

УДК 621.793.184

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ КОМПЛЕКСНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

© 2022 г. А. А. Николаев^{а, *}, А. Ю. Назаров^а, Э. Л. Варданян^а, Р. Ш. Нагимов^а, В. В. Денисов^б

^аУфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, 450000 Россия

^бИнститут сильноточной электроники СО РАН, Томск, 634055 Россия

*e-mail: Nikolaev.aa@ugatu.su

Поступила в редакцию 28.02.2021 г.

После доработки 01.04.2022 г.

Принята к публикации 04.04.2022 г.

Приведены результаты исследования изменения микротвердости, химического состава в поверхностных слоях двухфазных титановых сплавов после комплексной модификации в плазме повышенной плотности. Комплексная модификация поверхности в едином вакуумном цикле включает следующие операции: ионную очистку поверхности и нагрев образца в аргоновой плазме, нанесение нитридообразующих элементов на поверхность и низкотемпературное (не более 550°C) азотирование в плазме повышенной плотности. Для определения влияния режимов комплексной модификации на характеристики поверхностных слоев были исследованы фазовый и элементный состав, микротвердость поверхностного слоя и шероховатость. Комплексная модификация поверхности привела к значительному, до двух раз, увеличению микротвердости модифицированного слоя. Изменение микротвердости связано с образованием твердого раствора внедрения, а также нитридов титана, содержащих дисперсные частицы нитридов интерметаллических соединений титана и алюминия.

Ключевые слова: функционально-градиентные покрытия, титановый сплав, катодно-дуговое осаждение, диффузия, легирование.

DOI: 10.31857/S1028096022110164

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве случаев контактного взаимодействия самой нагруженной частью детали являются ее поверхностные слои, которые испытывают наибольшие нагрузки и подвержены значительному износу [1]. Для устранения или снижения этих недостатков применяют различные методы упрочнения поверхности [2], в том числе электронно-лучевое [3, 4], плазменное электролитическое окисление [5], химико-термическую обработку [6–8], нанесение различных видов покрытий и комбинацию этих методов [9–12]. Среди перечисленных технологий наиболее эффективным и распространенным является метод нанесения из паровой фазы (PVD – physical vapor deposition) TiN [13], ZrN [14], CrN [15], CrAlN [16], TiAlN [17–19], алмазоподобных [20] и других твердых керамических покрытий [21–23]. Однако обычные твердые покрытия легко растрескиваются и разрушаются при высоких нагрузках, что ограничивает их применение в инженерных обла-

стях [24, 25]. Для улучшения характеристик однослойных покрытий были разработаны покрытия с многослойной структурой [26–28], которые способны эффективно блокировать распространение трещин и движение дислокаций за счет введения чередующихся систем. Однако, несмотря на все преимущества многослойных покрытий, в связи с увеличением нагрузок, температур, агрессивностью сред возникает проблема растрескивания и отслаивания покрытий. На сегодняшний день установлено, что эксплуатационные свойства поверхности зависят не только от параметров самого покрытия, но и от совокупности свойств покрытия–подложки. В [29, 30] было показано, что различие модулей упругости покрытия и подложки влияет на износостойкость, особенно при знакопеременных и ударных нагрузках. В свою очередь, разработка и создание новых объемных материалов – весьма дорогостоящий и длительный процесс. Поэтому разработка или совершенствование технологий модификации по-

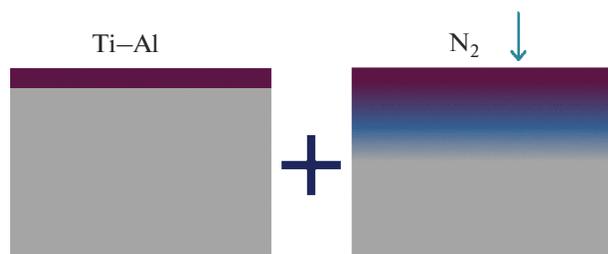


Рис. 1. Последовательность комплексной низкотемпературной модификации.

верхности для обеспечения требуемых характеристик является актуальной задачей.

