Ткачук О. Вплив параметрів оксинітрування на формування структурно-фазового стану поверхневих шарів титану / Ткачук О., Труш В. // Вісник ТНТУ. — 2012. — Том 65. — № 1. — С.35-40. — (механіка та матеріалознавство).

УДК 669.295:621.795

О. Ткачук, канд. техн. наук; В. Труш

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

ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ОКСИНІТРУВАННЯ НА ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СТАНУ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ТИТАНУ

Резюме. *Досліджено вплив параметрів оксинітрування на структурно-фазовий стан поверхневих шарів технічно чистого титану ВТ1-0. Показано, що зі збільшенням параметрів процесу азотування фазоутворення зміщується у бік оксинітридоутворення, а зі збільшенням параметрів процесу модифікування нітриду титану киснем – оксидоутворення.*

Ключові слова*: технічно чистий титан ВТ1-0, оксинітрування, нітрид титану, модифікування киснем.*

O. Tkachuk, V. Trush

INFLUENCE OF OXYNITRIDING PARAMETERS ON FORMATION OF PHASE-STRUCTURAL STATE OF TITANIUM SURFACE LAYERS

The summary. *The influence of oxynitriding parameters on the phase-structural state of surface layers of c.p. titanium is investigated. It is shown that with the increase of parameters of nitriding the phase formation is shifted toward oxynitride formation, and with the increase of parameters of modification process of titanium nitride by oxygen the phase formation is shifted toward oxide formation.*

Key words*: c.p. titanium, oxynitriding, titanium nitride, modification by oxygen.*

Вступ. Завдяки високій питомій міцності та корозійній тривкості в різних середовищах титанові сплави – одні з найперспективніших матеріалів для елементів конструкцій, що працюють в умовах дії контактних навантажень та впливу корозійних середовищ. Проте титанові сплави володіють низьким опором зносу та схильністю до схоплювання при терті [1, 2]. Комплекс регламентованих характеристик виробів із титанових сплавів значною мірою, визначається властивостями їх поверхневих шарів. Окрім таких методів зміцнення, як азотування та оксидування [3–6], які широко використовуються у практиці хіміко-термічної обробки титанових сплавів, перспективним напрямом інженерії поверхні є оксинітрування [6–8]. Це зумовлено тим, що оксинітриди титану володіють комплексом вищих фізико-хімічних властивостей у порівнянні з нітридами та оксидами титану. Одним із способів оксинітрування титанових сплавів є модифікування нітриду титану киснем.

Мета роботи – дослідити вплив параметрів процесу азотування та параметрів процесу модифікування нітриду титану киснем на структурно-фазовий стан поверхневих шарів технічно чистого титану ВТ1-0 при оксинітруванні.

Методика досліджень. Досліджували зразки розміром 10х15х1 мм із технічно чистого титану ВТ1-0, які попередньо полірували (R_a=0,4 мкм), промивали у спирті та висушували.

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

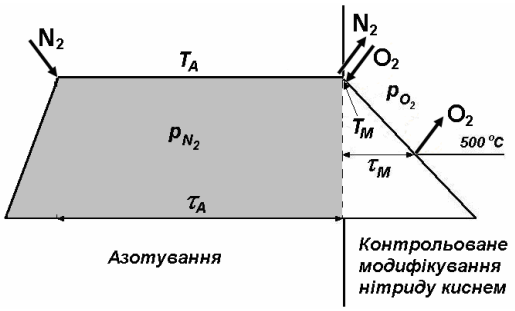

Рисунок 1. Схема оксинітрування титану

Використовували технічно чистий молекулярний азот, який перед подачею в реакційний простір печі висушували та звільняли від кисню, пропускаючи через капсулу з силікагелем і нагріту на ~50 °С вище температури насичення титанову стружку. Для усунення природних оксидних плівок та унеможливлення утворення нових на стадії нагріву зразки до температури азотування T_A (850 і 950 °С) нагрівали у вакуумі 10^{-3} Па. Ізотермічну витримку в азоті τ_A змінювали від 1 до 10 год. Парціальний тиск азоту p_{N2} складав 10^5 і 10 Па.

Модифікування нітридного шару титану киснем здійснювали за температур початку модифікування T_M 650, 750, 850 і 950 °С. Ізотермічну витримку в кисневмісному середовищі τ_M за температури початку модифікування змінювали від 0,5 до 1,5 год. Парціальний тиск кисню p_{O2} становив 0,0001…1 Па.

