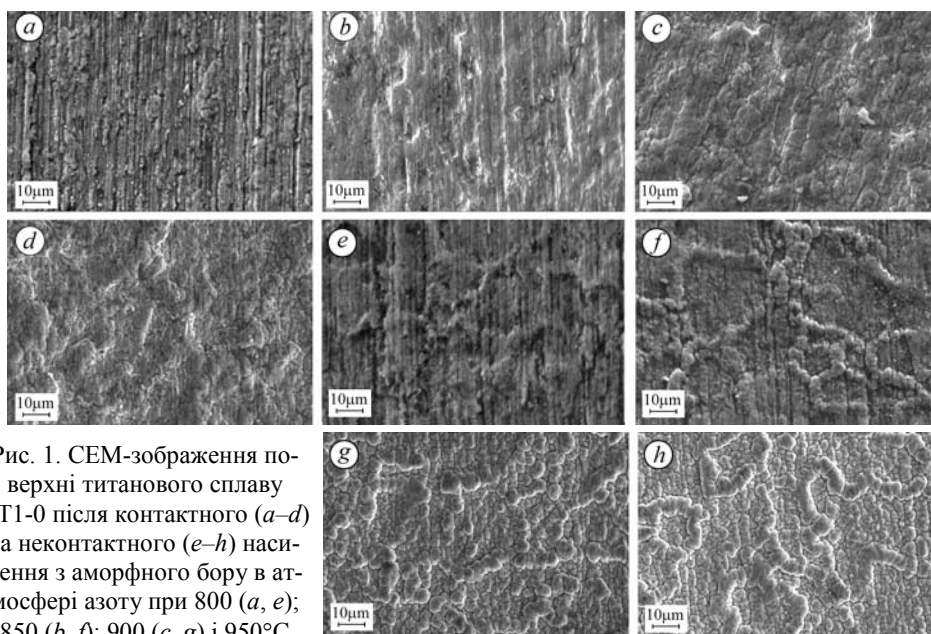


Рис. 1. СЕМ-зображення поверхні титанового сплаву VT1-0 після контактної (а–d) та неконтактної (е–h) насичення з аморфного бору в атмосфері азоту при 800 (а, е); 850 (b, f); 900 (c, g) і 950°C (d, h) упродовж 5 h.

Fig. 1. SEM images of BT1-0 titanium alloy surface after contact (a–d) and noncontact (e–h) saturation from amorphous boron in nitrogen atmosphere at 800 (a, e); 850 (b, f); 900 (c, g) and 950°C (d, h) for 5 h.

Таблиця 2. Фазовий склад приповерхневих шарів титанових сплавів VT1-0, OT4 та VT6c після контактної та неконтактної насичення впродовж 5 h з аморфного бору в атмосфері азоту

| Температура, °C | Контактне | | | Неконтактне | | |
|-----------------|---|------------------------------|-----------------------------------|---|--|-----------------------------------|
| | BT1-0 | OT4 | VT6c | BT1-0 | OT4 | VT6c |
| 800 | Ti ₂ N; TiB; TiB ₂ ; α-Ti | Ti ₂ N; TiB; α-Ti | Ti ₂ N; TiB; α-Ti | TiN; Ti ₂ N; α-Ti | TiN; Ti ₂ N; TiB; α-Ti | TiN; Ti ₂ N; α-Ti |
| 850 | TiN; Ti ₂ N; TiB; α-Ti | TiN; Ti ₂ N; α-Ti | TiN; Ti ₂ N; TiB; α-Ti | TiN; Ti ₂ N; TiB; α-Ti | Ti ₂ N; TiB; α-Ti | TiN; Ti ₂ N; TiB; α-Ti |
| 900 | TiN; Ti ₂ N; TiB; TiB ₂ ; α-Ti | TiN; Ti ₂ N; α-Ti | TiN; Ti ₂ N; TiB; α-Ti | Ti ₂ N; TiB; TiB ₂ ; α-Ti | Ti ₂ N; TiB; α-Ti | TiN; Ti ₂ N; TiB; α-Ti |
| 950 | TiN; Ti ₂ N; TiB; TiB ₂ ; TiO ₂ ; α-Ti | TiN; Ti ₂ N; α-Ti | TiN; Ti ₂ N; TiB; α-Ti | Ti ₂ N; TiB; TiB ₂ ; α-Ti | TiN; Ti ₂ N; TiB; TiB ₂ ; α-Ti | TiN; Ti ₂ N; TiB; α-Ti |

Згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу, з ростом температури насичення змінюється фазовий склад приповерхневих шарів титанових сплавів (табл. 2). На дифрактограмах зразків сплаву VT1-0 після насичення при 800°C фіксуємо слабкі лінії дибориду титану TiB₂ ((001), (100), (101)), а також дещо інтенсивніші рефлекси монобориду TiB. Окрім боридних фаз, спостерігаємо широкий спектр ліній нітриду титану Ti₂N нижчої валентності на фоні ліній титанової

матриці (інтенсивність рефлексів α -Ti значно вища, ніж боридних і нітридних фаз).

З підвищенням температури насичення до 850°C у дифракційному спектрі зразків сплаву VT1-0 ліній дибориду титану не виявлено, а лише рефлекси монобориду титану та нітридні фази Ti_2N і TiN. Мононітрид титану TiN представлений тільки однією лінією (111) з невисокою відносною інтенсивністю. Слід зауважити, що інтенсивність ліній нітриду Ti_2N та монобориду TiB загалом вища, ніж ліній α -Ti, що свідчить про те, що поверхнева плівка товстіша проти сформованої при 800°C і з підвищенням температури насичення продовжує рости, сягаючи після оброблення контактним способом при 950°C впродовж 5 h близько 9 μm .

Збільшення інтенсивності рефлексів δ -нітриду титану (TiN) (рис. 2a), перерозподіл максимумів інтенсивності ϵ -нітриду (Ti_2N) (формування текстури росту в напрямку [002]) (рис. 2b), зниження інтенсивності рефлексів боридних фаз з ростом температури насичення (рис. 2c, d) свідчить про інтенсифікацію на поверхні титанових сплавів нітридоутворення на фоні послаблення боридоутворення.

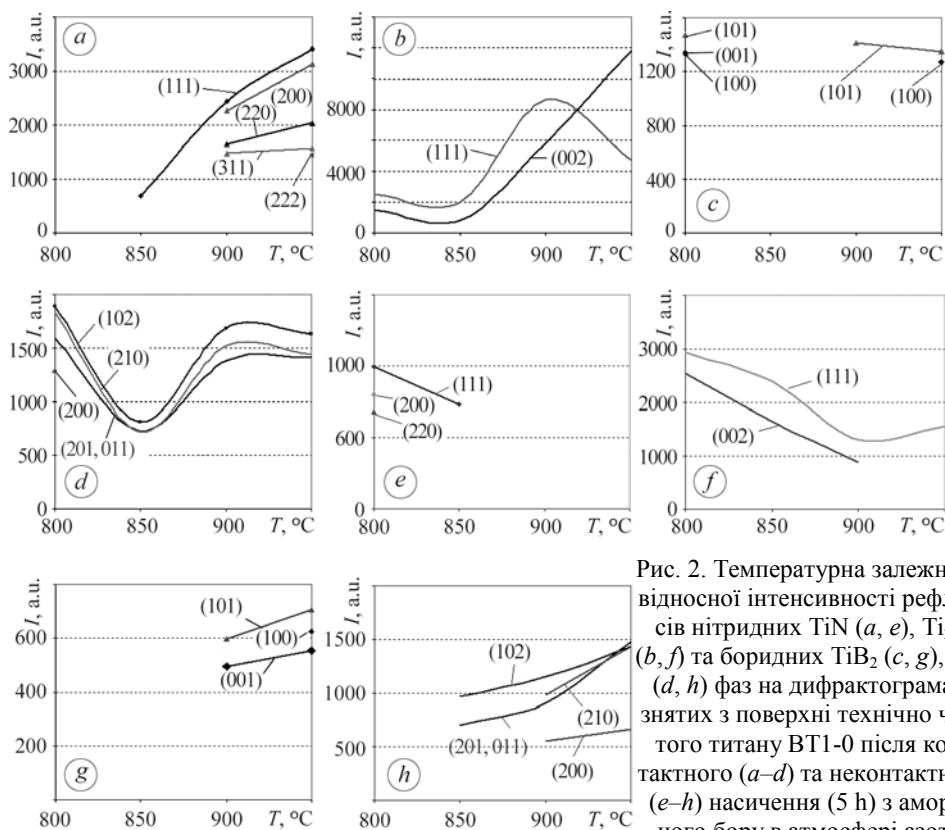


Рис. 2. Температурна залежність відносної інтенсивності рефлексів нітридних TiN (a, e), Ti_2N (b, f) та боридних TiB_2 (c, g), TiB (d, h) фаз на дифрактограмах, знятих з поверхні технічно чистого титану VT1-0 після контактного (a-d) та неконтактного (e-h) насичення (5 h) з аморфного бору в атмосфері азоту.