В связи с вышеописанными факторами целью работы было формирование контролируемого градиента физико-механических свойств в системе подложки за счет комплексной низкотемпературной модификации поверхности в плазме повышенной плотности.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для экспериментальных исследований использовали двухфазный титановый сплав ВТ9 (Ti—88.1%, Al—6.7%, Mo—3.5%, Zr—1.7%). Комплексная модификация поверхности в едином вакуумном цикле включает следующие операции (рис. 1): ионную очистку поверхности и нагрев образца в аргоновой плазме, нанесение нитридообразующих элементов (нитридообразующего покрытия) на поверхность и низкотемпературное (не более 550°C) азотирование в плазме повышенной плотности.

Нитридообразующее покрытие наносили методом ионно-плазменного осаждения (arc-PVD) с двух катодов Ti и Al в среде аргона (30 и 60 мин) на установке ННВ 6.6–И1 (рис. 2) [31]. Расчетная толщина покрытия TiAl при 30 мин осаждения ~1.5 мкм, при 60 мин ~3 мкм [31]. Низкотемпературное комплексное модифицирование поверхности проводили в плазме повышенной плотности, формируемой при помощи плазмогенератора “ПИНК” [32, 33] в газовой смеси аргона и азота при температурах 500, 550°C в течение 1 ч. Поверхность образцов предварительно была очищена в ультразвуковой ванне, непосредственно перед осаждением покрытия образцы были подвергнуты ионной очистке и нагреву в среде аргона при напряжении смещения 800 В.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был изучен химический состав модифицированных слоев образцов после обработки в растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV. Микротвердость измеряли методом Виккерса на поверхности образца и по глубине на поперечных шлифах на автоматическом твердо-

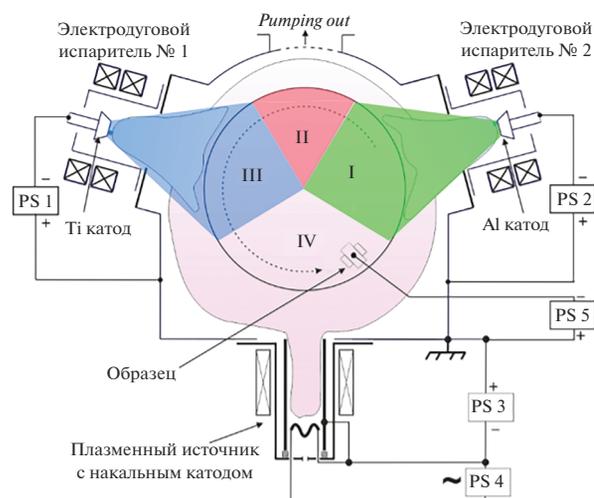


Рис. 2. Схема установки ННВ 6,6–И1.

мере EMCO—Test DuraScan 50. Измерения проводили не менее чем в пяти точках и 30 мкм по горизонтали при нагрузке 50 г с шагом 5 мкм по глубине до достижения значений микротвердости основы, что обеспечивало расстояние между отпечатками минимум 2.5 их диаметра.

Качественный фазовый состав модифицированного слоя определяли методом рентгенофазового анализа. Съемку проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV с в геометрии Брэгга–Брентано с шагом 0.02° в областях интенсивной рентгеновской дифракции и 0.1° в областях фона. Время накопления импульсов в одной точке составляло, соответственно, 10 и 5 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование влияния режимов комплексной модификации поверхностного слоя титанового сплава ВТ9 на микротвердость и глубину азотированного слоя показало, что режимы предварительного нанесения покрытия существенно влияют на характеристики азотированного слоя. На рис. 3 представлены графики распределения микротвердости по глубине поверхностного слоя титанового сплава ВТ9 в зависимости от режимов комплексной модификации (времени нанесения нитридообразующего покрытия, температуры азотирования). Микротвердость измеряли при выбранной нагрузке с целью определения интегральной твердости системы покрытие–подложка.

Анализ распределения микротвердости показал, что при всех режимах обработки наблюдается увеличение поверхностной микротвердости. Наибольшей поверхностной микротвердости и толщины упрочненного слоя достигают при меньшей толщине покрытия TiAl. Вероятно, такая зависи-

мость определяется, во-первых, демпфирующими свойствами покрытия TiAl, во-вторых, снижением скорости диффузии азота сквозь покрытие большей толщины. Данное предположение объясняется тем, что в начальный момент азотирования в связи с высокой концентрацией азота на поверхности формируется сплошная нитридная пленка, затем происходит распад и распыление нитридов, массоперенос азота вглубь покрытия и материала основы. При меньшей толщине покрытия длина диффузии азота и алюминия из покрытия в материал меньше практически в два раза, поэтому массоперенос азота с поверхности происходит интенсивнее. В дальнейших исследованиях для подтверждения зависимости планируется провести эксперимент при 5 и 15 мин нанесения нитридообразующего покрытия. Сводная информация о степени упрочнения и глубине модифицированного слоя представлена в табл. 1.

