

І. М. ПОГРЕЛЮК, О. В. ТКАЧУК (Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України), З. О. СІРИК (Львівська філія ДПТУ)

ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ АНТИКОРОЗІЙНОГО ЗАХИСТУ І ДЕКОРАТИВНОГО ЗАБАРВЛЕННЯ ДЕТАЛЯМ З ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ ПРИ ХІМІКО-ТЕРМІЧНІЙ ОБРОБЦІ У КОНТРОЛЬОВАНОМУ АЗОТОКИСНЕВМІСНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Встановлено закономірності формування оксинітридних шарів на поверхні титанових сплавів за контрольованого модифікування киснем попередньо сформованих нітридних покриттів. Показано залежність поверхневого забарвлення титанових сплавів від складу сформованих оксинітридів. Встановлено, що оксинітрування забезпечує титановим сплавам високу корозійну тривкість. Доведено доцільність диференційованого підходу до вибору структурно-фазового стану поверхневих шарів оксинітрованого титану залежно від агресивного середовища.

Ключові слова: оксинітридний шар, титановий сплав, нітридне покриття

Установлены закономерности формирования оксинитридных слоев на поверхности титановых сплавов при контролируемом модифицировании кислородом предварительно сформированных нитридных покрытий. Показана зависимость окраски поверхности титановых сплавов от состава сформированных оксинитридов. Установлено, что оксинитрирование обеспечивает титановым сплавам высокую коррозионную стойкость. Доказана целесообразность дифференцированного подхода к выбору структурно-фазового состояния поверхностных слоев оксинитрованного титана в зависимости от агрессивной среды.

Ключевые слова: оксинитридный слой, титановый сплав, нитридное покрытие

The regularities of the forming of oxynitride layers on the surface of titanium alloys at the controlled modification of preliminarily formed nitride coatings by oxygen are determined. The dependence of the surface colouring of titanium alloys depending on the composition of formed oxynitrides is showed. It is determined that oxynitriding provides the high corrosion resistance of the titanium alloys. The expediency of the differential approach to the choice of the phase-structural state of the surface layers of oxynitridated titanium depending on the aggressive environment is showed.

Keywords: oxynitride layer, titanium alloy, nitride coating

Вступ

Сучасна техніка характеризується постійно зростаючими робочими температурами, високими швидкостями, складними навантаженнями та необхідністю експлуатації окремих вузлів тертя механізмів та машин в умовах впливу агресивних середовищ. Це висуває додаткові вимоги до титану як конструкційного матеріалу, до властивостей його поверхні. Традиційні оксидні та нітридні покриття [1 – 4] не завжди здатні задовольнити поставлені вимоги.

В зв'язку з цим, значний інтерес викликають багатоконпонентні нестехіометричні фази втілення на основі титану, в тому числі і оксинітриди титану. Більшість характеристик оксинітридів успадковується від оксидів та нітридів, проте ряд фізико-хімічних характеристик, зокрема, твердість, зносо- та корозійна тривкість, жароміцність і інші, перевищують їх [5 – 8].

Виходячи із властивостей оксинітридних сполук, формування їх в якості функціональних покриттів, в тому числі і на титанових сплавах, є перспективним напрямом інженерії поверхні.

Одним із варіантів оксинітрування є модифікування нестехіометричного нітриду титану

киснем. Така схема оксинітрування дозволяє формувати покриття на деталях різної конфігурації та характеризується високою відтворюваністю результатів. За такої схеми оксинітрування фазовий склад поверхневих шарів і їх характеристики залежить як від параметрів процесу азотування, так і від параметрів процесу модифікування киснем, зокрема, від парціального тиску кисню модифікуючого кисневмісного середовища.

Мета роботи – встановити закономірності формування оксинітридних покриттів на титанових сплавах залежно від парціального тиску кисню модифікуючого кисневмісного середовища, дослідити корозійну тривкість отриманих покриттів.

