

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

УДК 621.785.5

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-1-25-34>

Поступила в редакцию 05.09.2018

Received 05.09.2018

И. Л. Поболь¹, И. Г. Олешук¹, А. Н. Дробов¹, Сун Фун², Ван Лин²¹*Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*²*Пекинский институт авиационных материалов, Пекин, Китай*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ УПРОЧНЕННЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ

Аннотация. Для повышения износостойкости, усталостной прочности и коррозионной стойкости изделий авиационной техники, машиностроения и медицины из титана и его сплавов в мировой практике применяют различные методы. Наибольший эффект обеспечивает ионно-плазменное азотирование, которое позволяет получать упрочненные слои с твердостью $HV_{0,01}$ 650–1100 толщиной 0,07–0,20 мм за 3–6 ч в зависимости от марки титанового сплава.

Технологическими факторами, влияющими на эффективность ионно-плазменного азотирования материалов, являются температура процесса, продолжительность насыщения, давление, состав и расход рабочей газовой смеси. Исследовано влияние указанных технологических параметров на микроструктуру, микротвердость и глубину упрочненных слоев. Показано, что, изменяя состав, объем 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. Изучены триботехнические характеристики титановых сплавов в исходном состоянии и после ионно-плазменного азотирования в условиях трения без смазочного материала. Если для сплавов в состоянии поставки в процессе испытаний имеет место монотонное снижение коэффициента трения с 0,35–0,40 до 0,25, то после азотирования сплавов VT1-0 и VT6 коэффициент трения монотонно повышается от значения 0,14 и достигает величины 0,30 при удалении контртелом упрочненного слоя.

Исследования коррозионной стойкости титана VT1-0, проведенные в 10%-ном растворе серной кислоты, показали, что после ионно-плазменного азотирования при температуре 830 °С в течение 6 ч коррозионная стойкость повышается, о чем свидетельствует положительный потенциал поляризации образца.

Ключевые слова: ионно-плазменное азотирование, титановые сплавы, микроструктура, микротвердость, коррозионная стойкость, коэффициент трения

Для цитирования: Исследование формирования упрочненных слоев на титановых сплавах методом ионно-плазменного азотирования / И. Л. Поболь [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2019. – Т. 64, № 1. – С. 25–34. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-1-25-34>

I. L. Pobol¹, I. G. Oleshuk¹, A. N. Drobov¹, Sun Feng², Wang Lin²¹*Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*²*AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing, China*

INVESTIGATION OF FORMATION OF HARDENED LAYER ON TITANIUM ALLOYS BY THE METHOD OF ION-PLASMA NITRIDING

Abstract. Various methods are applied in the world practice to increase wear resistance, fatigue strength and corrosion resistance of aviation equipment, machinery and medicine parts made of titanium and its alloys. Ion-plasma nitriding provides the ultimate effect making it possible to obtain hardened layers with hardness of $HV_{0,01}$ 650–1000 with a thickness of 0.07–0.20 mm for 3–6 hours, depending on the grade of the titanium alloy.

Technological factors effecting on the efficiency of ion-plasma nitriding of materials are the process temperature, duration of saturation, pressure, composition and flow rate of the working gas mixture. The effect of these technological parameters on the microstructure, microhardness and depth of hardened layers is investigated in the work. It is shown that hardness and depth of the nitrided layer can be controlled by changing the composition, volume and periodicity of the gaseous medium (nitrogen and argon) supply at the stages of heating and holding time of the samples from titanium and its alloys under ion-plasma nitriding. The tribological characteristics of titanium alloys as-received and the same ones subjected to ion-plasma nitriding under friction conditions without a lubricant were studied. For VT1-0 and VT6 alloys in the as-received state during the tests there is a monotonous decrease of the friction coefficient from 0.35–0.40 to 0.25, after nitriding the friction coefficient monotonically increases from 0.14 up to 0.30 when removing the hardened layer.

Studies of corrosion resistance of titanium VT1-0, carried out in a 10 % solution of sulfuric acid, showed that after ion-plasma nitriding at a temperature of 830 °C for 6 hours, the corrosion resistance increases, as the positive polarization potential of the sample shows.

Keywords: ion-plasma nitriding, titanium alloys, microstructure, microhardness, corrosion resistance, coefficient of friction

For citation: Pobel I. L., Oleshuk I. G., Drobov A. N., Sun Feng, Wang Lin. Investigation of formation of hardened layer on titanium alloys by the method of ion-plasma nitriding. *Vestsi Natsyyanal' nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2019, vol. 64, no. 1, pp. 25–34 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-1-25-34>

Введение. Среди материалов современной техники важное место занимают титановые сплавы благодаря уникальному сочетанию физических, химических, механических и технологических свойств, таких как высокая температура плавления, малая плотность, высокие удельная прочность и коррозионная стойкость, низкий модуль упругости, малый коэффициент 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.

Малый удельный вес и высокая прочность (особенно при повышенных температурах) титана и его сплавов делают их весьма ценными авиационными материалами. Титан обладает явным преимуществом в отношении прочности при температуре до 430 °С, а повышенные температуры такого порядка возникают при больших скоростях вследствие аэродинамического нагрева. Преимущество замены стали титаном в авиации заключается в снижении массы летательных аппаратов и их частей без потери прочности. Общее снижение массы с повышением показателей при повышенных температурах позволяет увеличить полезную нагрузку, дальность действия и маневренность самолетов. Этим объясняются усилия, направленные на расширение применения титана в самолетостроении при производстве двигателей, постройке фюзеляжей, изготовлении обшивки и крепежных деталей.