Также в скорость диффузии свой вклад вносят радиационные эффекты, возникающие при бомбардировке поверхности ионами аргона и азота, глубина распространения которых также ограничена и определяется в первую очередь энергетической составляющей, а также структурой и элементным составом материала. Бомбардировка ионами вводит множество точечных дефектов, дислокации в поверхностных слоях, формирование таких дефектов способствует повышению диффузии. В [6] было установлено, что энергия частиц при ионно-плазменном азотировании достаточна для создания дефектного слоя толщиной в несколько атомных слоев. Такой дефектный слой служит источником вакансий и дефектов внедрения. Даже если большинство этих дефектов будет уничтожено у поверхности, есть вероятность миграции вглубь материала, что в итоге приведет к увеличению коэффициента диффузии.

Анализ дифрактограмм (рис. 4) показал, что в ходе комплексной модификации на поверхности формируются нитриды титана и интерметаллидов системы титан–алюминий. Также смещение пиков α -титана в сторону меньших углов дифракции, их существенное уширение и снижение интенсивности свидетельствует о высокой степени

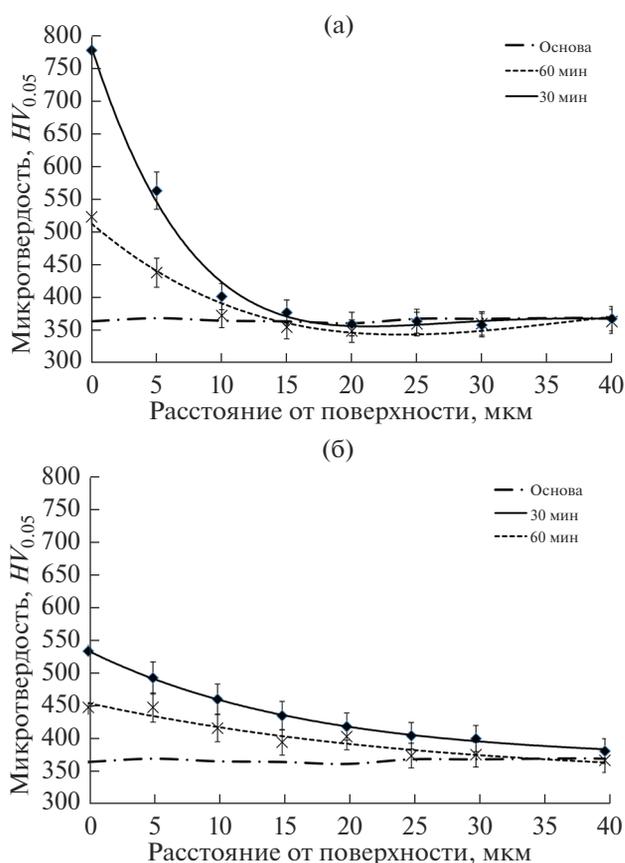


Рис. 3. Распределение микротвердости по глубине модифицированного слоя после обработки при: а – 500; б – 550°C.

дефектности в результате образования твердого раствора азота и алюминия в α -титане.

С увеличением толщины нитридообразующего покрытия характер пиков не изменяется, они отличаются только интенсивностью. В свою очередь, температура оказывает значительное влияние на фазовый состав. Комплексная модификация при температуре 500°C приводит к формированию нитридов интерметаллидов двух модификаций – AlTi_3N и Ti_2AlN (МАХ-фаза) – и низкотемпературного нитрида титана Ti_2N . В случае обработки при 550°C интенсивность и количество

Таблица 1. Изменение физико-механических свойств в зависимости от режимов модификации

Тип обработки	Шероховатость, R_a	Поверхностная микротвердость, $HV_{0.05}$	Глубина слоя, мкм	Степень упрочнения, %
Без обработки	0.083	370	—	—
TiAl 30 мин + 500°C N2	0.215	777	13	110
TiAl 60 мин + 500°C N2	0.225	527	8	42
TiAl 30 мин + 550°C N2	0.228	534	35	44
TiAl 60 мин + 550°C N2	0.245	438	23	21

