

УПРОЧНЕНИЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ АЗОТИРОВАНИЕМ

В.А. Белоус, Г.И. Носов, И.О. Клименко

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

E-mail: nosov@kipt.kharkov.ua

Приведены результаты анализа литературных источников по ионно-плазменному азотированию титановых сплавов. Рассмотрено современное состояние работ по модификации свойств поверхности титановых сплавов ионным азотированием, исследованию процессов азотирования и формирования упрочненных азотированных слоев. Обсуждаются результаты, полученные разными методами ионного азотирования, и влияние вида сплавов на свойства упрочненной поверхности. Показана роль температуры поверхности и состава газовой среды в формировании структуры поверхностного слоя. Приведены основные результаты работ, в которых использовались комбинированные методы упрочнения, включающие ионное азотирование с последующим осаждением ионно-плазменных покрытий или ионной имплантацией.

ВВЕДЕНИЕ

Дальнейшее развитие современного турбостроения вызывает необходимость увеличения ресурса работы их комплектующих. Это, в конечном счете, приведет к увеличению ресурса турбин в целом. Особое место среди входящих в состав турбин деталей занимают лопатки. Среди них наиболее уязвимыми, с точки зрения надежности, являются лопатки последних ступеней, работающие в сложных условиях пароконденсатной смеси [1, 2]. Частично эта проблема решается вследствие различного рода упрочнений поверхности стали, из которой изготовлены лопатки.

В последнее время актуальным становится вопрос замены стали на титановые сплавы. В частности, такой переход актуален для турбин АЭС. Переход на титановые сплавы в турбостроении связан с их универсальным комплексом физико-механических свойств. Наиболее важными из них являются: жаропрочность, немагнитность, высокая удельная прочность, высокая стойкость к коррозии и сравнительно малый удельный вес [3].

Однако вместе с положительными свойствами титановые сплавы имеют свойства, которые ограничивают их применение в качестве конструкционных материалов. Это, прежде всего, низкая твердость поверхности и низкая износостойчивость. В связи с этим актуальной задачей является разработка новых методов поверхностного упрочнения, которые позволят существенно повысить твердость и улучшить коррозионные свойства поверхности.

Эффективным методом улучшения функциональных свойств разных сплавов является модифицирование их поверхности ионно-плазменной обработкой, либо осаждением упрочняющих покрытий [4–7], либо созданием модифицированных слоев в поверхности ионным азотированием (ИА) или ионной имплантацией (ИИ) [8–15].

Вакуумно-дуговое осаждение защитных покрытий нашло широкое промышленное применение для реализации метода модификации поверхностных свойств материалов. Полученные синтезом из плазмы титана в присутствии азота упрочняющие нит-

ридные покрытия, легированные одним или несколькими химическими элементами, дают возможность широкого изменения их структуры и свойств путем изменения размера зерен, дефектов решетки, фазового состава и морфологии поверхности через управление параметрами процесса [16].

В последнее время большой интерес вызывает использование для упрочнения титановых сплавов тонких приповерхностных азотированных слоев, полученных вследствие химико-термической обработки сплавов в присутствии азота. Достоинством азотирования является, прежде всего, отсутствие проблемы адгезии. К методам создания модифицированных поверхностных азотированных слоев в материале подложки, которые образуются за счет диффузии атомов азота, относятся: газовое азотирование (ГА) [17, 18], ИА [8, 11] и ИИ [14, 15]. ГА переходных металлов осуществляется при высоких температурах и требует продолжительных выдержек, что является существенным недостатком этого метода. Важным преимуществом ИА перед ГА является значительное уменьшение времени азотирования при прочих равных результатах. Ниже приводится анализ работ, посвященных ИА титановых сплавов с помощью разных методов, таких как ИА в плазме тлеющего и дугового разрядов и комбинированная ионная обработка титановых сплавов, включающая либо ИА с последующим осаждением упрочняющих ионно-плазменных покрытий, либо ИА с последующей ИИ.

ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ АЗОТИРОВАНИЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Для удобства рассмотрения публикаций, посвященных ионно-плазменному азотированию титановых сплавов, предложена классификация анализируемых работ (рис. 1).

Работы в этом направлении по способу реализации процесса условно можно разделить на три направления: ИА в тлеющем разряде, ИА в дуговом разряде и комбинированная ионная обработка титановых сплавов, которая также включает ИА. В свою очередь, работы по ИА в тлеющем разряде подраз-

деляются на традиционное ИА в тлеющем разряде и ИА в тлеющем разряде с полым катодом (см. рис. 1).



Рис. 1. Классификация работ, посвященных ИА титановых сплавов

Работы по ИА в дуговом разряде разделены по использованию для реализации разряда холодного или горячего катодов. Комбинированная ионная обработка подразделена на ИА с последующим осаждением ионно-плазменных покрытий и ИА с последующей ИИ.

ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ АЗОТИРОВАНИЕМ

Для воздействия на свойства поверхности титановых сплавов широко используется химико-термическая обработка в газовой среде – процесс ГА [17, 18], осуществляемый при высоких температурах (для титана реальная температура азотирования 850...1000 °С), вследствие чего изменяются объемные характеристики и снижается конструкционная прочность материала через укрупнение структурных составляющих. Процесс требует продолжительных выдержек (30...60 ч и выше).

Дальнейшим развитием метода химико-термической обработки титановых сплавов явилось использование диффузионного насыщения азотом в плазме газовых разрядов (ИА), что позволило вместе с большой скоростью насыщения сплавов атомами азота получать целенаправленно контролируемую структуру поверхностного слоя при более низкой температуре насыщения (чем при чисто ГА) и сохранении механических свойств материала.

Основное назначение азотирования титановых сплавов – получение твердого поверхностного слоя, обладающего высокой износостойкостью при работе в условиях трения. При азотировании повышается также усталостная прочность и коррозионная стойкость деталей.

На результаты азотирования существенное влияние оказывают химический состав и структурные особенности титановых сплавов, определяющие характер взаимодействия титана с азотом [9, 10].

С помощью ионно-плазменного азотирования возможно получение диффузионного слоя с развитой нитридной зоной, обеспечивающей высокую сопротивляемость коррозии и прирабатываемость трущихся поверхностей, для деталей, работающих на износ, или диффузионного слоя без нитридной зоны – для режущего, штампового инструмента или деталей, работающих при высоких давлениях со знакопеременными нагрузками [9].