Чистый титан марки ВТ1-0 и его сплавы, прежде всего ВТ6, ВТ6С, являются наилучшими металлургическими материалами, биологически совместимыми с тканями человека, поэтому они широко применяются в медицине для изготовления имплантатов (протезов суставов, стоматологических коронок и мостов, пластин и т. д.), а также хирургического инструмента (скальпелей, пинцетов), медицинской аппаратуры (центрифуг сепарации крови и др.). Титан и его сплавы обладают высокой усталостной прочностью при знакопеременных нагрузках, что очень важно при изготовлении внутрикостных фиксаторов, наружных и внутренних протезов, которые постоянно подвергаются таким нагрузкам.

При этом титан имеет высокую химическую активность и повышенную вязкость при работе в парах трения с другими металлами, высокий коэффициент трения, особенно в паре с титановыми сплавами. 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 поверхностного упрочнения – анодирование, оксидирование, PVD-покрытия, напыление функциональных покрытий и др. [1–4].

Наибольший эффект в плане повышения износостойкости и антикоррозионных свойств обеспечивает азотирование [5–12]. Исследования по азотированию титана и его сплавов проводятся в России (Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Уфимский государственный авиационный технический университет), Украине (Физико-механический институт имени Г. В. Карпенко НАН Украины, г. Львов), в Китае (Пекинский институт авиационных материалов), в США, Германии, Японии, Франции и др. [13–15].

Существенным недостатком процесса газового азотирования титановых сплавов является большая длительность обработки – до нескольких десятков часов. Поэтому наиболее перспективным методом является ионно-плазменное азотирование (ИПА), которое позволяет наряду с большой скоростью насыщения получать контролируемую структуру поверхностного слоя при сохранении механических свойств основы материала с учетом условий эксплуатации изделий. Согласно имеющимся литературным данным и собственным исследованиям авторов, ИПА обеспечивает получение упрочненных слоев толщиной 0,07–0,20 мм за 3–6 ч в зависимости от марки титанового сплава [13, 16–20].

Целью настоящей работы является исследование формирования упрочненных слоев на титановых сплавах методом ИПА, выбор оптимальных технологических параметров процесса азотирования, изучение микроструктуры, триботехнических и коррозионных свойств модифицированных слоев.

Особенности процесса азотирования. Применение ИПА позволяет добиться ряда преимуществ по сравнению с традиционными методами, среди которых: получение диффузионных слоев заданного состава и строения, большая скорость насыщения, высокий класс чистоты поверхности, возможность азотирования пассивирующихся материалов без дополнительной депассивирующей обработки, значительное сокращение времени обработки, большая экономичность и энергоэффективность процесса, экологичность [13, 16].

Технологическими факторами, влияющими на эффективность ИПА материалов, являются температура процесса, продолжительность насыщения, давление, состав и расход рабочей газовой смеси.

По температуре проведения все процессы азотирования можно условно разделить на низкотемпературные (температура процесса близка к температуре рекристаллизации – 450–600 °С) и высокотемпературные (температура процесса близка к температуре α - β -перехода – 750–1000 °С).

ИПА титановых сплавов обычно проводят при температуре 800–950 °С в среде азота или газовой смеси азота с аргоном. Чем выше температура процесса ИПА, тем больше толщина азотированного слоя. Однако при температуре выше 900 °С вследствие роста структурных составляющих механические и технологические свойства титановых сплавов ухудшаются [13].

Известно, что, как и при других методах азотирования, при ионном азотировании титановых сплавов на их поверхности формируется нитридная пленка, отрицательно влияющая на эффективность процесса, так как скорость диффузии азота в нитриде титана во много раз меньше, чем в α - и β -фазах.

Поэтому нахождение эффективного способа предотвращения формирования нитридной пленки в течение процесса даст возможность получить расширенные технологические возможности, которые позволят более полно контролировать распределение свойств в поверхностных слоях титановых сплавов за счет управления параметрами технологического процесса.

Преимуществом ионного азотирования в плазме тлеющего разряда, по сравнению с широко применяемыми методами осаждения вакуумно-плазменных покрытий, является отсутствие проблемы адгезии покрытия с основой. ИПА позволяет, наряду с более высокой скоростью насыщения, получать целенаправленно контролируемую структуру поверхностного слоя материала в отличие от традиционного газового азотирования.

Материалы, оборудование и методики исследования. ИПА подвергали титановые сплавы с различной исходной структурой: α -сплавы ВТ1-0, ВТ5-1; псевдо- α -сплав ОТ4-1, а также (α + β)-сплав ВТ6.

Исследования по получению азотированных слоев проводили на оборудовании, разработанном и изготовленном в Физико-техническом институте Национальной академии наук Беларуси, в широком интервале температур (от 600 до 900 °С), времени выдержки от 3 до 10 ч в среде азота и аргона (соотношение долей газов изменялось). Давление в рабочей камере составляло 100–160 Па. ИПА подвергали титановые сплавы в отоженном состоянии. Для очистки поверхности от окислов и загрязнений нагрев образцов до температуры выдержки осуществляли в среде аргона.

Для выполнения металлографических и микродюрOMETрических исследований из контрольных образцов вырезали заготовки для подготовки поперечных шлифов. Микрошлифы изучаемых образцов готовили на оборудовании METCON. Использовали отрезной станок Micracut 151, электрогидравлический пресс ECOPRESS 100 для горячей запрессовки образцов и автоматическую шлифовально-полировальную станцию DIGIPREP 251. Образцы шлифовали наждачной бумагой № 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 40%-ном водном растворе смеси HF и HNO₃ в равных долях. Исследования микроструктуры образцов выполняли с помощью оптического микроскопа МИ-1 с CCD камерой.

Микротвердость сплавов в исходном состоянии измеряли на микротвердомере ПМТ-3 с нагрузкой на индентор 50 г. Параметры азотированного слоя (глубину, распределение микротвердости по глубине) определяли с использованием цифрового микротвердомера AFFRI-MVDM8 (нагрузка на индентор 10 г).