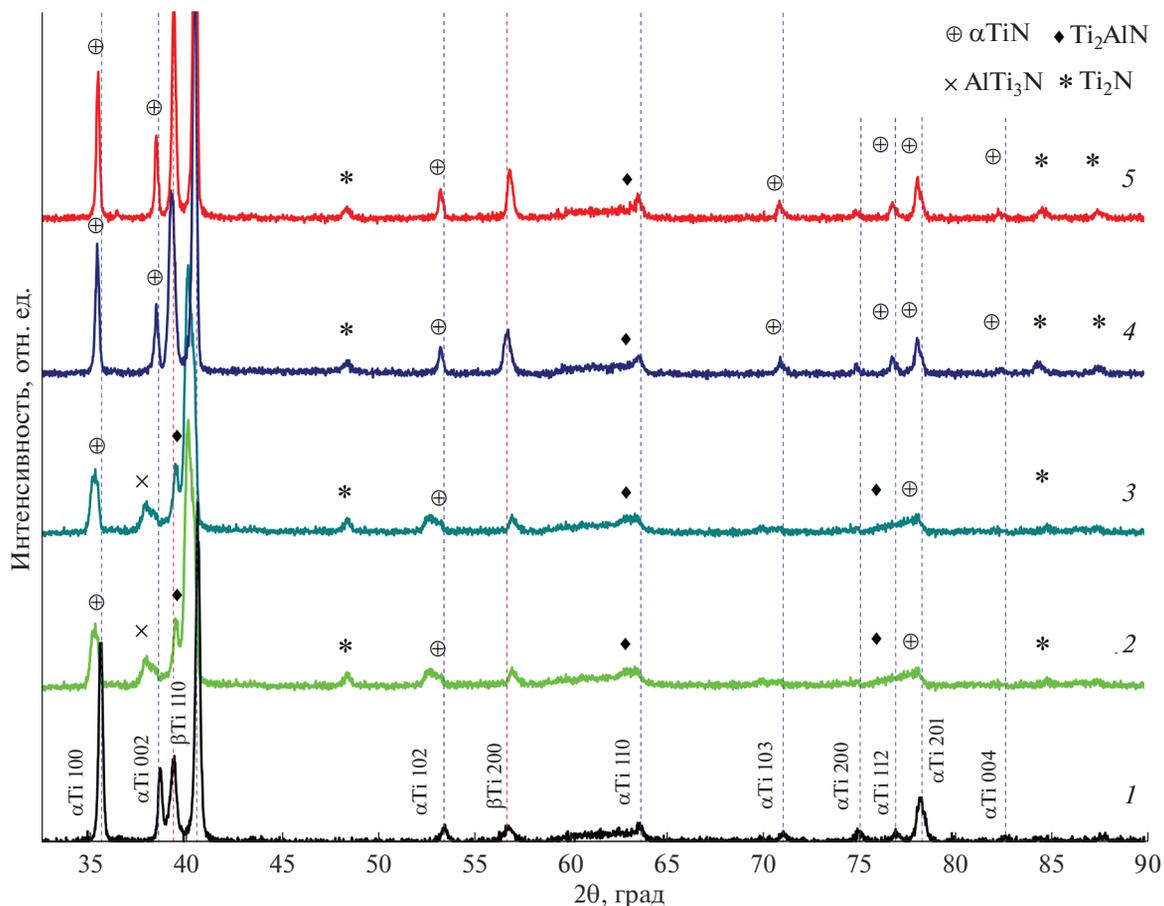


Рис. 4. Дифрактограммы исходного образца (1) и образцов после обработки в различных режимах: при 500°C в течение 30 мин (2); 500°C, 60 мин (3); 550°C, 30 мин (4); 550°C, 60 мин (5).

пиков Ti_2N увеличивается, а нитридов интерметаллидов уменьшается. Данные результаты коррелируют с измерениями микротвердости. Так, при 500°C при одной толщине нитридообразующего покрытия поверхностная твердость была выше за счет наличия нитридов интерметаллидов.

Анализ микроструктуры (рис. 5) образцов при различной толщине нитридообразующего покрытия показал, что четкая граница раздела покрытие—подложка не визуализируется. Микроструктуры поверхностного слоя и объемного материала не различаются, рост зерна и выпадение дисперсных частиц по границам зерен не наблюдаются, что характерно для низкотемпературного азотирования титановых сплавов.