Методика досліджень

Досліджували зразки розміром 10x15x1 мм із α -титанового сплаву ВТ1-0 (технічно чистий титан), псевдо- α -сплавів ПТ7М, ВТ20 та (α + β)-сплаву ВТ6с. Зразки попередньо полірували ($R_a = 0,4$ мкм), промивали у спирті та висушували. Насичували за температури 850 °С в молекулярному азоті атмосферного тиску. Виконували

© Погрелюк І. М., Ткачук О. В., Сірик З. О., 2011

ристовували технічно чистий азот, який очищали, щоб кисню і води було не більше 0,05 %, пропускаючи через капсулу з силікагелем і нагріту титанову стружку. Ізотермічна витримка тривала 5 год. Нагрівали до температури азотування у вакуумі 10^{-3} Па. Охолоджували від температури азотування до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в розрідженому кисневмісному середовищі ($0,001\dots 10$ Па) (парціальний тиск кисню близько $0,0001\dots 1$ Па), далі камеру вакуумували.

Фазовий склад поверхневих шарів визначали рентгенівським фазовим аналізом на дифрактографі ДРОН-3.0 у монохроматичному $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні з фокусуванням за схемою Брегга-Бретано. Напруга на аноді рентгенівської трубки становила 30 кВ, а струм через неї 20 мА. Використовували пакети програмно-забезпечення DHN-PDS та CSD.

Мікроструктуру зразків вивчали на косих шліфах з допомогою мікроскопу Eriquant, оснащеного камерою та комп'ютерною приставкою для фіксації зображення у цифровому вигляді. Рівень та розподіл мікротвердості по перерізу приповерхневих шарів оцінювали, вимірюючи мікротвердість на приладі ПМТ-3М за навантаження на індентор 0,49 Н.

Процес модифікування нестехіометричного нітриду титану киснем реалізовували, подаючи у систему контрольоване кисневмісне середовище на завершальній стадії азотування (при охолодженні) (рис. 1). Відтак, від температури азотування до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається контрольоване окиснення сформованого нітриду титану (оксинітрування). Нижче $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ камеру вакуумують.

Результати та їх обговорення.

Після реалізації оксинітрування шляхом модифікування нітриду титану киснем за температури $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ і парціального тиску кисню $0,0001$ та $0,001$ Па поверхня титану та його сплавів, в основному, набуває бузково-сірого забарвлення (табл. 1). За температури $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ та парціального тиску кисню $0,0001$ Па забарвлення поверхні змінюється від аквамаринового до рожевого і бузкового залежно від сплаву. Після оброблення за парціального тиску кисню $0,001$ Па поверхня, в основному, бузкова. Саме бузкове забарвлення було одержане в результаті формування оксинітридних фаз в процесі високотемпературного окиснення компактних безпористих зразків нітриду титану [9].

Відмінність у забарвленні поверхні сплавів, очевидно, пов'язана із формуванням оксинітридів різного складу за азотом та киснем.

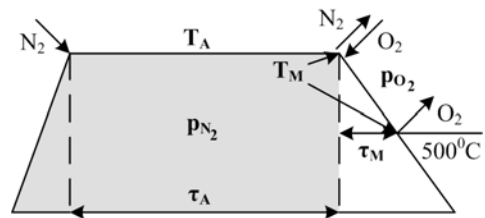


Рис. 1. Схема оксинітрування титанових сплавів: T_A – температура азотування, τ_A – тривалість азотування, p_{N_2} – парціальний тиск азоту, T_M – температура початку модифікування, τ_M – тривалість модифікування, p_{O_2} – парціальний тиск кисню

Таблиця 1

Забарвлення поверхні титанових сплавів залежно від парціального тиску кисню при оксинітруванні ($T_A = 850/950\text{ }^{\circ}\text{C}$)

p_{O_2} , Па	Сплав			
	BT1-0	PT7M	BT20	BT6c
0,0001	А/БС	Б/ТЗ	Б/А	А/БС
0,001	БС/БС	Б/БС	Б/ТЗ	Б/БС
0,01	БС/БС	ЯЗ/БС	БЗ/БС	ЖГК/БС
0,1	СГ/СГ	СГ/СГ	СГ/СГ	СК/СГ
1	СГ/СГ	СГ/ЖК	СГ/СГ	К/СГ

Примітка: А – аквамаринове; БС – бузково-сіре; Б – бузкове; ТЗ – темно-золотисте; ЯЗ – яскраво-зелене; БЗ – блідо-зелене; ЖГК – жовтогарячо-коричневе; СГ – світлий сіро-голубе; СК – світло-коричневе; СГ – сіро-голубе; ЖК – жовто-коричневе; К – коричневе.