ИА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

ИА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ В ТРАДИЦИОННОМ ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

Для уменьшения продолжительности азотирования, снижения температуры процесса, увеличения поверхностной твердости, износоустойчивости и коррозионной стойкости титановых сплавов наибольшее распространение получило ИА в тлеющем разряде [8–12, 19–32], позволившее увеличить скорость азотирования в 3–5 раз по сравнению с традиционной технологией ГА.

Азотирование в тлеющем разряде обладает рядом преимуществ в сравнении с газовым: сравнительно низкой затратой энергии; большей энергией частиц, бомбардирующих поверхность, что обуславливает на порядок меньшую продолжительность технологического цикла, управляемость и равномерность обработки материала.

Первые работы по ИА титановых сплавов в тлеющем разряде были связаны с использованием при проведении процесса довольно высоких температур и давлений азотосодержащих смесей.

Результаты, полученные в процессе ИА в тлеющем разряде сплавов титана, легированных разными элементами, приведены в работах [9, 23]. Для сравнения проведено ИА α - и $(\alpha+\beta)$ -сплавов. Из α -сплавов исследовали ВТ1-0, а из сплавов со структурой $(\alpha+\beta)$ – ВТ6, ВТ8. ИА образцов ВТ1-0 проводили при температурах ниже и выше температуры полиморфного превращения. Азотирование при 800 °С показало, что возле поверхностного слоя наблюдается тонкий (около 2 мкм) твердый слой нитрида титана, а за ним зона толщиной около 40 мкм с повышенной твердостью, которая соответствует твердому раствору азота в α -титане. После азотирования при 950 °С наблюдается граница между зоной α -твердого раствора, в котором не произошло превращение, и зоной α -твердого раствора, который сформировался при охлаждении твердого раствора. Авторы делают вывод, что температура

азотирования существенно влияет на структуру и, очевидно, будет влиять и на свойства сплава.

На рис. 2 показаны зависимости микротвердости сплава BT1-0 от глубины азотированного слоя и температуры азотирования.

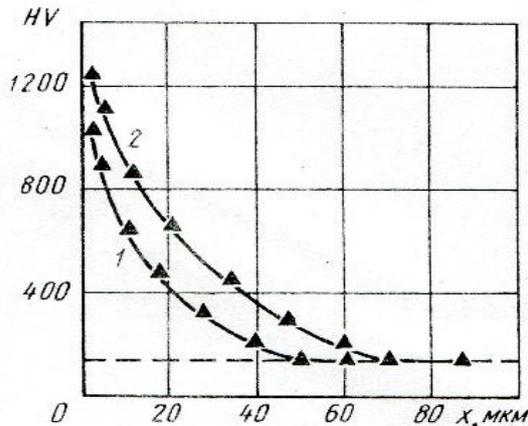


Рис. 2. Зависимости микротвердости от глубины азотированного слоя сплава BT1-0 после обработки в среде азота при температурах: 1 – 800 и 2 – 950 °С [9]

При азотировании сплава BT6 в среде азота в течение 8 ч микротвердость возрастает от 240 (исходная) до 820 (600 °С), 1550 (800 °С) и 2100 HV (1000 °С). При температуре азотирования 650 °С на протяжении 8 ч в сплаве BT6 получена толщина азотированного слоя 70 мкм, в сплавах BT9 – 150, BT8 – 200 мкм. Износостойкость (α+β)-сплавов титана после ИА выросла в несколько раз в сравнении с исходными неазотированными образцами.

В работе [24] ИА сплавов TC4 и TA7 (BT6 и BT5-1) проводилось в течение 16 ч при 900 °С. Получен азотированный слой, состоящий из нитридного и диффузионного слоев с общей толщиной около 100 мкм и поверхностной твердостью около 1200 HV0,1. В [25] исследовалось ИА сплава Ti-6Al-4V. Условия эксперимента: газовая смесь – азот с добавкой аргона (концентрация 1:1), давление – 40 Па, температура – 900 °С. Результаты показывают, что средние значения твердости и модуля упругости для поверхности азотированного слоя составляют 17,36 и 328,81 ГПа, что примерно в 6 и 3 раза выше, чем у исходного материала.

В работах [19–21] авторы предлагают в качестве альтернативы высокотемпературному азотированию низкотемпературное (до 700 °С) азотирование в тлеющем разряде в безводородных насыщающих средах. ИА проводили в тлеющем разряде при таких параметрах: температура – от 540 до 680 °С; давление в вакуумной камере – от 240 до 400 Па; содержание аргона в смеси с азотом (Ar в объемных процентах) от 25 до 95% и продолжительность диффузионного насыщения $\tau = 6$ ч.

На рис. 3 приведены зависимости толщины диффузионной зоны от технологических параметров азотирования для титанового сплава BT8.

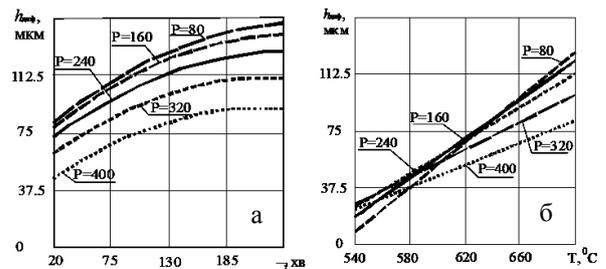


Рис. 3. Влияние технологических параметров азотирования на толщину диффузионной зоны титанового сплава BT8 при концентрации Ar 48%: $h_{\text{диф}} = f(t, P)$ при $T = 620$ °С (а); $h_{\text{диф}} = f(T, P)$ при $\tau = 130$ мин [19] (б)

В работе показано, что для исследуемых титановых сплавов толщина азотированного слоя возрастала при увеличении времени диффузионного насыщения по параболической зависимости и при увеличении температуры процесса ИА, и уменьшении давления в вакуумной камере (см. рис. 3). Такое влияние температуры азотирования и давления в вакуумной камере на увеличение толщины азотированного слоя объясняется увеличением энергии активации процесса диффузионного насыщения. Толщина упрочненного слоя при азотировании в тлеющем разряде титановых сплавов зависит от азотного потенциала в насыщающей газовой среде.

ИА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ С ПОЛЫМ КАТОДОМ

В работах [12, 22, 30, 31] для интенсификации процесса ИА в тлеющем разряде использовали эффект полого катода (ЭПК), что позволило увеличить скорость насыщения титановых сплавов азотом и проводить локальную обработку.