Дальнейшее исследование поверхности образца, подвергнутого комплексной обработке, проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (табл. 2). Наряду с обычными элементами (Ti, Al, Zr, Mo) в обычном количестве на глубине до 5 мкм от поверхности был обнаружен градиент содержания Al от 11 до 6.7%. Градиент концентрации алюминия присут-

ствовал на поверхности всех образцов после комплексной обработки и зависел только от глубины. Следует отметить, что технические возможности использованного прибора не позволяли детектировать азот, углерод и кислород. В легированном слое Al может присутствовать в твердом растворе, находиться в свободном состоянии, быть составной частью частиц других фаз (интерметаллических соединений с титаном и их нитридов), которые были обнаружены при рентгенофазовом анализе. В виду того, что обработка происходила при предплавильных для Al температурах (500–550°C), можно ожидать, что Al будет присутствовать на дефектах решетки (дислокациях), а также на внутрифазных и межфазных границах. Для детального исследования механизмов образования нитридных, интерметаллидных фаз, МАХ-фаз и микронапряжений в поверхностном слое в процессе комплексной ионно-плазменной обработки в дальнейшем планируется провести исследование с помощью синхротронного излучения в рамках совместного проекта с ИСЭ СО РАН, г. Томск.

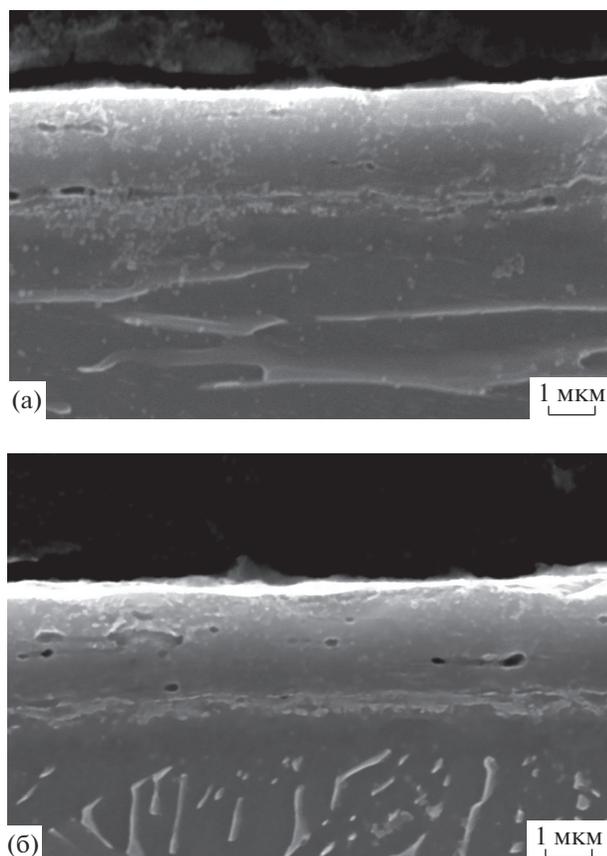


Рис. 5. Микроструктура образцов после комплексной обработки при 500°C в течение: а – 30; б – 60 мин.

Таблица 2. Изменение химического состава по глубине модифицированного слоя (мас. %)

Спектр	N	Al	Ti	Zr	Mo	Итого
TiAl 30 мин						
2(1)	0.00	9.31	84.19	3.03	3.46	100.00
2(2)	0.00	8.66	84.76	2.89	3.68	100.00
2(3)	0.00	8.06	85.71	3.06	3.18	100.00
2(4)	0.00	7.64	85.46	3.56	3.34	100.00
2(5)	0.00	7.55	86.87	2.99	2.59	100.00
2(6)	0.00	7.14	86.41	3.29	3.16	100.00
2(7)	0.00	6.94	88.09	2.67	2.30	100.00
2(8)	0.00	6.93	85.79	3.77	3.51	100.00
2(9)	0.00	6.45	87.42	2.87	3.26	100.00
2(10)	0.00	6.74	87.15	2.81	3.31	100.00
TiAl 60 мин						
2(1)	0.00	9.48	85.35	2.93	2.24	100.00
2(2)	0.00	7.95	86.02	3.35	2.68	100.00
2(3)	0.00	7.08	87.49	2.96	2.47	100.00
2(4)	0.00	6.66	86.75	3.34	3.25	100.00
2(5)	0.00	6.78	87.50	2.96	2.76	100.00
2(6)	0.00	6.76	87.18	3.32	2.74	100.00
2(7)	0.00	6.42	88.21	2.74	2.63	100.00
2(8)	0.00	6.29	88.12	3.05	2.54	100.00
2(9)	0.00	6.21	87.20	2.85	3.74	100.00