Візуальні спостереження корелюють з результатами рентгенівського фазового аналізу. Після оксинітрування за парціального тиску кисню $0,0001\dots 0,001$ Па процес утворення оксинітридів титану є превалюючим перед оксидуванням. Особливо яскраво це виражено у сплавах, оброблених за температури $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. У цьому випадку на дифрактограмах рефлекси оксидної фази відсутні, а оксинітридна фаза представлена повним спектром дифракційних максимумів [(111), (200), (220), (311) і (222)] на фоні ліній α -титану зі збільшеними міжплщинними відстанями (рис. 2, з, д), що свідчить про формування перехідного шару твердого розчину елементів втілення в α -Ті, який відокремлює покриття від матриці. Крім цього, дифрактограми містять широкий спектр рефлексів нижчого нітриду титану Ti_2N . Це пов'язано з тим, що попередньо сформована нітридна зона, яку в подальшому модифікують киснем, складається з поверхневого шару δ -нітриду TiN_x , під яким розміщений ϵ -нітрид Ti_2N . Оскільки оксинітриди формуються на базі кубічної ґратки TiN_x , то зважаючи на схему оксинітрування і параметри цього процесу не відбувається ради-

парціального тиску кисню у вказаних межах вміст кисневої компоненти у складі оксинітриду титану зменшується, а його склад наближається до еквіатомного.

Зі зменшенням парціального тиску кисню, коли фазоутворення на поверхні зміщується в бік оксинітридоутворення, зростає поверхнева мікротвердість титанових сплавів (рис. 4). Рівень поверхневої мікротвердості титанових сплавів після оксинітрування за парціального тиску кисню 0,0001...0,01 Па залежить від складу сформованого на поверхні оксинітриду і зростає при наближенні його до еквіатомного. У цьому випадку спостерігається приріст поверхневої мікротвердості відносно відповідного азотування (так званий ефект оксинітрування ΔH).

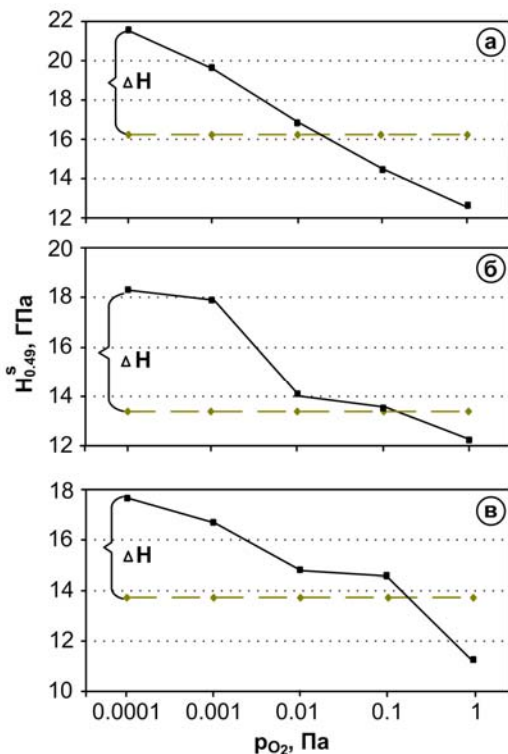


Рис. 4. Залежність поверхневої мікротвердості титанових сплавів VT1-0 (а), ПТ7М (б) та VT6с (в) від p_{O_2} за оксинітрування:

$$T_A = 950 \text{ }^\circ\text{C}, \tau_A = 5 \text{ год}, p_{N_2} = 10^5 \text{ Па}$$

(пунктир – поверхнева мікротвердість після відповідного азотування)

За парціального тиску кисню 0,1...1 Па рівень поверхневої мікротвердості визначає поверхнева оксидна плівка. Її якісні та кількісні характеристики суттєво впливають на інтегральне значення мікротвердості модифікованої поверхні. У даному діапазоні ефект оксинітрування істотно нижчий або взагалі відсутній.