Испытания на износостойкость проводили на трибометре JLTB-02 (фирма J&L Tech Co.). В качестве контртела использовали керамический шарик диаметром 5 мм, нагрузка составляла 3 Н, общий путь трения – 4000 м. Линейная скорость перемещения образца относительно контртела равнялась 120 мм/с.

Испытания коррозионной стойкости образцов из титановых сплавов проводили на понтециостате-гальваностате Multi Autolab M204. В качестве электролита использовали 10%-ный водный раствор H_2SO_4 . В качестве электрода сравнения выступал электрод Ag/AgCl. Вспомогательный электрод – платиновая пластина площадью 1 см².

Результаты исследований. Ионно-плазменная обработка позволяет оптимизировать полученные слои по структуре и фазовому составу путем варьирования технологическими факторами процесса. С ростом температуры процесса ИПА толщина диффузионного слоя увеличивается. Так, если в случае ИПА при температуре 600 °С в течение 6 ч толщина упрочненного слоя составила 10–20 мкм, то при повышении температуры до 830–900 °С толщина азотированного слоя достигла 130–160 мкм.

На рис. 1 показано распределение микротвердости в образце из титана VT1-0 после ИПА в течение 5 ч при температурах 850 °С (кривая 1) и 900 °С (кривая 2) в среде технического аргона, содержащего 0,01 % примеси азота. Ранее проведенные исследования [17] показали, что этого количества азота достаточно для формирования на поверхности образца нитрида титана (Ti_2N) и, как результат, поверхностного упрочнения VT1-0.

В случае проведения процесса ионно-плазменной обработки при температуре 850 °С микротвердость у поверхности составила $HV_{0,01}$ 900, толщина упрочненного слоя – около 130 мкм. При повышении температуры проведения процесса до 900 °С толщина упрочненного слоя возрастает до 160 мкм, а максимальная микротвердость у поверхности – до $HV_{0,01}$ 1000.

Температурная зависимость толщины диффузионного слоя подчиняется экспоненциальному закону аналогично температурной зависимости коэффициента диффузии.

Исследование микроструктуры образцов из титана VT1-0 после ИПА при температуре 900 °С выявило значительный рост зерна (рис. 2, *b*), что не является благоприятным с точки зрения сохранения физико-механических свойств материала. Поэтому ИПА титана VT1-0 рекомендуется проводить при температуре не более 850–860 °С.

В то же время изучение микроструктуры сплава VT5-1 после ИПА в течение 5 ч при температуре 800 и 900 °С показало, что для легированных титановых сплавов с повышением температуры процесса ионно-плазменной обработки не наблюдается значительного роста зерна, а толщина упрочненной зоны возрастает.

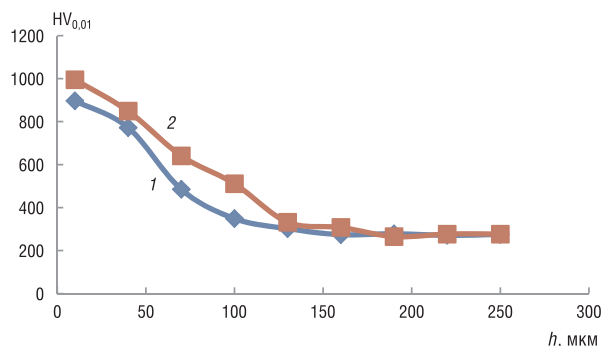


Рис. 1. Распределение микротвердости в образце из титана VT1-0 после ИПА в течение 5 ч при температурах 850 °С (кривая 1) и 900 °С (кривая 2) в среде аргона

Fig. 1. Microhardness distribution in the sample of titanium VT1-0 after IPN for 5 hours at 850 °С (curve 1) and 900 °С (curve 2) in argon

Проведено исследование влияния времени выдержки при температуре ИПА на глубину упрочненного слоя. На рис. 3 показана зависимость глубины упрочненного слоя от времени ИПА при температуре процесса 850 °С для образцов из титана VT1-0. С увеличением времени процесса ИПА с 1 до 5 ч толщина упрочненного слоя возрастает с 50 до 130 мкм, а снижение микротвердости от поверхности в глубину образца носит более плавный характер.

Кроме технологических параметров процесса, существенное влияние на диффузию азота в титане оказывают легирующие элементы. На рис. 4 представлено распределение микротвердости в образцах из титановых сплавов VT1-0 (кривая 1) и VT6 (кривая 2) после

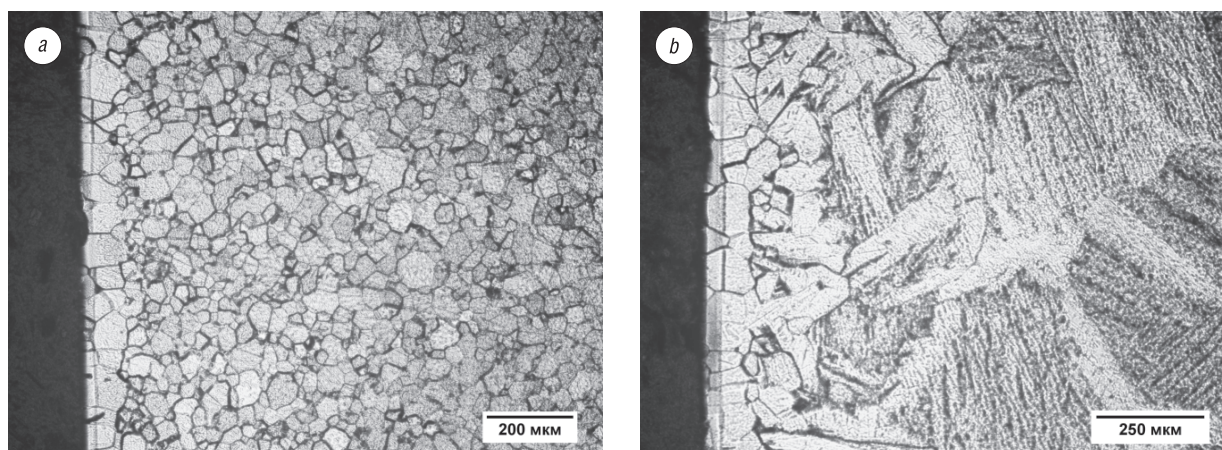


Рис. 2. Микроструктура титана VT1-0 после ИПА в течение 5 ч при температурах 850 °С (а) и 900 °С (б)
Fig. 2. The microstructure of titanium VT1-0 after IPN for 5 hours at 850 °C (a) and 900 °C (b)