В работах [12, 27–29, 31] для создания полого катода на расстоянии 5...7 мм от обрабатываемой поверхности устанавливался специальный экран в виде сетки. Обрабатываемая деталь и экран находились под отрицательным потенциалом и образовывали полость – полый катод (рис. 4).

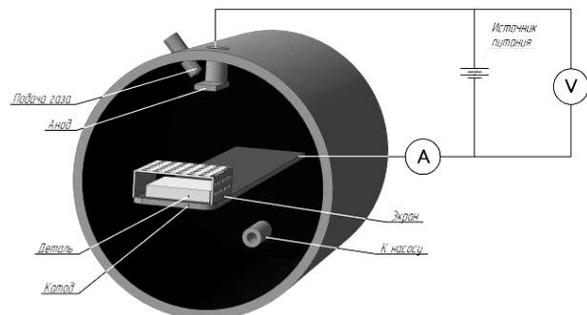


Рис. 4. Устройство для реализации способа азотирования в тлеющем разряде с ЭПК [12]

В тлеющем разряде с полым катодом в результате осцилляции электронов внутри него удается сформировать плазму с повышенной концентрацией заряженных частиц по сравнению с обычным тлеющим разрядом. Это позволило получать более высокий ионный ток при азотировании, снизить мини-

мальное напряжение горения разряда и рабочее давление.

Условия азотирования – с проявлением ЭПК: $P = 80$ Па, ток разряда $I = 1,5$ А и напряжение разряда $U = 600$ В; без ЭПК: $P = 300$ Па, ток разряда $I = 3$ А и напряжение разряда $U = 600$ В.

Зависимости микротвердости титана VT1-0 от глубины азотированного слоя при наличии и без ЭПК показаны на рис. 5.

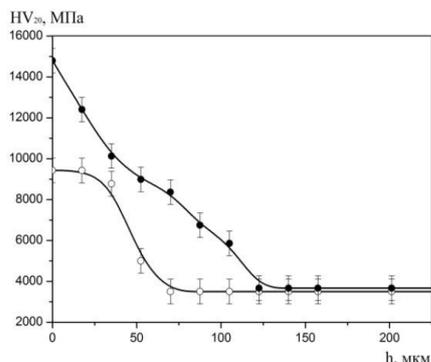


Рис. 5. Изменение микротвердости по глубине азотированного слоя: без ЭПК (○) и с проявлением ЭПК (●) [12]

Повышение микротвердости обусловлено образованием нитридов титана на поверхности образцов. Микротвердость образцов после азотирования в условиях проявления ЭПК в 1,6 раза выше, чем без ЭПК. Использование тлеющего разряда с полым катодом позволило понизить рабочее давление от 300 до 60 Па.

В работах [22, 26, 30] для снижения рабочего давления и получения минимального напряжения горения разряда при азотировании титановых сплавов в тлеющем разряде с полым катодом использовали инъекцию быстрых электронов из плазмы дополнительного дугового разряда с холодным полым катодом в плазму тлеющего разряда. Такая внешняя инъекция заряженных частиц в полый катод позволяет уйти в сторону более низких давлений при сохранении всех положительных качеств обычного тлеющего разряда и реализовать режимы как самостоятельного, так и несамостоятельного тлеющего разряда с полым катодом.

В [22] приведены результаты исследования азотирования титана VT1-0 при низких давлениях на протяжении 4,5 ч при температурах 450...750 °С в плазме тлеющего разряда с полым катодом. В плазме с концентрацией $n = 10^{10} \dots 10^{11} \text{ см}^{-3}$ диффузионное насыщение титана азотом происходило при плотностях ионного тока на катоде 1,6...4,0 мА/см². Выявлено формирование градиентной структуры с высокой (14 ГПа) микротвердостью на поверхности (рис. 6).

Увеличение температуры от 450 до 750 °С приводило к увеличению микротвердости в 2,2 раза. На поверхности формировалась многослойная структура с высокой микротвердостью, состоящая из слоев нитрида титана, диффузионного насыщения и термического влияния, плавно переходящего в основной объем материала. Микротвердость поверхности

повышалась с увеличением плотности ионного тока и напряжения горения разряда.

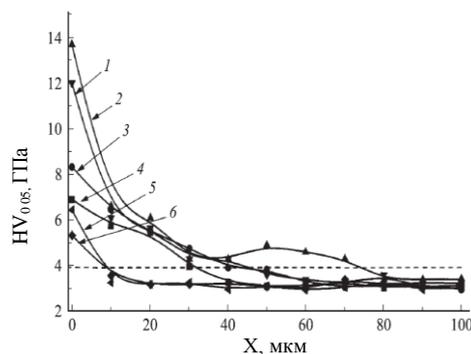


Рис. 6. Профили микротвердости титана VT1-0 после азотирования в тлеющем РПК при низких давлениях и температурах: 1, 2 – 750; 3, 4 – 550; 5, 6 – 450 °С. Кривые 1, 3, 5 – тыльная и 2, 4, 6 – лицевая стороны образца [22]

Метод ИА в тлеющем разряде наиболее изучен, широко применяется в промышленных условиях. Достигнуты большие глубины (до 200 мкм) и микротвердости азотированных слоев (до 20 ГПа). Однако существующие на сегодняшний день технологические процессы ИА в тлеющем разряде проводятся или при относительно высоких температурах (700...800 °С), или при большой продолжительности процесса (6...10 ч) при 550...650 °С, что может приводить к разупрочнению сердцевины деталей из некоторых титановых сплавов. Возможности по повышению экономичности, интенсификации процесса азотирования в тлеющем разряде ограничены из-за затруднений, связанных с дальнейшим снижением рабочего давления и ростом плотности тока, что обусловлено условиями существования тлеющего разряда.

ИА В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

Использование для ИА плазмы дугового разряда, который характеризуется низким напряжением горения, высокой плотностью плазмы (до 10^{18} м^{-3}), высоким значением разрядного тока и широким диапазоном давлений, при которых он стабильно зажигается и горит, является одним из перспективных вариантов решения проблем, которые возникают при проведении процесса ИА в тлеющем разряде. Метод ИА в плазме дуговых разрядов позволяет существенным образом снизить температуру и продолжительность поверхностной обработки.