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате нанесения покрытия титана–алюминия и последующего азотирования на поверхности формируются нитридные фазы титана и интерметаллидов системы титан–алюминий. Увеличение длительности напыления нитридообразующего покрытия приводит к снижению глубины азотированного слоя и поверхностной микротвердости. Низкотемпературная ионно-плазменная обработка в сильноточном разряде не увеличивает значительно шероховатость поверхности, что позволяет использовать данную обработку как предварительную для повышения адгезионной прочности и трещиностойкости защитного покрытия и в качестве финишной операции.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-1348) с использованием оборудования ЦКП “Нанотех” ФГБОУ ВО УГАТУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гудимова Е.Ю. Структурно-фазовые состояния, формируемые путем импульсного электронно-пучкового легирования танталом поверхностных слоев никелида титана, и физико-механические свойства слоевых композитов (TiNi–Ta)/TiNi: Дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Томск: ИФПМ СО РАН, 2015. 225 с.
- Прокорец А.Д., Бажжи П.М., Константинов А.С., Чижико А.П., Столин П.А. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 9. С. 986. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2109013X>
- Konovalov S.V., Ivanov Y.F., Zagulyaev D.V., Yakupov D.F., Ustinov A.M., Kosinov D.A. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. № 1. P. 183. <https://doi.org/10.1134/S1027451021010262>
- Ivanov Y.F., Gromov V.E., Konovalov S.V., Zagulyaev D.V., Petrikova E.A., Semin A.P. // Успехи физики металлов. 2018. Т. 19. № 2. С. 195. <https://doi.org/10.15407/ufm.19.02.195>
- Aliofkhaezraei M., Macdonald D.D., Matykina E., Parfenov E.V., Egorkin V.S., Curran J.A., Troughton S.C., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Lampke T., Simchen F., Nabavi H.F. // Appl. Surf. Sci. Adv. 2021. V. 5. P. 100121. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100121>
- Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей. М.: Техносфера, 2012. 464 с.
- Budilov V.V., Ramazanov K.N., Zolotov I.V., Khusainov Y.G., Vardanyan E.L. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 830. № 1. P. 012094. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/830/1/012094>
- Agzamov R.D., Tagirov A.F., Nikolaev A.A., Ramazanov K.N. // J. Phys.: Conf Ser. 2019. V. 1393. № 1. P. 012066. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1393/1/012066>