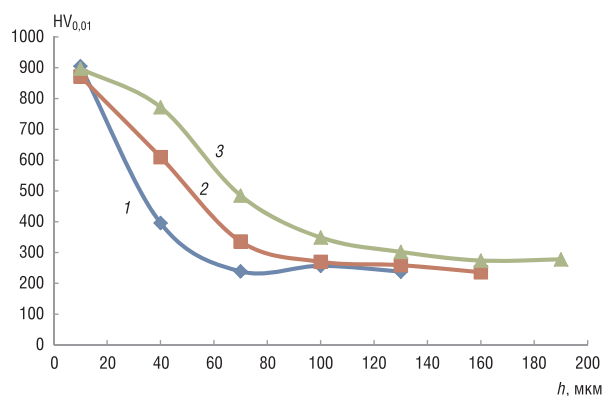


Рис. 3. Распределение микротвердости в образцах из титана VT1-0 после ИПА при температуре 850 °С в среде аргона с различным временем выдержки: кривая 1 – 1 ч; кривая 2 – 3 ч; кривая 3 – 5 ч

Fig. 3. Microhardness distribution in samples of titanium VT1-0 after IPN at 850 °C in argon medium with different holding time: curve 1 – 1 hour; curve 2 – 3 hours; curve 3 – 5 hours

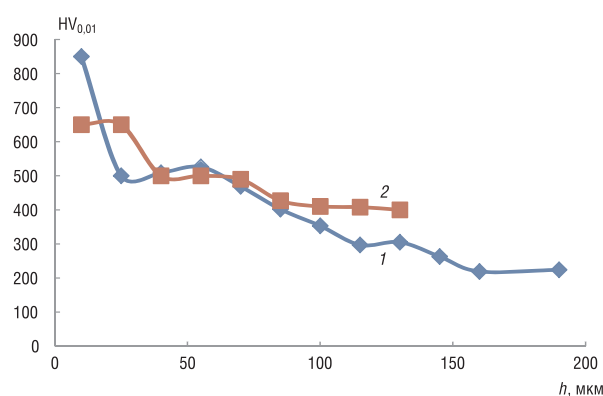


Рис. 4. Распределение микротвердости в образцах из титановых сплавов VT1-0 (кривая 1) и VT6 (кривая 2) после ИПА при температуре 830 °С в течение 6 ч в среде 50 % азота и 50 % аргона

Fig. 4. Microhardness distribution in samples of titanium alloys VT 1-0 (curve 1) and VT 6 (curve 2) after IPN at 830 °C for 6 hours in a medium of 50 % nitrogen and 50 % argon

ИПА при температуре 830 °С в течение 6 ч в среде 50 % азота и 50 % аргона. Видно, что сплав VT6, который содержит до 13,5 % легирующих элементов, подвергается упрочнению в меньшей степени. Максимальная микротвердость у поверхности составила HV_{0,01} 650, а глубина упрочненного слоя – около 80 мкм, в то время как для VT1-0 глубина упрочненного слоя достигала 150 мкм, а микротвердость – HV_{0,01} 850.

Для занимающего промежуточное значение по содержанию легирующих элементов псевдо-α-сплава OT4-1 микротвердость у поверхности образца составила HV_{0,01} 760, а глубина азотированного слоя достигла 100 мкм.

Значительное влияние на параметры упрочненного слоя оказывает состав газовой среды. Основную часть экспериментов проводили по режиму, в котором стадию разогрева образцов выполняли в техническом аргоне, а стадию выдержки – в газовой смеси азота и аргона с постоянным соотношением компонентов. В ряде 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.

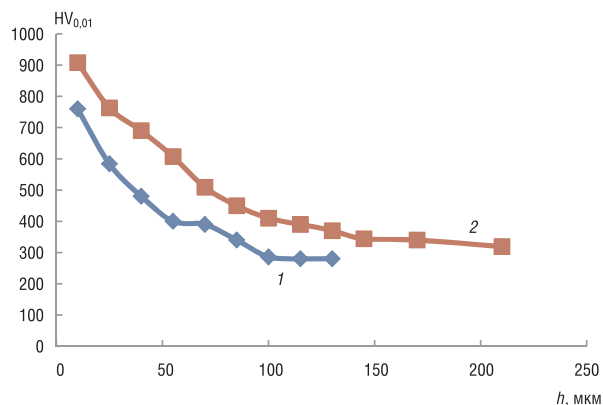


Рис. 5. Распределение микротвердости в образцах из титанового сплава OT4-1 после ИПА при температуре 830 °С в течение 6 ч с различным составом газовой среды: 1 – с постоянным составом газовой среды (50 % азота и 50 % аргона), 2 – с изменяемым соотношением газов при разогреве и выдержке

Fig. 5. Microhardness distribution in samples of titanium alloy OT4-1 after IPN at 830 °C for 6 hours with different composition of gaseous: 1 – with a constant composition of the gaseous (50 % nitrogen and 50 % argon), 2 – with a variable ratio of gases when warming up and exposure

130–150 мкм. Распределение микротвердости по глубине образцов носит плавный характер. Исследования фазового состава образца показали, что на поверхности преобладает твердый раствор титана, а также содержатся нитриды Ti_2N и незначительное количество TiN .