Fig. 2. Temperature dependence of the relative intensity of reflexes of nitride TiN (a, e), Ti_2N (b, f) and boride TiB_2 (c, g), TiB (d, h) phases of VT1-0 titanium alloy surface after contact (a-d) and noncontact (e-h) saturation (5 h) from amorphous boron in nitrogen atmosphere.

Результати рентгенівського фазового аналізу корелюють з даними мікрорентгеноспектрального, які вказують на зменшення вмісту бору і збільшення концентрації азоту у поверхневому шарі з підвищенням температури контактного насичення (рис. 3).

Сформований багатофазний боридонітридний покрив контролює дифузійний відвід елементів втілення в глибину титанової матриці. З підвищенням тем-

пературі насичення ступінь приповерхневого зміцнення істотно зростає, а для дифузійного шару фіксуємо лише слабку тенденцію до збільшення (рис. 4а). Це свідчить про реакційний характер взаємодії, наслідком чого є формування високоградієнтного зміцненого шару.

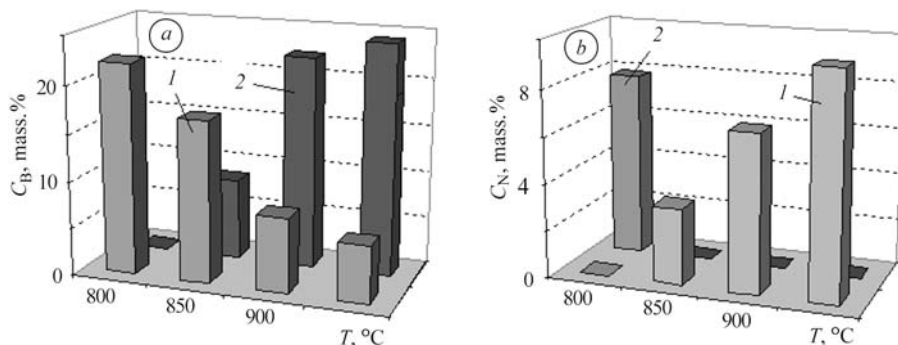


Рис. 3. Залежність вмісту бору (а) та азоту (б) у поверхневих шарах титану BT1-0 від температури насичення контактним (1) та неконтактним (2) способами з аморфного бору в атмосфері азоту впродовж 5 h.

Fig. 3. Dependence of boron (a) and nitrogen content (b) in the surface layers of BT1-0 titanium alloy on the temperature of contact (1) and noncontact (2) saturation from amorphous boron in nitrogen atmosphere for 5 h.

Боридоутворення на поверхні титанових сплавів менш інтенсивне, ніж на поверхні технічно чистого титану BT1-0, і послаблюється з переходом від α - до $(\alpha+\beta)$ -титанових сплавів (табл. 2).

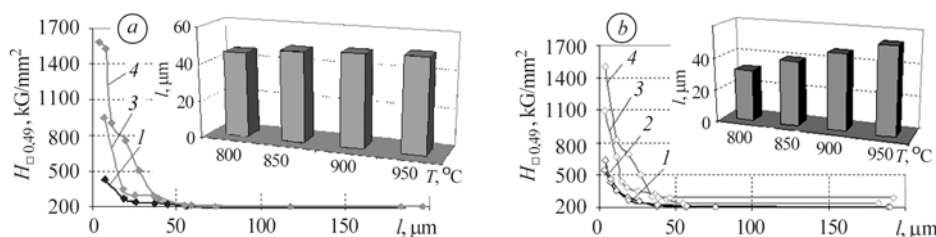


Рис. 4. Розподіл мікротвердості $H_{0.049}$ по перерізу приповерхневих шарів титану BT1-0 та глибина l борованого шару після контактного (а) та неконтактного (б) насичення з аморфного бору в атмосфері азоту впродовж 5 h при 800 (1); 850 (2); 900 (3) та 950°C (4).