9. Vardanyan E.L., Ramazanov K.N., Nagimov R.S., Nazarov A.Y. // Surf. Coat. Technol. 2020. V. 389. P. 125657.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125657>
10. Devyatkov V.N., Ivanov Y.F., Krysin O.V., Koval N.N., Petrikova E.A., Shugurov V.V. // Vacuum. 2017. V. 143. P. 464.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.04.016>
11. Krysin O.V., Koval N.N., Kovalsky S.S., Shugurov V.V., Lopatin I.V., Prokopenko N.A., Petrikova E.A. // Vacuum. 2021. V. 187. P. 110123.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110123>
12. Koval N.N., Ivanov Y.F. // Russ. Phys. J. 2019. V. 62. № 7. P. 1161.
<https://doi.org/10.1007/s11182-019-01831-8>
13. Grigoriev S.N., Volosova M.A., Migranov M.S., Minin I.V., Shekhtman S.R., Suhova N.A., Gurin V.D. Pivkin P.M. // Proc. SPIE. 2021. V. 11867. P. 31.
<https://doi.org/10.1117/12.2602166>
14. Kuznetsova T., Lapitskaya V., Khabarava A., Chizhik S., Warcholinski B., Gilewicz A. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 522. P. 146508.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146508>
15. Vereschaka A., Tabakov V., Grigoriev S., Sitnikov N., Milovich F., Andreev N., Bublikov J. // Wear. 2019. V. 438. P. 203069.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.203069>
16. Калининко А.И., Перепелкин С.С., Стрельницкий В.Е. // Вестн. рос. ун-тов. Математика. 2016. Т. 21. № 3. С. 1038.
17. Vardanyan E., Ramazanov K., Yagafarov I., Budilov V., Agzatov R. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 830. № 1. P. 012113.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/830/1/012113>
18. Budilov V., Vardanyan E., Ramazanov K. // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 652. № 1. P. 012053.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/652/1/012053>
19. Ratajski U., Motylenko M., Ershova A., Šima M., Jílek M., Rafaja D. // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 344. P. 322.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.031>
20. Emlin D.R., Plotnikov S.A., Gavrilov N.V., Trachtenberg I.S., Khatmullin I.G. // Изв. вузов. Физика. 2012. Т. 55. № 12-2. С. 66.
21. Antonov M., Afshari H., Baronins J., Adoberg E., Raadik T., Hussainova I. // Tribology Int. 2018. V. 118. P. 500.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.05.035>
22. Krella A. // Coatings. 2020. V. 10. № 10. P. 921.
<https://doi.org/10.3390/coatings10100921>
23. Tillmann W., Fehr A., Stangier D., Dildrop M. // Results Phys. 2019. V. 12. P. 2206.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.02.048>
24. Zhang H., Li Z., He W., Ma C., Liao B., Li Y. // J. Alloys Compd. 2019. V. 809. P. 151816.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151816>
25. Колубаев А.В., Белый А.В., Буяновский И.А., Колубаев Е.А., Кукареко В.А., Сизова О.В., Хрущов М.М. // Изв. вузов. 2019. Т. 62. № 8. С. 52.
26. Белов Д.С., Сергеев В.С., Блинков И.В., Смирнов Н.И., Черногор А.В. // Трение и износ. 2021. Т. 42. № 2. С. 136.
27. Вережачка А.А., Табаков В.П. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2021. Т. 17. № 7. С. 332.
28. Погребняк А.Д., Кравченко Я.О., Бондар О.В., Жолыбеков Б., Купчишин А.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 2. С. 152.
29. Huang X., Etsion I., Shao T. // Wear. 2015. V. 338. P. 54.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.05.016>
30. Łepicka M., Grądzka-Dahlke M., Pieniak D., Pasierbiewicz K., Niewczas A. // Wear. 2017. V. 382. P. 62.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.04.017>
31. Ваданян Э.Л. Композиционные покрытия на основе интерметаллидов системы Ti–Al и технологии их нанесения из плазмы вакуумно-дугового разряда: Дис. ... канд. тех. наук: 05.16.06. М.: МАТИ, 2015.
32. Ковальский С.С., Денисов В.В., Коваль Н.Н., Лопатин И.В. // Изв. вузов. Физика. 2015. Т. 58. № 9-2. С. 166.
33. Denisov V.V., Denisova Y.A., Vardanyan E.L., Ostroverkhov E.V., Leonov A.A., Savchuk M.V. // Russ. Phys. J. 2021. V. 64. № 1. P. 145.
<https://doi.org/10.1007/s11182-021-02310-9>

Low-Temperature Complex Surface Modification of Titanium Alloys

A. A. Nikolaev^{1, *}, A. Yu. Nazarov¹, E. L. Vardanyan¹, R. Sh. Nagimov¹, V. V. Denisov²

¹Ufa State Aviation Technical University, Ufa, Republic of Bashkortostan, 450008 Russia

²Institute of High Current Electronics RAS, Siberian Branch, Tomsk, 634055 Russia

*e-mail: Nikolaev.aa@ugatu.su

The results of a study of changes in microhardness and chemical composition in the surface layers of two-phase titanium alloys after complex modification in high-density plasma are presented. Complex modification of the surface in a single vacuum cycle includes the following operations: ionic surface cleaning and heating of the sample in argon plasma, deposition of nitride-forming elements on the surface, and low-temperature (no more than 550°C) nitriding in high-density plasma. The phase and elemental composition, surface layer microhardness and roughness were investigated to determine the effect of complex modification modes on surface layer characteristics. The complex modification of the surface resulted in a significant, up to two times, increase in the microhardness of the modified layer. The change in microhardness is associated with the formation of an interstitial solid solution, as well as titanium nitrides containing dispersed particles of nitrides of titanium and aluminum intermetallic compounds.

Keywords: functionally graded coatings, titanium alloy, cathode-arc deposition, diffusion, doping.