Проведены исследования триботехнических характеристик образцов из VT1-0 и VT6 после ИПА при температуре 830 °С в течение 8 ч. Для достижения максимальной глубины упрочненного слоя и твердости материала обработка образцов выполнялась в среде аргона, содержащего 0,01 % азота.

Было установлено, что коэффициент трения сплава VT1-0 в состоянии поставки на протяжении испытания уменьшается с 0,35 (в среднем) в период приработки до 0,25 в установившемся режиме трения (через 2500 м пути трения).

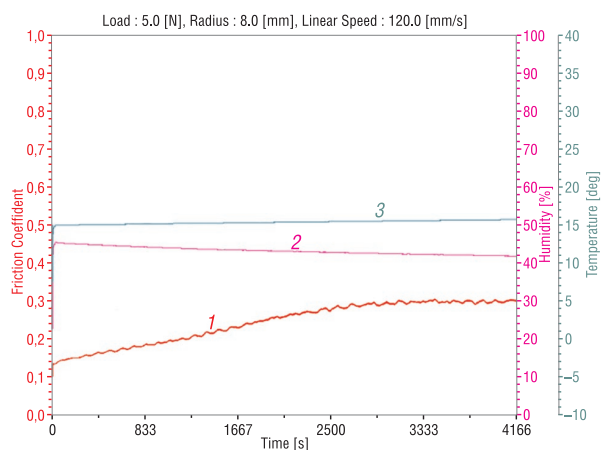


Рис. 6. График зависимости коэффициента трения (кривая 1) от пути трения сплава VT1-0 после ИПА при 830 °С в течение 8 ч при значениях влажности (кривая 2) и температуры (кривая 3) окружающей среды

Fig. 6. Plot of friction coefficient (curve 1) versus friction path of VT1-0 alloy after IPN at 830 °C for 8 hours at humidity (curve 2) and ambient temperature (curve 3)

Для титана VT1-0 и сплавов VT6 и OT4-1 было достигнуто увеличение глубины упрочненного слоя на 50–60 мкм при температуре азотирования 830 °С и времени выдержки 6 ч благодаря регулированию подачи газов. Зависимость параметров упрочненного слоя (толщина и распределение микротвердости по глубине) для титанового сплава OT4-1 от состава газовой среды в процессе ИПА показана на рис. 5. Так, при постоянной подаче газов микротвердость у поверхности образца составила $HV_{0,01}$ 760, а при переходе к основе – $HV_{0,01}$ 280 (кривая 1). Глубина азотированного слоя на исследуемом образце достигла 85–100 мкм.

В случае ИПА образца из сплава OT4-1 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. 5, кривая 2). Глубина азотированного слоя также увеличилась до

130–150 мкм. Распределение микротвердости по глубине образцов носит плавный характер. Исследования фазового состава образца показали, что на поверхности преобладает твердый раствор титана, а также содержатся нитриды Ti_2N и незначительное количество TiN . Проведены исследования триботехнических характеристик образцов из VT1-0 и VT6 после ИПА при температуре 830 °С в течение 8 ч. Для достижения максимальной глубины упрочненного слоя и твердости материала обработка образцов выполнялась в среде аргона, содержащего 0,01 % азота. Было установлено, что коэффициент трения сплава VT1-0 в состоянии поставки на протяжении испытания уменьшается с 0,35 (в среднем) в период приработки до 0,25 в установившемся режиме трения (через 2500 м пути трения). Для исходного сплава VT6 наблюдается монотонное снижение коэффициента трения с 0,40 до 0,25 на пути трения 4000 м.

На рис. 6 представлена зависимость коэффициента трения от пути трения образца из VT1-0 после ИПА при 830 °С в течение 8 ч. Видно, что коэффициент трения возрастает от 0,14 до 0,30 в период приработки (первые 2500 м пути трения), а затем остается неизменным на остальном пути (4200 м). У сплава VT6 после ИПА наблюдается плавное увеличение коэффициента трения от 0,2 до 0,3 на стадии приработки (первые 1600 м). Затем коэффициент трения азотированного сплава VT6 существенно не изменяется и составляет примерно 0,3 на пути трения 4200 м. Оба сплава (VT1-0 и VT6) демонстрируют схожее триботехническое поведение. На начальном этапе испытаний коэффициент трения растет, что

соответствует периоду приработки. Затем коэффициент трения немного снижается и остается стабильным достаточно длительный период времени (установившийся режим трения). После того как слой нитридов полностью истирается, коэффициент трения начинает резко возрастать, что связано с попаданием твердых продуктов износа (частиц нитрида титана) в зону трения. Аналогичное поведение во время трибологических испытаний демонстрируют и другие титановые сплавы, подвергшиеся азотированию.

Проведены исследования коррозионной стойкости в 10%-ном растворе H_2SO_4 образцов из титанового сплава VT1-0 в исходном состоянии и после ИПА при температуре $830\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч в среде азота и аргона.

На рис. 7 приведены графики линейной поляризации образцов из титана VT1-0. После ионного азотирования материал имеет положительный потенциал поляризации, что свидетельствует о его более высокой коррозионной стойкости по сравнению с материалом в состоянии поставки.