Fig. 4. Distribution of microhardness, $H_{0.049}$, at cross section of surface layers of BT1-0 titanium alloy and depth l , of borated layer after contact (a) and noncontact (b) saturation from amorphous boron in nitrogen atmosphere for 5 h at temperatures 800 (1); 850 (2); 900 (3) and 950°C (4).

Неконтактне насичення. За такого насичення з аморфного бору в атмосфері азоту еволюція фазового складу поверхневих шарів технічно чистого титану BT1-0 з ростом температури свідчить про інтенсифікацію боридоутворення із заниканням нітридоутворення (табл. 2). Зокрема, при 800°C упродовж 5...12 h формується нітридний покрив Ti_2N+TiN , який з часом потовщується. З підвищенням температури до 850°C (5 h) у поверхневому дифракційному спектрі, окрім ліній нітриду титану, з'являються рефлекси монобориду TiB (рис. 2h). Фазу мононітриду титану TiN ідентифікували за реперною лінією (111) невисокої відносної інтенсивності (рис. 2e). Зі збільшенням тривалості насичення зростає вміст боридної фази у покриві. Під час насичення при 900 і 950°C багатофазний покрив представлений нижчим нітридом титану Ti_2N і боридними фазами TiB та TiB_2 (рис.

2f–h). Ріст інтенсивності та збільшення кількості рефлексів боридних фаз, зменшення інтенсивностей рефлексів нітридних фаз свідчить як про потовщення сформованого покриття, так і про збільшення у ньому вмісту боридного складника, що корелює з результатами мікрорентгеноспектрального аналізу (див. рис. 3).

З ростом температури змінюється і структура поверхні титанових сплавів. Вже при невисоких температурах простежується топографія нітридної поверхні, яка, зберігаючись і при високих температурах, доповнюється структурними складниками боридів титану (див. рис. 1e–h).

Рівень приповерхневого зміцнення. Насичення з аморфного бору в азоті, сприяючи формуванню багатофазового покриття, забезпечує істотно вищу поверхневу мікротвердість сплавів порівняно з контактним насиченням з аморфного бору у вакуумі 1 Па (рис. 5a). Поверхнева мікротвердість сплавів VT1-0, OT4 та VT6c після насичення впродовж 5 h при 950°C становить 1800; 1620 та 1410 kG/mm² проти 1060; 1010 та 940 kG/mm² за насичення з аморфного бору у вакуумі.

За неконтактного насичення поверхнева мікротвердість сплавів суттєво нижча (рис. 5 b). Після 5h насичення при 950°C для сплавів VT1-0, OT4 та VT6c вона становить 1150; 910 та 1090 kG/mm² проти 1650; 1460 та 1000 kG/mm² за насичення з аморфного бору у вакуумі.

Приповерхнєве зміцнення за неконтактного насичення, як і за контактного, характеризується значним градієнтом мікротвердості по перерізу приповерхневих зміцнених шарів, особливо при 900 і 950°C (рис. 4). Але ріст товщини перехідного дифузійного шару з підвищенням температури за неконтактного насичення порівняно з контактним відчутніший (рис. 4, 5c, d).

Зі збільшенням тривалості неконтактного насичення при 850°C з 5 до 12 h сформований багатофазний нітридоборидний покрив потовщується. При цьому поверхнева мікротвердість титану VT1-0 збільшується з 830 до 1190 kG/mm², сплавів OT4 і VT6c – з 940 до 1040 і з 790 до 1040 kG/mm², відповідно. Товщина перехідного дифузійного підшару суттєво не міняється.