Зі зниженням температури азотування до 850 °С діапазон, де спостерігається приріст по-

верхньої мікротвердості відносно відповідного азотування (ефект оксинітрування ΔH) звужується до 0,0001...0,001 Па (рис. 5).

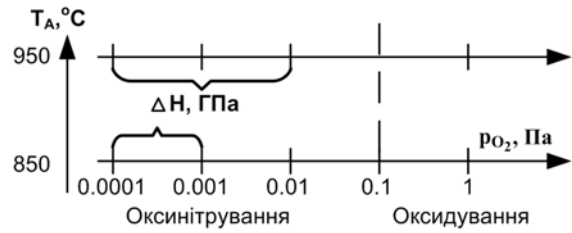


Рис. 5. Залежність ефекту оксинітрування від температури азотування та парціального тиску кисню

Таким чином, змінюючи параметри оксинітрування, можна керувати структурно-фазовим станом та рівнем поверхневого зміцнення оксинітридного шару. Зокрема, за збереження температурно-часових параметрів процесу модифікування киснем зі збільшенням параметрів азотування за нижчого парціального тиску кисню (0,0001 Па) вміст кисневої компоненти у складі оксинітриду титану, а за вищого (0,1 Па) вміст оксидної фази у поверхневих модифікованих шарах, зменшується. Відповідно, за збереження параметрів азотування зі збільшенням температурно-часових параметрів процесу модифікування киснем, навпаки, збільшується.

Таким чином, керуючи параметрами процесу оксинітрування, можна формувати регламентований структурно-фазовий стан поверхневих шарів, а саме, з оксидною і оксинітридною плівками на поверхні та нижчим рівнем поверхневого зміцнення (I) та з оксинітридною плівкою на поверхні та вищим рівнем поверхневого зміцнення (II) (рис. 6).

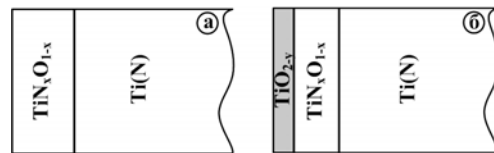


Рис. 6. Структурно-фазовий стан поверхневих шарів титану після оксинітрування:

а) з оксидною та оксинітридною плівками (I);

б) з оксинітридною плівкою (II)

Результати корозійних випробувань показали, що краща корозійна тривкість титану у хлоридній кислоті досягається за рахунок формування в процесі оксинітрування оксинітридної плівки складу наближеного до еквіатомного (II), а в сульфатній кислоті – шаруватій структури, до складу якої, окрім оксинітриду титану входить ще й оксидна фаза (I). Очевидно, це зумовлено впливом природи хімічного зв'язку між атомами у сполуках на основі титану, адже відомо, що як при переході від оксиду до нітриду титану, так і зі зменшенням вмісту кисневої компоненти у складі оксинітриду титану

доля іонного зв'язку між атомами цих сполук зменшується [13]. Сполуки із меншою долею іонного зв'язку між атомами забезпечують кращий антикорозійний захист титану у безкисневих середовищах, а, відповідно, із більшою долею – у кисневмісних середовищах.

Висновки

Показано, що зі зменшенням парціального тиску кисню p_{O_2} від 1 до 0,0001 Па при оксинітруванні фазоутворення на поверхні титанових сплавів зміщується від оксидування до оксинітридоутворення, а вміст кисню у складі оксинітриду титану зменшується. Це забезпечує збільшення поверхневої мікротвердості титанових сплавів від 11 до 22 ГПа.