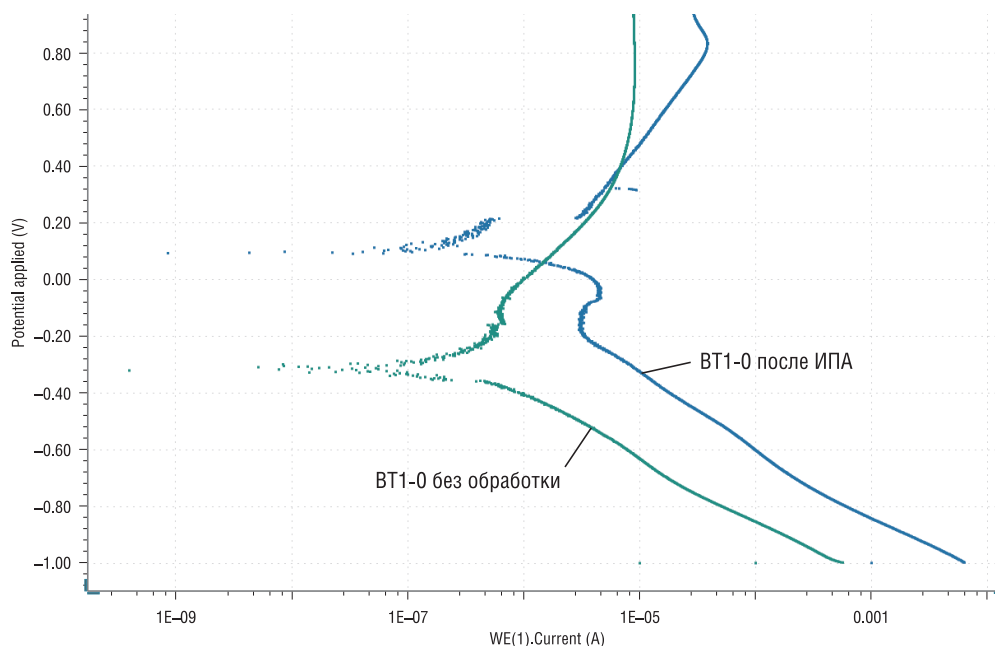


Рис. 7. Графики линейной поляризации сплава VT1-0

Fig. 7. Plot of linear polarization of VT1-0 alloy

Из графиков изменения потенциала разомкнутой цепи от времени (рис. 8) можно видеть, что у исходного титана в первый час испытания сохраняется стабильный потенциал – примерно $+0,180\text{ В}$ (пассивное состояние), затем происходит резкое падение потенциала в отрицательную область (активное состояние). Это связано с растворением оксидной пленки на поверхности образца. Азотированный образец демонстрирует принципиально иное поведение: в начальный период испытания потенциал остается низким, но со временем увеличивается по параболическому закону. Более низкий начальный потенциал по сравнению с необработанным образцом можно объяснить более тонкой оксидной пленкой. Постепенное нарастание потенциала связано с тем, что нитрид титана блокирует доступ кислорода к титану.

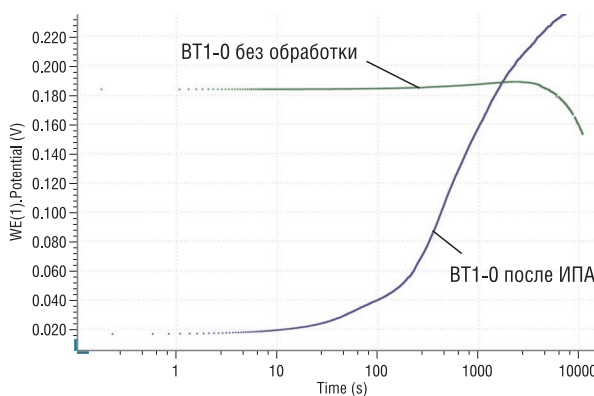


Рис. 8. График изменения потенциала разомкнутой цепи от логарифма времени титанового сплава VT1-0

Fig. 8. Plot of change of OCP from the logarithm of the time of the titanium alloy VT1-0

Выводы. С ростом температуры процесса ионно-плазменного азотирования толщина диффузионного слоя увеличивается. На титане VT1-0 в случае обработки при температуре 600 °С в течение 6 ч составила 10–20 мкм, при повышении температуры до 830–900 °С – 130–160 мкм.

С увеличением времени процесса ИПА титановых сплавов толщина упрочненных слоев возрастает, а снижение микротвердости от поверхности в глубину образцов носит более плавный характер.

Состав титанового сплава, в том числе содержание легирующих элементов, оказывают существенное влияние на диффузию азота в титане. При одинаковых режимах ИПА (температура 830 °С, время выдержки 6 ч) микротвердость у поверхности образца из VT1-0 составила $HV_{0,01}$ 850, а для сплава VT6 – $HV_{0,01}$ 650. Глубина азотированного слоя для VT1-0 достигла 150 мкм, а для VT6 – 80 мкм.

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

Изучение триботехнических характеристик титановых сплавов при испытании контртелом из керамики без смазочных материалов показало, что установившийся коэффициент трения для исходных образцов титана VT1-0 и сплава VT6 составил 0,25, после ИПА – около 0,3. Увеличение коэффициента трения может быть обусловлено попаданием твердых продуктов износа в зону трения.

Коррозионные испытания титана VT1-0, проведенные в 10%-ном растворе H_2SO_4 , позволяют сделать вывод, что после ИПА при температуре 830 °С в течение 6 ч коррозионная стойкость повышается, о чем свидетельствует положительный потенциал поляризации образца.

Проведенные исследования позволили определить оптимальные технологические параметры ионного азотирования изделий из титановых сплавов VT1-0, VT5-1, OT4-1, VT6 в плазме тлеющего разряда. Это дает возможность получать упрочненные слои на поверхности окончательно изготовленных деталей с заданными значениями твердости материала, глубины слоя, износо- и коррозионной стойкости.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (Т17КИГ-010) совместно с Пекинским институтом авиационных материалов (г. Пекин, КНР). Авторы выражают благодарность А. Предко за проведение исследований коррозионной стойкости.

Acknowledgements

This work was supported by a grant from the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (T17KIIG-010) in cooperation with the Beijing Institute of Aviation Materials (Beijing, China). The authors are grateful to A. Predko for carrying out the studies of corrosion resistance.