Фазовий склад поверхневих шарів визначали рентгенівським фазовим аналізом на рентгенівському дифрактометрі ДРОН–3.0 у монохроматичному CuK_α-випромінюванні з фокусуванням за схемою Бреґґа-Бретано. Напруга на аноді рентгенівської трубки становила 30 кВ, а струм через неї – 20 мА. Використовували пакети програмного забезпечення Sietronix і FullProf, за допомогою яких проводили Фур'є-обробку дифрактограм, визначали положення дифракційних максимумів відбиття, ідентифікованих згідно з даними картотеки JCPDS–ASTM фаз.

Мікрорентгеноспектральний аналіз поверхневих шарів проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа EVO 40XVP із системою мікроаналізу INCA Energy.

Результати досліджень та їх обговорення. За оксинітрування титану шляхом модифікування нітридних шарів киснем структурно-фазовий стан поверхневих шарів визначається як параметрами процесу азотування (температурою азотування T_A, тривалістю азотування τ_A, парціальним тиском азоту p_{N2}), так і параметрами процесу модифікування нітриду титану киснем (температурою початку модифікування T_M, ізотермічною витримкою в кисневмісному середовищі τ_M за температури початку модифікування, парціальним тиском кисню p_{O2}).

Дослідження впливу параметрів процесу азотування на оксинітрування титану шляхом модифікування нітридних шарів киснем проводили за p_{O2}=0,001 Па, T_M=T_A, τ_M=$\tau_{охол.}$ від T_A до 500 °С.

Температура азотування T_A. Згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу модифікування киснем (окиснення) нітриду титану, сформованого на поверхні титану, відбувається інтенсивніше за нижчої температури азотування T_A. На дифрактограмі, знятої з поверхні титану після оксинітрування, ізотермічна витримка якого в азоті відбувалася за T_A=850 °С, окрім рефлексів оксинітридної фази, присутні лінії оксиду титану TiO_2 у модифікації рутилу (рис. 2*а*), тоді як на дифрактограмі, знятої з поверхні титану після оксинітрування, насичення якого в азоті відбувалося за T_A=950 °С, рефлексів оксидної фази не спостерігається, а оксинітридна фаза представлена широким спектром дифракційних максимумів (рис. 2*б*).

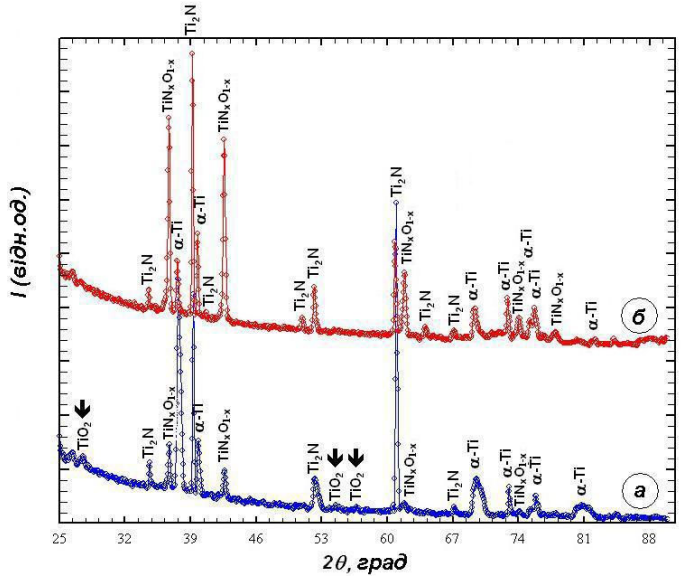

Рисунок 2. Дифрактограми, зняті з поверхні технічно чистого титану ВТ1-0 після оксинітрування за T_A = 850 (*а*) і 950 °С (*б*) (τ_A = 5 год; $p_{N2} = 10^5$ Па)

Тривалість азотування τ_A. У дифракційному спектрі поверхні оксинітрованого титану, ізотермічну витримку τ_A якого в азоті за T_A=850 °С змінювали від 1 до 10 год, окрім спектру ліній оксинітриду титану TiN_xO_{1-x}, нітриду титану нижчої валентності Ti_2N та твердого розчину азоту в α-титані, фіксуються рефлекси оксиду TiO_2 в модифікації рутилу різної відносної інтенсивності. З аналізу дифрактограм можна зробити висновок, що зі збільшенням τ_A на стадії азотування кількість оксидної фази у поверхневих модифікованих шарах зменшується. Зокрема, відносна інтенсивність рефлексу (111) оксиду титану TiO_2 зменшується від 109 до 94 в.о. зі зміною τ_A від 5 до 10 год.

Парціальний тиск азоту p_{N2}. Після оксинітрування зі зменшенням p_{N2} інтенсифікується оксидоутворення. На це вказують результати рентгенівського фазового аналізу, згідно з якими за $p_{N2} = 10^5$ Па оксидна фаза відсутня, в той час як за p_{N2} = 10 Па фіксується оксид титану в модифікації рутилу.