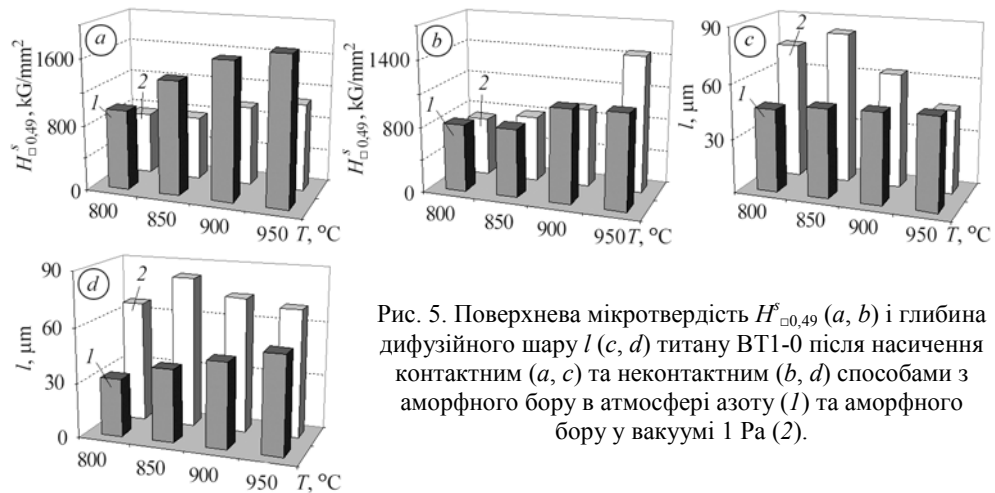


Рис. 5. Поверхнева мікротвердість $H^s_{0.049}$ (a, b) і глибина дифузійного шару l (c, d) титану VT1-0 після насичення контактним (a, c) та неконтактним (b, d) способами з аморфного бору в атмосфері азоту (1) та аморфного бору у вакуумі 1 Па (2).

Fig. 5. Surface microhardness, $H^s_{0.049}$, (a, b) and depth of diffusion layer l (c, d) of VT1-0 titanium alloy after contact (a, c) and noncontact (b, d) saturation from amorphous boron in nitrogen atmosphere (1) and amorphous boron in vacuum 1 Pa (2).

Збільшення тривалості насичення з 5 до 12 h при 900°C, спричиняючи потовщення поверхневої багатофазної плівки, сприяє росту поверхневої мікротвердості титанових сплавів з 1140 до 1240 (VT1-0), з 910 до 1320 (OT4), з 980 до 1040 kG/mm² (VT6c). При цьому глибина дифузійного шару збільшується з 47 до

62 μm (на 32%). Загалом за неконтактного насичення з аморфного бору в азоті поверхнева мікротвердість вища, ніж з аморфного бору у вакуумі 1 Па (рис. 5b). При цьому глибина дифузійного перехідного шару більше ніж удвічі менша (рис. 5d). За контактного насичення з аморфного бору в азоті поверхнєве зміцнення (поверхнева мікротвердість) у два рази більше, ніж за насичення з аморфного бору у вакуумі 1 Па (рис. 5a). Глибина дифузійного шару, як і за неконтактного насичення, більш ніж удвічі менша (рис. 5c).

Механічні характеристики титанових сплавів після формування боридонітридних покривів, особливо пластичність δ , істотно погіршуються. Зокрема, значення δ сплаву ВТ1-0 (досліджували мікроразки [9]) з боридонітридним покритвом становить 4,1 проти 14,4% з боридним, сформованим за ідентичних умов насичення з аморфного бору у вакуумі 1 Па. При цьому параметр σ_B збільшується на 8%.

З формуванням на титанових сплавах високоградієнтних зміцнених приповерхневих шарів під час насичення з аморфного бору в атмосфері азоту, особливо за вищих температур (900...950°C), суттєво знижується втомна довговічність (рис. 6). Кількість циклів до руйнування за малоциклового чистого згину зразків з боридонітридними покритвами (850°C, 12 h) порівняно з боридними, сформованими насиченням з аморфного бору у вакуумі за аналогічних температурно-часових параметрів, на 35% менша, а при 900°C – на 88%.

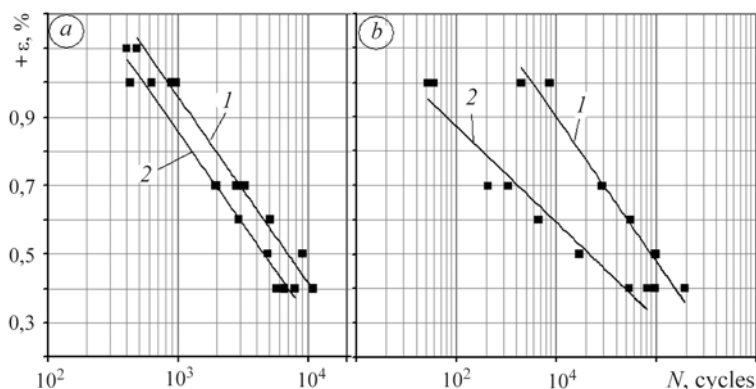


Рис. 6. Втомна довговічність технічно чистого титану ВТ1-0 після насичення неконтактним способом упродовж 5 h з аморфного бору у вакуумі (1) та з аморфного бору в атмосфері азоту (2): а – 850°C; б – 950°C.