Список использованных источников

1. Наноструктурный титан для биомедицинских применений: новые разработки и перспективы коммерциализации / Р.З. Валиев [и др.] // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, № 9–10. – С. 80–89.
2. Процессы пластического структурообразования металлов / В.М. Сегал [и др.]. – Минск: Навука і тэхніка, 1994. – 232 с.
3. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов / Ю.Р. Колобов [и др.]. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.
4. Старикова, С.Л. Особенности применения титана для изготовления стоматологических имплантатов / С.Л. Старикова, В.В. Стариков // Вісник проблем біології і медицини. – 2014. – Вип. 2, т. 2 (108). – С. 160–163.
5. Константинов, В.М. Структурно-фазовое состояние поверхности титана после борирования в расплаве / В.М. Константинов, Г.В. Стасевич, А.Г. Ковальчук // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. науч. тр.: в 3 кн. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2015. – Кн. 1: Материаловедение. – С. 88–94.
6. Пресман, Ю.Н. Исследование процессов химико-термической обработки титановых сплавов в металлотермических смесях: автореф. дисс. ... канд. техн. наук / Ю.Н. Пресман. – Минск, 1974. – 24 с.
7. Rie, K.-T. Thermochemical surface treatment of titanium and titanium alloy Ti-6Al-4V by low energy nitrogen ion bombardment / K.-T. Rie, Th. Lampe // Mater. Sci. Eng. – 1985. – Vol. 69, iss. 2. – P. 473–481. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(85\)90349-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(85)90349-0)
8. Неровный, В.М. Азотирование поверхности титановых сплавов дуговой плазмой низкого давления / В.М. Неровный, В.В. Перемитько // Физика и химия обработки материалов. – 1995. – № 3. – С. 49–54.
9. Будилов, В.В. Ионное азотирование поверхности конструкционных сталей и сплавов в тлеющем разряде на основе эффекта полого катода / В.В. Будилов, Р.Д. Агзамов // Proc. of 6th Intern. Conf. on Modif. of Mater. with Particle Beams and Plasma Flow. Tomsk, Russia, September, 23–27, 2002. – Tomsk, 2002. – P. 428–431.

10. Влияние вакуумной ионно-плазменной обработки на коррозионные свойства титановых сплавов разных классов / А. А. Ильин [и др.] // Титан. – 2009. – № 1. – С. 26–29.
11. Смолякова, М. Ю. Влияние параметров процесса низкотемпературного азотирования на структуру и свойства титана VT1-0 / М. Ю. Смолякова, Д. С. Вершинин, Ю. Р. Колобов // X Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металлургов-молодых ученых, Екатеринбург, 7–11 дек. 2009 г. – Екатеринбург, 2009. – С. 401–403.
12. Пастух, И. М. Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде / И. М. Пастух. – Харьков: Изд-во Нац. науч. центра Харьк. физ.-техн. ин-та, 2006. – 364 с.
13. Ионная химико-термическая обработка сплавов / Б. Н. Арзамасов [и др.]. – М.: Изд-во МВТУ им. Баумана, 1999. – 400 с.
14. Азотирование технически чистого титана в тлеющем разряде с полым катодом / Ю. А. Ахмадеев [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31, вып. 13. – С. 24–30.
15. Повышение износостойкости сплава VT6 азотированием / И. Н. Погрелюк [и др.] // Материалы XIII Международной научно-технической конференции «АВИА-2017», 19–21 апр. 2017, г. Киев. – Киев, 2017. – С. 83–85.
16. Лукина, Е. А. Закономерности формирования структуры при ионно-вакуумном азотировании титановых сплавов: дисс. ... канд. техн. наук / Е. А. Лукина. – М., 2007. – 168 с.
17. Дробов, А. Н. Некоторые проблемы азотирования титановых сплавов медицинского и авиационного назначения / А. Н. Дробов // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: сб. науч. тр.: в 3 кн. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2016. – Кн. 2. – С. 98–104.
18. Вершинин, Д. С. Низкотемпературное азотирование титана в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления / Д. С. Вершинин, М. Ю. Смолякова // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 5. – С. 15–20.
19. Исследование трибологических свойств азотированного титанового сплава VT16 / Д. С. Вершинин [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76, № 12. – С. 45–49.
20. Biro, A. S. Trends of nitriding processes / A. S. Biro // Production Processes and Systems. – 2013. – Vol. 6, № 1. – P. 57–66.