ИА в плазме дуговых разрядов проводится или с холодным катодом (двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд, реализуемый с помощью электродугового испарителя [33, 34]), или с горячим термоэмиссионным катодом (с использованием источника газовой плазмы [13, 35]). Преимуществами ИА в дуговом разряде перед традиционным ИА в тлеющем разряде являются: более высокая концентрация заряженных частиц в плазме дугового разряда, меньшее насыщение водородом азотированных деталей, проведение процесса ИА в более чистых вакуумных условиях при давлении азота на 1–2 порядка ниже.

ИА В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ С ХОЛОДНЫМ КАТОДОМ

В работах [34, 36] описана методика ионно-вакуумного азотирования титановых сплавов в плазме дугового разряда с холодным катодом в модифицированной установке «Булат». Данный метод позволяет снизить температуру процесса ИА до 500...600 °С и уменьшить продолжительность обработки по сравнению с азотированием в тлеющем разряде. В отмеченных работах изложены экспериментальные результаты, касающиеся структурно-фазовых аспектов низкотемпературного ИА титановых сплавов, применяющихся для медицинских имплантантов. В частности, было установлено, что при азотировании титановых сплавов ВТ20 и ВТ6, содержащих 7...10% β -фазы, при ИА достигается максимальная глубина диффузионного слоя. Авторы объясняют это более высокой диффузионной подвижностью азота в β -фазе. Данная технология обеспечивает не только формирование протяженной диффузионной зоны твердого раствора азота в титане, но и образование термодинамически устойчивых поверхностных слоев δ -(TiN) и ϵ -(Ti₂N)-нитридов. Создание такой поверхностной градиентной микроструктуры существенно увеличивает и антикоррозионную стойкость поверхности, делая ее практически инертной в биологических средах [36]. В работах [34, 36] также отмечено, что размер структурных составляющих в двухфазных титановых сплавах оказывает влияние на процесс азотирования: с повышением дисперсности α -фазы увеличивается протяженность диффузионной зоны с образованием α -твердого раствора (таблица) и уменьшается количество нитридных фаз на поверхности.

Влияние размера частиц α -фазы образцов из сплава ВТ20 на глубину диффузионной зоны (h) и микротвердость поверхности после ИА при $T = 550$ °С, $t = 1$ ч [36]

Размер частиц α -фазы, d	h , мкм	$H_{0,05}$, МПа до азотирования	$H_{0,05}$, МПа после азотирования
0,5...0,9 мкм	32	4300	6100
3...5 мкм	26	3400	5200

ИА В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ ТЕРМОЭМИССИОННЫМ КАТОДОМ

Наличие в плазменном потоке, генерируемом дуговыми разрядами с холодным катодом, большого количества микрокапель материала распыляемого катода накладывает некоторые ограничения на использование их в процессах модификации поверхности. Дуговые разряды с накаливаемым катодом позволяют получать относительно чистую (бескапельную) газоразрядную плазму при азотировании. Такие системы обеспечивают широкий диапазон регулирования плотности плазмы. Диапазон рабочих давлений таких систем находится в пределах 0,01...5 Па. Наличие дополнительных регулировок (токов накала, анода и питания катушек соленоида для создания магнитного поля) позволяет обеспечи-

вать независимое регулирование таких параметров процесса ИА, как разрядный ток и потенциал подложки.

В работах [35, 37] проведены исследования по изучению влияния основных параметров процесса низкотемпературного азотирования в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления на структуру и свойства поверхности титанового сплава ВТ1-0 в двух структурных состояниях: крупнозернистом (КЗ) и субмикроструктурном (СМК). Азотирование проводилось при температуре < 500 °С в смеси газов – азот-аргон. В результате азотирования на образцах в СМК-состоянии получено большее увеличение микротвердости (4,8 ГПа), чем на образцах в КЗ-состоянии (3,5 ГПа). Различный характер воздействия ИА на свойства поверхностных слоев титанового сплава с различным размером зерен авторы объясняют тем, что, хотя согласно литературным данным [38] диффузия при ИА носит объемный характер, однако измельчение структуры материала приводит к росту протяженности границ и усилению вклада зернограничной диффузии, которая характеризуется более высокими скоростями [39]. Все это способствует формированию более протяженной диффузионной зоны и уменьшению толщины нитридного слоя в СМК-титане.

В работах [40, 41] изучалось влияние ионно-плазменного азотирования в плазме несамостоятельного дугового разряда на нанотвердость и модуль упругости титанового сплава ВТ1-0, измеренное с помощью наноиндентора (Nanoindenter G200). На рис. 7 показана зависимость нанотвердости поверхности ВТ1-0 от глубины проникновения индентора для исходного образца (1) и образцов после ИА при 500, 550 и 600 °С.

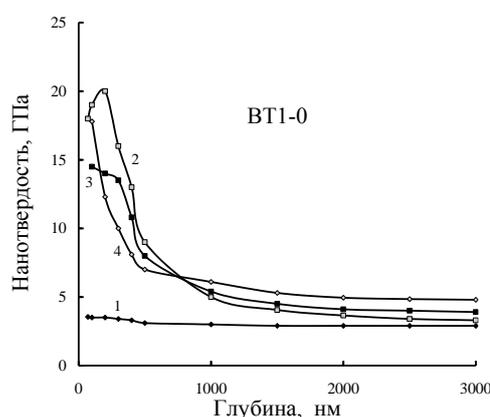


Рис. 7. Зависимости нанотвердости поверхности ВТ1-0 от глубины проникновения индентора для исходного образца (1) и образцов после ИА в течение 2 ч при температурах: 500 (2); 550 (3); 600 °С (4) [41]

Процесс ионно-плазменного азотирования проводили на установке типа «Булат-6» в азотной плазме, получаемой с помощью источника газовой плазмы (ИГП) [13], при отрицательном напряжении на подложке 300...400 В. Вследствие бомбардировки ионами азота поверхность образцов нагревалась до температуры диффузии, и производилось насы-

щение поверхности азотом. Регулирование структуры и фазового состава азотированного слоя проводилось изменением рабочих режимов ИГП. Длительность процесса азотирования при рабочей температуре 500...600 °С составляла 2 ч. Как показали результаты измерений, ИА титанового сплава BT1-0 приводит к формированию на поверхности градиентной по твердости структуры. Максимальная твердость азотированного слоя достигала 20 ГПа (исходная твердость – 3,2 ГПа).

При этом увеличение температуры образцов в процессе ИА от 500 до 600 °С приводило к возрастанию глубины азотированного слоя. В результате ИА возрастала стойкость сплава к коррозии и кавитационному износу.

КОМБИНИРОВАННАЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННАЯ ОБРАБОТКА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

В последнее время интерес различных исследователей привлекает возможность модификации свойств поверхности титановых сплавов использованием комбинаций различных методов ионно-плазменной обработки, включающих ИА, осаждение покрытий и ИИ. Такие комбинации различных методов обработки позволяют сочетать их достоинства, повысить износостойкость и срок службы обработанных изделий. Комбинированные методы обработки, включающие ИА и осаждение ионно-плазменных покрытий, ранее успешно использовались для модификации свойств поверхности сталей [33, 42].

Так, в [33] рассмотрена вакуумно-дуговая модификация поверхностей стальных изделий, которая заключалась в их азотировании в дуговом разряде при положительном потенциале и дальнейшем осаждении сверхтвердых покрытий с ИИ в процессе их нанесения. В [42] для повышения износостойкости стальных деталей паровых турбин использовали процесс, состоящий из ИА поверхности деталей с последующим нанесением износостойкого нитридного покрытия MoN. Максимальная глубина упрочнения достигала 170...180 мкм, твердость нитридного покрытия превысила твердость стальной основы более чем на порядок величины.

В работе [43] рассмотрена возможность получения вакуумно-плазменных нанослойных покрытий для лопаток турбомашин из титановых сплавов совмещением процессов электродугового осаждения и ИИ. Приводятся результаты исследования стойкости к капельно-ударной эрозии, солевой коррозии и газоабразивной эрозии. На поверхности лопатки проводили вакуумно-плазменные осаждения выбранного металлического подслоя и нанослоев из нитридов или карбонитридов алюминия, или соединений титана, циркония и алюминия с азотом. При этом после осаждений подслоя и каждого нанослоя проводили его ИИ-обработку. Результаты экспериментов показали увеличение стойкости титановых лопаток после описанной обработки к солевой коррозии (до 1,5 раза), капельно-ударной эрозии (до 2,1 раза) и газоабразивной эрозии (в 2,5 раза) по сравнению с покрытиями без обработки.

В работе [44] исследованы способы формирования износостойких слоев на титановых сплавах различными методами азотирования, а также их сочетанием. В качестве базового метода рассмотрено ГА, которое комбинировали с азотированием в тлеющем разряде (АТР), а также ИИ.

Проанализированы фазовый состав нитридных слоев и особенности газонасыщения. Изучены микротвердость и шероховатость поверхности, а также износостойкость покрытий. На рис. 8 показаны распределение и градиент микротвердости по сечению упрочненного поверхностного слоя сплава BT6 после азотирования.

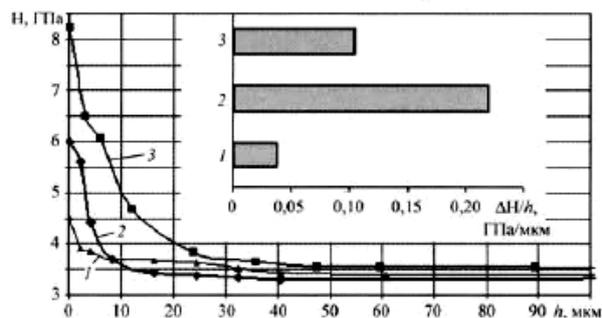


Рис. 8. Распределение и градиент микротвердости по сечению упрочненного поверхностного слоя сплава BT6 после азотирования:

1 – ГА; 2 – ГА+ИИ; 3 – ГА+АТР [44]

В работе показано, что сочетание ГА с другими способами азотирования позволяет повысить износостойкость титановых сплавов. Наиболее благоприятным сочетанием является последовательное проведение ГА и АТР, поскольку это не только эффективнее повышает износостойкость нитридной поверхности, но и в наибольшей степени способствует сохранению механических свойств титановой матрицы. Авторы объясняют это тем, что последовательное проведение ГА и АТР позволяет формировать азотированный слой с нитридной пленкой на поверхности при плавном градиенте твердости по сечению приповерхностных слоев (см. рис. 8), что более благоприятно с точки зрения обеспечения высоких трибологических свойств.

ФОРМИРОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ СЛОЕВ ПРИ ИА ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

В результате анализа рассмотренной литературы можно отметить общие тенденции, характерные для разных способов ИА титановых сплавов, проявляющиеся при формировании диффузионных слоев. На формирование диффузионных слоев оказывают влияние химический состав, структура титановых сплавов, а также параметры ИА (температура, продолжительность процесса, давление, состав газовой смеси, концентрация газов).

Влияние химического состава и структуры титановых сплавов на формирование диффузионных слоев при азотировании связано с особенностями взаимодействия азота с α - и β -фазами, с влиянием фазового состава, степени легирования фаз, кинетики фазовых превращений на диффузионную подвижность азота [45, 46].

Химический состав титанового сплава определяет количественное соотношение α - и β -фаз. Так, увеличение в структуре титановых сплавов количества β -фазы до 30% приводит к увеличению в 1,4 раза глубины азотированного слоя по сравнению с чистым титаном за счет более высокой скорости диффузии азота в β -фазе [47].

Легирование титана α -стабилизаторами (например, алюминием) способствует ускорению диффузии азота в глубь материала. В то же время легирование титана β -стабилизаторами (например, ванадием и молибденом) приводит к замедлению диффузии азота в титане [48].

Размер структурных составляющих в двухфазных титановых сплавах оказывает влияние на процесс ИА: с повышением дисперсности α -фазы увеличивается протяженность диффузионной зоны с образованием α -твердого раствора и уменьшается количество нитридных фаз на поверхности [36].

Различный характер изменения структуры поверхностных слоев титанового сплава с различным размером зерен после ИА отмечен в [37]. Авторы считают, что измельчение структуры материала приводит к росту протяженности границ и усилению вклада зернограничной диффузии, которая характеризуется более высокими скоростями [48, 49].

Глубина и поверхностная твердость азотированного слоя зависят от ряда факторов, из которых основными являются температура ИА, продолжительность азотирования и состав титанового сплава. С повышением температуры азотирования быстрее протекает диффузия азота в титановый сплав и увеличивается глубина азотированного слоя [19, 22].