Fig. 6. Fatigue life of VT1-0 titanium alloy after noncontact saturation for 5 h from amorphous boron in vacuum (1) and amorphous boron in nitrogen atmosphere (2): a – 850°C; b – 950°C.

ВИСНОВКИ

З ростом температури від 800 до 950°C за контактного насичення з аморфного бору в атмосфері азоту на поверхні титанових сплавів за послаблення боридоутворення інтенсифікується нітридоутворення, а за неконтактного, навпаки. Загалом за неконтактного насичення інтенсивність процесів фазоутворення зменшується, а боридоутворення послаблюється з переходом від α - до $(\alpha+\beta)$ -титанових сплавів.

За контактного насичення з аморфного бору в атмосфері азоту, особливо при 900 та 950°C, формуються високоградієнтні зміцнені шари. За неконтактного градієнт приповерхневого зміцнення нижчий через падіння поверхневої мікротвердості титанових сплавів. З формуванням високоградієнтних зміцнених шарів насиченням з аморфного бору в атмосфері азоту погіршуються механічні характеристики титанових сплавів, зокрема пластичність та втомна довговічність.

РЕЗЮМЕ. Установлены закономерности формирования структурно-фазового состояния, топографии поверхности и уровня приповерхностного упрочнения титановых сплавов ВТ1-0, ОТ4 и ВТ6с в условиях термодиффузионного насыщения из аморфного бора в атмосфере азота. Показано, что высокоградиентные упрочненные слои, сформированные при контактном насыщении, особенно в диапазоне температур 900...950°C, отрицательно влияют на механические характеристики (пластичность, усталостную долговечность) сплава с такими покрытиями.

SUMMARY. The regularities of formation of structural-phase state, surface topography and level of surface strengthening of ВТ1-0, ОТ4 and ВТ6с titanium alloys under thermodiffusion saturation of amorphous boron in nitrogen atmosphere is investigated. It is shown that high-gradient strengthened layers, which are formed under contact saturation, especially in the temperature range of 900...950°C, have a negative influence on the mechanical properties (plasticity, fatigue life) of the alloy with such coatings.

1. Самсонов Г. В., Эпик А. П. Тугоплавкие покрытия. – М.: Металлургия, 1976. – 558 с.
2. Прытула А. О., Погрелюк І. М., Федірко В. М. Взаємодія аморфного бору з титановими сплавами у газовому кисневмістному середовищі // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – 42, № 5. – С. 30–34.
3. Прытула А. О., Погрелюк І. М., Федірко В. М. Вплив ступеня розрідження кисню в середовищі на взаємодію карбиду бору з титановими сплавами // Там же. – 2007. – 43, № 1. – С. 80–84.
(Prytula A. O., Pohrelyuk I. M., and Fedirko V. M. Influence of the Degree of Oxygen Rarefaction in a Medium on the Interaction of Boron Carbide with Titanium Alloys // Ibid. – 2007. – 43, № 1. – P. 672–684.)
4. Прытула А. О., Погрелюк І. Н., Федірко В. Н. Влияние кислородной составляющей насыщающей среды на процесс борирования титановых сплавов // Металловедение и терм. обработка металлов. – 2008. – № 5(635). – С. 27–32.
5. Вплив температури на рівень поверхневого зміцнення титанових сплавів при контактному насиченні з аморфного бору у вакуумі / І. М. Погрелюк, В. М. Федірко, З. О. Сірик, О. В. Самборський // Вісник ТДТУ. – 2009. – № 1. – С. 28–33.
6. Влияние термодиффузионного насыщения из аморфного бора на микроструктуру и топографию поверхности титановых сплавов / И. Н. Погрелюк, В. Н. Федирко, Х. Б. Васылив и др. // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2010. – № 12. – С.40–48.
7. Войтович Р. Ф., Головкин З. И. Высокотемпературное окисление титана и его сплавов. – К.: Наук. думка, 1984. – 256 с.
8. Федірко В. М., Погрелюк І. М. Азотування титану та його сплавів. – К.: Наук. думка, 1995. – 220 с.
9. Максимович Г. Г. Микромеханические испытания материалов. – К.: Наук. думка, 1972. – 96 с.

Одержано 25.07.2011