References

1. Valiev R. Z., Semenova I. P., Latysh V. V., Scherbakov A. V., Yakushina E. B. Nanostructured titanium for biomedical applications: new development and commercialization prospects. *Rossiiskie nanotekhnologii = Nanotechnologies in Russia*, 2008, vol. 3, no. 9–10, pp. 593–601. <https://doi.org/10.1134/s1995078008090097>
2. Segal V. M., Reznikov V. I., Kopylov V. I., Pavlik D. A., Malyshev V. F. *Processes of Plastic Structuring of Metals*. Minsk, Navuka i tehnika Publ., 1994. 232 p. (in Russian).
3. Kolobov Yu. R., Valiev R. Z., Grabovetskaya G. P. *Grain-Boundary Diffusion and Properties of Nanostructured Materials*. Novosibirsk, Nauka Publ., 2001. 232 p. (in Russian).
4. Starikova S. L., Starikov V. V. Features of the use of titanium for the manufacture of dental implants. *Visnik problem biologii i meditsini = Bulletin of Problems Biology and Medicine*, 2014, iss. 2, vol. 2 (108), pp. 160–163 (in Russian).
5. Konstantinov V. M., Stasevich G. V., Kovalchuk A. G. Structural-phase state of the surface of titanium after boriding in the melt. *Sovremennye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov: sb. nauch. tr. Kn. 1: Materialovedenie [Modern Methods and Technologies of Creation and Processing of Materials: Collection of Scientific Papers. Book 1. Material Science]*. Minsk, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, 2015, pp. 88–94 (in Russian).
6. Presman Yu. N. *Investigation of the Processes of Chemical-Thermal Treatment of Titanium Alloys in Metal-Thermal Mixtures*. Minsk, 1974. 24 p. (in Russian).
7. Rie K.-T., Lampe Th. Thermochemical surface treatment of titanium and titanium alloy Ti–6Al–4V by low energy nitrogen ion bombardment. *Materials Science and Engineering*, vol. 69, iss. 2, pp. 473–481. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(85\)90349-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(85)90349-0)
8. Nerovnyi V. M., Peremit'ko V. V. Nitriding of the surface of titanium alloys by an arc plasma of low pressure. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and Chemistry of Materials Treatment*, 1995, no 3, pp. 49–54 (in Russian).
9. Budilov V. V., Agzamov R. D. Ion nitriding of the surface of structural steels and alloys in a glow discharge based on the effect of a hollow cathode. *Proc. of 6th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows, Tomsk, Russia, September, 23–27, 2002*. Tomsk, 2002. Pp. 428–431 (in Russian).
10. П'ін А. А., Петров Л. М., Карпов В. Н., Спектор В. С., Чернышева Ю. В. Influence of vacuum ion-plasmas treatment on corrosion resistance of titanium alloys of different classes. *Titan = Titan*, 2009, no. 1, pp. 26–29 (in Russian).
11. Smolyakova M. Yu., Vershinin D. S., Kolobov Yu. R. Influence of parameters of the low-temperature nitriding process on the structure and properties of titanium VT1-0. *X Mezhdunarodnaya nauchno-tekhnicheskaya Ural'skaya shkola-seminar metalloedov-molodykh uchenykh, Ekaterinburg, 7–11 dek. 2009 g. [X International Scientific and Technical Ural School-Seminar of Metal Scientists-Young Scientists, Ekaterinburg, December 7–11, 2009]*. Ekaterinburg, 2009, pp. 401–403 (in Russian).
12. Pastukh I. M. *Theory and Practice of Non-Hydrogen Nitriding in a Glow Discharge*. Kharkov, Publishing house of the National Science Center of Kharkov Physical-Technical Institute, 2006. 364 p. (in Russian).
13. Arzamasov B. N., Bratuhin A. G., Eliseev U. S., Panaioti T. A. *Ion Chemical-Thermal Treatment of Alloys*. Moscow, Bauman Moscow State Technical University Publ., 1999. 400 p. (in Russian).
14. Akhmadeev Yu. Kh., Goncharenko I. M., Ivanov Yu. F., Koval N. N., Schanin P. M. Nitriding of technical-purity titanium in hollow-cathode glow discharge. *Technical Physics Letters*, 2005, vol. 31, iss. 7, pp. 548–550. <https://doi.org/10.1134/1.2001050>

15. Pogrelyuk I. N., Trush V. S., Lukyanenko O. G., Kravchyshyn T. M., Pobol I. L., Nazarova O. I. Increase of wear resistance of VT6 alloy by nitriding. *Materialy XIII Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii «AVIA-2017», 19–21 apr. 2017, g. Kiev* [Materials of the XIII International Scientific and Technical Conference “AVIA-2017”, Kiev, 19–21 April 2017]. Kiev, 2017. Pp. 83–85 (in Russian).

16. Lukina E. A. *Regularities of Structure Formation During Ion-Vacuum Nitriding of Titanium Alloys*. Moscow, 2007. 168 p. (in Russian).

17. Drobov A. N. Some problems of titanium alloys nitriding for medical and aviation applications. *Sovremennye metody i tekhnologii sozdaniya i obrabotki materialov: sb. nauch. Kn. 2* [Modern Methods and Technologies of Creation and Processing of Materials: Collection of Scientific Papers. Book 2]. Minsk, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, 2016, pp. 98–104 (in Russian).

18. Vershinin D. S., Smolyakova M. Yu. Low-temperature nitriding of titanium in a low-pressure non-stationary arc discharge plasma. *Fizika i khimiya obrabotki materialov = Physics and Chemistry of Materials Treatment*, 2011, no. 5, pp. 15–20 (in Russian).

19. Vershinin D. S., Smolyakova M. Yu., Manokhin S. S., Druchinina O. A., Akhmadeev Yu. Kh. Investigation of tribological properties of nitrided titanium alloy VT16. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Industrial laboratory. Diagnostics of materials*, 2010, vol. 76, no. 12, pp. 45–49 (in Russian).

20. Biro A. S. Trends of nitriding processes. *Production Processes and Systems*, 2013, vol. 6, no. 1, pp. 57–66.

Информация об авторах

Поболь Игорь Леонидович – доктор технических наук, начальник отдела электронно-лучевых технологий и физики плазмы, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (ул. Академика Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pobol@phti.by

Олешук Ирина Григорьевна – старший научный сотрудник, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (ул. Академика Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: i.oleshuk@mail.ru

Дробов Андрей Николаевич – научный сотрудник, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (ул. Академика Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: drobovandrey@yandex.by

Сун Фун – старший инженер, Пекинский институт авиационных материалов (ул. Хансай, 8, 100095, Пекин, Китай). E-mail: 55878721@qq.com

Ван Лин – инженер, Пекинский институт авиационных материалов (ул. Хансай, 8, 100095, Пекин, Китай). E-mail: lynn_wang121@163.com

Information about the authors

Igor L. Pobol – D. Sc. (Engineering), Head of Department of Electron Beam Technologies and Plasma Physics, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Academician Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pobol@phti.by

Irina G. Oleshuk – Senior Researcher, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Academician Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: i.oleshuk@mail.ru

Andrey N. Drobov – Research Fellow, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Academician Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: drobovandrey@yandex.by

Sun Feng – Senior Engineer, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials (8, Hangcai Str., 100095, Beijing, China). E-mail: 55878721@qq.com

Wang Lin – Engineer, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials (8, Hangcai Str., 100095, Beijing, China). E-mail: lynn_wang121@163.com