При высокой температуре ИА (выше температуры полиморфного превращения) в материале сплава происходят микроструктурные преобразования, и значительно уменьшаются характеристики прочности и пластичности основы, что объясняется укрупнением зерна. При этом достигается высокая твердость поверхности сплавов, однако резко уменьшаются пластичность азотированных слоев и предел прочности при растяжении материала.

С увеличением продолжительности азотирования увеличивается глубина азотированного слоя. Как отмечено в работе [19], для титановых сплавов толщина азотированного слоя возрастала при увеличении времени диффузионного насыщения по параболической зависимости, увеличении температуры процесса азотирования и уменьшении давления в вакуумной камере. Такое влияние температуры азотирования и давления в вакуумной камере на увеличение толщины азотированного слоя объясняется увеличением энергии активации процесса диффузионного насыщения.

Ранее было показано [10], что для интенсификации азотирования сплавов необходимо удалять образующиеся на обрабатываемой поверхности слои оксидов с помощью ионного травления. При обработке химически активного титана образующийся на поверхности слой нитрида титана также существенно препятствует проникновению азота в глубь образца. Выявлена общая для всех переходных металлов закономерность, обусловленная максималь-

ной диффузионной подвижностью азота в твердом растворе и замедлением диффузии азота в нитридных фазах [8]. В этом случае увеличение эффективности ионного травления обрабатываемых поверхностей в течение процесса азотирования, например путем снижения давления рабочего газа, также представляется целесообразным. Снижение давления и переход катодного слоя в бесстолкновительный режим приводят к увеличению энергии бомбардирующих поверхность ионов, что согласно [48] способствует генерации в приповерхностном слое вакансий, ускоряющих диффузию атомов азота.

Другим методом интенсификации процесса азотирования является увеличение концентрации азота в атомарном состоянии, что возможно как путем повышения плотности ионного тока, так и формированием плазмообразующей смеси азота с аргоном [19, 34]. Аргон, имеющий массу иона, которая превосходит массу иона азота, активно распыляет нитридную зону, образующуюся на поверхности изделия в процессе азотирования. Одновременно с этим при упругом соударении ионов азота с атомами кристаллической решетки в тонком поверхностном слое металла возрастает плотность дефектов – дислокаций. Повышение плотности дислокаций увеличивает проводящую способность диффузионной зоны, приводя к росту доли объемной диффузии. В отличие от ГА при ИА роль граничной диффузии уменьшается. На начальных стадиях процесса значительная часть азота диффундирует не по границам, а по объему зерен, преимущественно по дислокационным каналам [8].

На поверхности титановых сплавов вследствие азотирования образуется тонкий твердый нитридный слой – выделения нитридов Ti_2N и TiN . Азот диффундирует по направлению к металлической подложке, образуя диффузионную зону, состоящую из твердого раствора внедрения азота в титане. Варьируя состав насыщающего газа, давление, температуру и время выдержки, можно получить слои заданной структуры и фазового состава, обеспечивая строго заданные свойства титановых сплавов. При этом в зависимости от целей обработки в результате ИА можно получить диффузионный слой с развитой нитридной зоной, обеспечивающей высокую сопротивляемость коррозии и прирабатываемость трущихся поверхностей для деталей, работающих на износ. А можно получить диффузионный слой без нитридной зоны для инструментов и деталей, работающих при знакопеременных нагрузках в условиях изнашивания при высоких давлениях [9, 49, 50].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ рассмотренной литературы по ИА титановых сплавов позволяет сделать такие выводы.

1. Методы ИА находят все более широкое применение для модификации свойств титановых сплавов. Потребность в этом растет в связи с постоянно расширяющимся применением титановых сплавов в самых разнообразных сферах – от медицинских имплантантов до титановых лопаток турбин.

2. Подавляющее число работ по ИА титановых сплавов связано с использованием тлеющего разряда. Этот метод хорошо изучен и находит широкое применение в промышленных условиях. Получены большие глубины (до 200 мкм) и микротвердости азотированных слоев (до 20 ГПа). Перспективы дальнейшего развития метода ионного АТР зависят от того, насколько успешно будут решены вопросы дальнейшего снижения рабочего давления и увеличения разрядного тока.

3. Среди рассмотренных публикаций мало работ по азотированию титановых сплавов в плазме дуговых разрядов, но даже имеющиеся результаты говорят о перспективности этого направления. В пользу этого говорят такие обстоятельства: дуговые разряды непрерывного действия позволяют получать газоразрядную плазму с концентрацией до 10^{18} м^{-3} (на 1–2 порядка выше, чем в тлеющем разряде) в больших объемах; рабочее давление при использовании дуговых разрядов на 2–3 порядка ниже, чем в тлеющем разряде. Для развития и внедрения в широкую практику этого метода необходимо проведение систематических исследований в этом направлении.

4. Мало изучены методы упрочнения титановых сплавов комбинированными способами такими, как, например, ИА с последующим осаждением твердых наноструктурных ионно-плазменных покрытий на основе нитридов, легированных разными элементами. У таких комбинированных методов упрочнения имеется большая перспектива при условии, когда и ИА, и ионно-плазменное осаждение покрытий будут реализовываться в одном технологическом объеме и одном непрерывном технологическом цикле.

5. Несмотря на заметные успехи в получении практических результатов по упрочнению титановых сплавов ИА, до сих пор нет общепринятых моделей, объясняющих механизм упрочнения поверхности после ИА, роль атомарного азота, ионной и электронной компонент в формировании нитридных и диффузионных слоев. Необходимы дальнейшие исследования, направленные на изучение взаимосвязи свойств поверхности после ИА со структурой, фазовым составом поверхности и влияние на них параметров ионного азотирования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Е.М. Сигал. Ранжирование отклонений от нормальной работы оборудования АЭС по степени их влияния на коэффициент использования установленной мощности // *Атомная энергия*. 2002, т. 92, в. 3, с. 181-188.
2. Б.М. Трояновский. *Турбины для атомных электростанций*. М.: «Энергия», 1978, 232 с.
3. С.Г. Глазунов, В.Н. Моисеев. *Конструкционные титановые сплавы*. М.: «Металлургия», 1974, 368 с.
4. В.А. Рыженков, Г.В. Качалин, С.И. Погорелов, О.В. Старикова, Б.Г. Тер-Арутюнов. Перспективы применения ионно-плазменных покрытий для повышения износостойкости энергетического оборудования // *НРЭ*. 2004, №3, с. 16-26.
5. В.Ф. Резинских, А.Ф. Богачев, А.Н. Лебедева, В.А. Рыженков, А.А. Бодров. Исследования перспективных защитных покрытий для лопаток последних ступеней паровых турбин // *Теплоэнергетика*. 1996, №12, с. 28-33.