Встановлено, що рівень поверхневої мікротвердості титанових сплавів після оксинітрування за парціального тиску кисню 0,0001...0,01 Па залежить від складу сформованого на поверхні оксинітриду і зростає при наближенні його до еквіатомного. У даному діапазоні парціального тиску кисню спостерігається ефект оксинітрування ΔH . За парціального тиску кисню 0,1...1 Па рівень поверхневої мікротвердості визначає поверхнева оксидна плівка. Зі зниженням температури азотування від 950 до 850 °С діапазон, у якому спостерігається ΔH , звужується до 0,0001...0,001 Па.

Розроблено алгоритм керування параметрами процесу оксинітрування, який дозволяє формувати як шарувате покриття, що містить оксидну та оксинітридну складові, так і покриття, яке формують оксинітриди складу близького до еквіатомного, забезпечуючи відповідно нижчий і вищий рівень поверхневого зміцнення.

Підтверджено вплив природи хімічного зв'язку сформованих сполук на їх антикорозійні характеристики в різного типу корозійних середовищах. Показано, що у водних розчинах хлоридної кислоти краща корозійна тривкість титану досягається за рахунок формування в процесі оксинітрування оксинітридної плівки складу наближеного до еквіатомного (із меншою долею іонного зв'язку між атомами сполуки), а в розчинах сульфатної кислоти – шаруватої структури, до складу якої входять оксинітрид та оксид титану (із більшою долею іонного зв'язку).

БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. X-ray diffraction measurements of plasma-nitrided Ti-6Al-4V [Text] / S. L. R. da Silva [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 116-119. – P. 342-346.
2. Abdolldhi, Z. Investigation of titanium oxide layer in thermal-electrochemical anodizing of Ti6Al4V alloy [Text] / Z. Abdolldhi, A. A. Ziaee M. and A. Afshar // Proc. of world academy of science, engineering and technology. – 2008. – Vol. 34. – P. 523-526.
3. Федірко, В. М. Азотування титану та його сплавів [Текст] / В. М. Федірко, І. М. Погрелюк. – К.: Наук. думка, 1995. – 221 с.
4. Dispersion of TiN in aqueous media [Text] / Jingxian Zhang [et al.] // J. of Colloid and Interface Science. – 2005. – Vol. 286. – P. 209-215.
5. Enhanced sputtering of titanium oxide, nitride and oxynitride thin films by the reactive gas pulsing technique [Text] / N. Martin [et al.] // Surface and Coatings Technology. - 2001. – Vol. 142-144. - P. 615-620.
6. Probst, J. Binary nitride and oxynitride PVD coatings on titanium for biomedical application [Text] / J. Probst, U. Gbureck, R. Thull // Surface and Coatings Technology. - 2001. – Vol. 148. – P. 226-233.
7. Structural evolution in ZrN_xO_y thin films as a function of temperature [Text] / L. Cunha [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200. – P. 2917-2922.
8. Structural, optical and mechanical properties of coloured TiN_xO_y thin films [Text] / F. Vaz [et al.] // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 447-448. – P. 449-454.
9. Войтович, Р. Ф. Окисление карбидов и нитридов [Текст] / Р. Ф. Войтович. – К.: Наук. думка, 1981. – 192 с.
10. Гольдшмидт, Х. Дж. Сплавы внедрения [Текст] : в 2-х т. / Х. Дж. Гольдшмидт. – М.: Мир. – 1971. – Т. 1. – 424 с.; Т. 2. – 464 с.
11. Алямовский, С. И. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVA и VA подгрупп [Текст] / С. И. Алямовский, Ю. Г. Зайнулин, Г. П. Швейкин. – М.: Наука, 1981. – 144 с.
12. Соединения переменного состава и их твердые растворы [Текст] / Г. П. Швейкин [и др.]. – Свердловск: УНУ АН СССР, 1984. – 294 с.
13. Физико-химические свойства оксинитридов и карбонитридов титана [Текст] / Г. Д. Богомолов [и др.] // Неорганические материалы. – 1971. – т. 7, № 1. – С. 67-72.

Надійшла до редколегії 15.04.2011.

Прийнята до друку 27.04.2011.