6. В.А. Белоус, В.М. Воеводін, В.М. Хороших, Г.І. Носов, В.Г. Марінін, С.О. Леонов, В.Д. Овчаренко, В.І. Коваленко, А.А. Комарь, А.С. Купрін, Л.О. Шпагіна. Створення експериментального обладнання і основних технологічних прийомів отримання кавітаційно-стійких захисних покриттів на робочих поверхнях лопаток парових турбін з титанового сплаву ВТ6 з метою заміщення імпорту аналогічної продукції // *Наука та інновації*. 2016, т. 12, №4, с. 29-39.

7. J.A. Sue. Development of arc evaporation of non-stoichiometric titanium nitride coatings // *Surface and Coating technology*. 1993, v. 61, p. 115-120.

8. Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Г.И. Шпис, З. Бемер. *Теория и технология азотирования*. М.: «Металлургия», 1991, 320 с.

9. Т.А. Панайоти, Г.В. Соловьев. Структура, фазовый состав и твердость азотированного титана // *МиТОМ*. 1992, №9, с. 34-39.

10. Б.Н. Арзамасов, А.Г. Братухин, Ю.С. Елисеев, Т.А. Панайоти. *Ионная химико-термическая обработка сплавов*. М.: Изд-во МГТУ им Н.Э. Баумана, 1999, 400 с.

11. И.М. Пастух. *Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде*: Монография. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2006, 364 с.

12. В.В. Будилов, Р.Д. Агзамов, К.Н. Рамазанов. Технология ионного азотирования в тлеющем РПК // *МиТОМ*. 2007, №7, с. 25-29.

13. В.А. Белоус, Г.И. Носов. Ионное азотирование сталей в дуговом разряде низкого давления // *Технология машиностроения*. 2004, №3(27), с. 35-39.

14. Т.Д. Раджабов, А.С. Багдасаров. Изменение поверхностной микротвердости и износостойкости сплава титана в результате ионного азотирования // *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1986, №11, с. 104-111.

15. С.Н. Братушка, С.В. Соколов. Влияние плазменной обработки и ионной имплантации на свойства и структурно-фазовые изменения в титановых сплавах // *ФИИП PSE*. 2012, т. 10, №2, с. 4-27.

16. В.А. Белоус, В.В. Васильев, С.К. Голтвяница, В.С. Голтвяница, Ю.А. Заднепровский, В.И. Коваленко, А.С. Куприн, Н.С. Ломино, А.А. Лучанинов, В.Г. Маринин, В.Д. Овчаренко, Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий, Г.Н. Толмачёва. Абразивная и кавитационная стойкость TiN-покрытий, легированных Al, Si, Y // *Вестник двигателестроения*. 2012, №1(26), с. 201-211.

17. С. Малинов, А. Зечева, В. Ша. Связь микроструктуры и свойства промышленных титановых сплавов с параметрами процесса азотирования из газовой фазы // *МиТОМ*. 2004, №7, с. 21-28.

18. В.Г. Хижняк, М.М. Бобина, О.М. Соловар. Зносостійкі покриття на основі азоту на сплаві ВТ9 // *Problems of friction and wear*. 2013, №1(60), p. 61-66.

19. В.Г. Каплун, Н.С. Машовець, В. Яковлев. Підвищення трибологічних властивостей титану і його сплавів низькотемпературним азотуванням у

- тліючому розряді // *Машинознавство*. 2010, №7(157), с. 43-47.
20. В.Г. Каплун, Н.С. Машовец. Дослідження зносостійкості титанового сплаву ВТ-8 після низькотемпературного азотування в плазмі тліючого розряду // *Проблеми трибології*. 2008, №4, с. 84-88.
21. В.Г. Каплун. Особенности формирования диффузионного слоя при ионном азотировании в безводородных средах // *ФИП*. 2003, т. 1, №2, с. 141-145.
22. Ю.Х. Ахмадеев, И.М. Гончаренко, Ю.Ф. Иванов, Н.Н. Коваль, П.М. Щанин. Азотирование технически чистого титана в тлеющем разряде с полым катодом // *Письма в ЖТФ*. 2005, т. 31, в. 13, с. 24-30.
23. В.Н. Арзамасов, В.И. Громов, М.Д. Сосков. Влияние режимов ионного азотирования на структуру и свойства титановых сплавов // *MuTOM*. 1996, №5, с. 26-28.
24. R. He, F. Sun, L. Wang, X. Tong, Microstructure and wear resistance of ion-nitrided titanium alloy // *Jinshu Rechuli/Heat Treatment of Metals*. 2016, v. 41(4), p. 25-29.
25. L. Xiuyan, Y. Jiaorong, T. Bin. Study of the ion nitrided layer on Ti-6Al-4V substrate // *Advanced Materials Research*. 2009, v. 79-82, p. 695-698.
26. И.В. Лопатин, Ю.Х. Ахмадеев. Азотирование образцов титановых сплавов в плазме тлеющего разряда с полым катодом // *Научные ведомости БелГУ. Серия: Математика. Физика*. 2011, №5, с. 180-186.
27. К.Н. Рамазанов, И.С. Рамазанов. Ионное азотирование титанового сплава ВТ6 в тлеющем разряде с эффектом полого катода // *Вестник УГАТУ*. 2014, т. 18, №2(63) с. 41-46.
28. В.В. Будилов, К.Н. Рамазанов. Технология ионного азотирования деталей ГТД в тлеющем разряде с полым катодом // *Вестник УГАТУ*. 2008, т. 10, №1(26), с. 82-86.
29. И.В. Золотов, К.Н. Рамазанов. Влияние азотирования в тлеющем разряде с полым катодом на структуру и свойства поверхности титановых сплавов ВТ6 и ВТ3-1 // *Вестник УГАТУ*. 2016, т. 20, №2(72), с. 23-28.
30. Ю.Х. Ахмадеев, Ю.Ф. Иванов, Н.Н. Коваль. Азотирование титана ВТ1-0 в несамостоятельном тлеющем разряде низкого давления в различных газовых средах // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2008, №2, с. 108-112.
31. V.V. Budilov, K.N. Ramazanov, I.V. Zolotov, R.F. Khucnutdinov, S.V. Starovoitov. Ion nitriding of titanium alloys with a hollow cathode effect application // *Journal of Engineering Science and Technology Review*. 2015, v. 8, p. 22-24.
32. M. Ossowski, T. Borowski, M. Tarnowski, T. Wierzchon. Cathodic cage plasma nitriding of Ti6Al4V alloy // *Medziagotyra*. 2016, v. 22(1), p. 25-30.
33. А.А. Андреев. Вакуумно-дуговое модифицирование поверхности стальных изделий // *Физическая инженерия поверхности*. 2007, №3-4, с. 140-148.
34. А.А. Ильин, С.В. Скворцова, Л.М. Петров, Е.А. Лукина, А.А. Чернышева. Влияние фазового состава и структуры на взаимодействие титановых сплавов с азотом при низкотемпературном ионном азотировании // *Металлы*. 2006, №5, с. 40-46.
35. Д.С. Вершинин, М.Ю. Смолякова. Низкотемпературное азотирование титана в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления // *Физика и химия обработки материалов*. 2011, №5, с. 15-20.
36. А.М. Мамонов, В.С. Спектор, Е.А. Лукина, С.М. Сарычев. Применение вакуумного ионно-плазменного азотирования для повышения износостойкости медицинских имплантантов // *Титан*. 2010, №2, с. 23-30.
37. М.Ю. Смолякова, Д.С. Вершинин. Исследование трибологических характеристик модифицированных ионами азота слоев на титановом сплаве ВТ16 // *Вестник Тамбовского университета*. 2012, №4, т. 18, с. 89-94.
38. Ю.Р. Колобов, А.Г. Липницкий, М.Б. Иванов, Е.В. Голосов. Роль диффузионно-контролируемых процессов в формировании структуры и свойств металлических наноматериалов // *Композиты и наноструктуры*. 2009, №2, с. 4-24.
39. Т.А. Панайоти. Создание максимальной насыщающей способности газовой среды при ионном азотировании // *Физика и химия обработки материалов*. 2003, №4, с. 70-78.
40. В.А. Белоус, Г.И. Носов, С.А. Леонов, В.М. Хороших, Г.Н. Толмачева, И.О. Клименко. Модифицирование поверхности сплавов Э110 и ВТ1-0 облучением низкоэнергетическими ионами азота // *Труды III Международной конференции «Высококачественные материалы: получение, применение, свойства»*, 15–18 сентября 2015 г., Харьков, Украина, с. 81.
41. В.А. Белоус, Г.И. Носов, И.О. Клименко, Г.Н. Толмачева, Л.О. Шпагина. Ионное азотирование титанового сплава ВТ1-0 в дуговом разряде с термоэмиссионным катодом // *Труды 5 Международной конференции "HighMatTech"*, 05 – 08 октября 2015 г., Киев, Украина, с. 75.
42. В.А. Белоус, Н.С. Ломино, Ю.А. Заднепровский, И.Г. Ермоленко. Упрочнение поверхности деталей узла трения для блока парораспределения турбин комбинированным методом обработки // *Труды 5 Международной конференции "HighMatTech"*, 05 – 08 октября 2015 г., Киев, Украина, с. 72.
43. А.М. Смыслов, А.Д. Мингажев, М.К. Смылова, К.С. Селиванов, А.А. Мингажева. Нанослойное покрытие для лопаток турбомашин из титановых сплавов // *Вестник УГАТУ*. 2011, т. 15, №1(41), с. 109-112.
44. И.Н. Погрелюк, О.И. Яськив, В.Н. Федирко, И.М. Пастух, Н.С. Машовец. Применение комбинированных методов азотирования для формирования износостойких покрытий на титановых сплавах // *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2007, №7(31), с. 29-33.
45. Т.А. Панайоти, Г.В. Соловьев. Особенности диффузионных слоев при ионном азотировании α - и $(\alpha+\beta)$ -титановых сплавов в интервале температур от

500 до 1000 °С // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1994, №5, с. 34-37.

46. А.А. Ильин. *Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах*. М.: «Наука», 1994, 304 с.

47. А.А. Ильин, С.В. Скворцова, Е.А. Лукина, В.Н. Карпов, О.А. Поляков. Низкотемпературное ионное азотирование имплантантов из титанового сплава VT20 в различных структурных состояниях // *Металлы*. 2005, №2, с. 38-44.

48. Z.X. Cao, N. Oecher // *J. Vac. Sci. Technology*. A. 2004. v. 22, p. 321-323.

49. Д.П. Шашков. Влияние азотирования на механические свойства и износостойкость титановых сплавов // *MuTOM*. 2001, №6, с. 20-26.

50. J. Qian, K. Farokhzadeh, A. Edrissy. Ion nitriding of a near- β titanium alloy. Microstructure and mechanical properties // *Surface and Coatings Technology*. 2014, v. 258, p. 134-141.

Статья поступила в редакцию 28.07.2017 г.

ЗМІЦНЕННЯ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ ІОННО-ПЛАЗМОВИМ АЗОТУВАННЯМ

В.А. Білоус, Г.І. Носов, І.О. Клименко

Наведено результати аналізу літературних джерел з іонно-плазмового азотування титанових сплавів. Розглянуто сучасний стан робіт з модифікації властивостей поверхні титанових сплавів іонним азотуванням, по дослідженню процесів азотування і формування зміцнених азотованих шарів. Обговорюються результати, що отримані різними методами іонного азотування, і вплив виду сплавів на властивості зміцненої поверхні. Показано роль температури поверхні та складу газового середовища у формуванні структури поверхневого шару. Наведено основні результати робіт, в яких використовувалися комбіновані методи зміцнення, що включають іонне азотування з наступним осадженням іонно-плазмових покриттів або іонною імплантацією.

STRENGTHENING OF TITANIUM ALLOYS BY ION-PLASMA NITRIDING

V.A. Belous, G.I. Nosov, I.O. Klimenko

The results of an analysis of literature sources on ion-plasma nitriding of titanium alloys are presented. The current state of work on the modification of the surface properties of titanium alloys by ion nitriding and on the researching of processes of nitriding and the formation of hardened nitrided layers are considered. The results obtained by different methods of ion nitriding and the influence of the type of alloys on the properties of the hardened surface are discussed. The role of the surface temperature and composition of the gaseous environment in the formation of the structure of the surface layer is shown. The main results of the work in which combined hardening methods including ion nitriding with subsequent deposition of ion-plasma coatings or ion implantation are presented.