Дослідження впливу параметрів процесу модифікування нітриду титану киснем на оксинітрування титану шляхом модифікування нітридних шарів киснем проводили за $p_{N2}=10^5$ Па, T_A=850 та 950 °С, τ_A=1 та 5 год.

Парціальний тиск кисню p_{O2}. Дослідження показали, що при оксинітруванні зі збільшенням парціального тиску кисню p_{O2} від 0,0001 до 1 Па за температури азотування T_A=950 °С забарвлення поверхні зразків титанових сплавів змінюється від бузково-сірого до сіро-голубого. Бузково-сіре забарвлення поверхні титанових сплавів за p_{O2}=0,0001…0,01 Па опосередковано свідчить про формування оксинітридів титану, а сіро-голубе – оксидів титану.

Візуальні спостереження корелюють із результатами рентгенівського фазового аналізу. Так, p_{O2}=0,0001…0,001 Па процес утворення оксинітридів титану є превалюючим перед оксидоутворенням. Про це свідчить присутність повного спектру дифракційних максимумів оксинітридної фази на дифрактограмах за відсутності рефлексів оксидних фаз (рис. 3*а, б*). Окрім цього, присутній широкий спектр рефлексів нижчого нітриду титану Ti_2N на фоні ліній α-титану зі збільшеними міжплощинними відстанями, що свідчить про формування перехідного шару твердого розчину елементів втілення в α-Ti, який відокремлює покриття від матриці.

При збільшенні p_{O2} до 0,01 Па оксинітридоутворення сповільнюється, про що свідчить зменшення інтенсивності та кількості дифракційних максимумів оксинітриду титану TiN_xO_{1-x}. В той же час інтенсивність оксидоутворення зростає. На поверхні титану зароджується оксидна фаза, про що свідчить поява рефлексів оксиду титану TiO_2 (рис. 3*в*).

Зі збільшенням p_{O2} до 0,1…1 Па оксидоутворення активізується. На дифрактограмах присутня значна кількість рефлексів оксидної фази TiO_2 високої відносної інтенсивності (рис. 3*г, д*). Окрім цього, спостерігаються слабкі рефлекси оксинітридної фази TiN_xO_{1-x} і широкий спектр ліній нижчого нітриду титану Ti_2N невисокої інтенсивності на фоні титанової матриці.

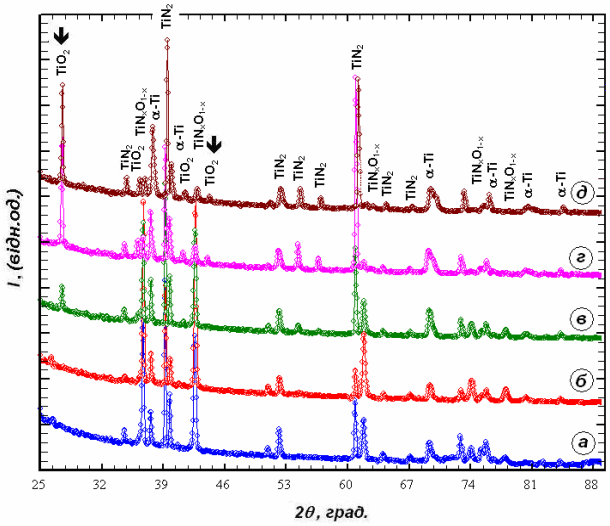

Рисунок 3. Дифрактограми, зняті з поверхні технічно чистого титану ВТ1-0 після оксинітрування залежно від парціального тиску кисню:
0,0001 (*а*), 0,001 (*б*), 0,01 (*в*), 0,1 (*г*), 1 Па (*д*) (T_A=950 °С, τ_A =5 год, $p_{N2} = 10^5$ Па)

Температура початку модифікування T_M. Зі зниженням температури початку модифікування T_M, згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу, фазоутворення на поверхні титану зміщується у бік оксинітридоутворення. Якщо на дифрактограмі, знятій з поверхні оксинітрованого технічно чистого титану ВТ1-0 при T_M = 950 °С у поверхневому спектрі присутня слабоінтенсивна лінія (110) оксиду титану TiO_2 (рутил), то при T_M = 650; 750 і 850 °°С рефлексів оксидних фаз не виявлено. З дифрактограм чітко бачимо, що рефлекси оксинітридної фази, сформованої при модифікуванні нітридної плівки за T_M = 650 °С, найінтенсивніші.

Результати рентгенівського фазового аналізу узгоджуються з результатами мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні зразків. Зі зниженням T_M концентрація кисню на модифікованій поверхні зменшується, а азоту збільшується (рис. 4). Окрім цього, за T_M = 950 °С азот на поверхні відсутній, а концентрація кисню відповідає оксиду титану.

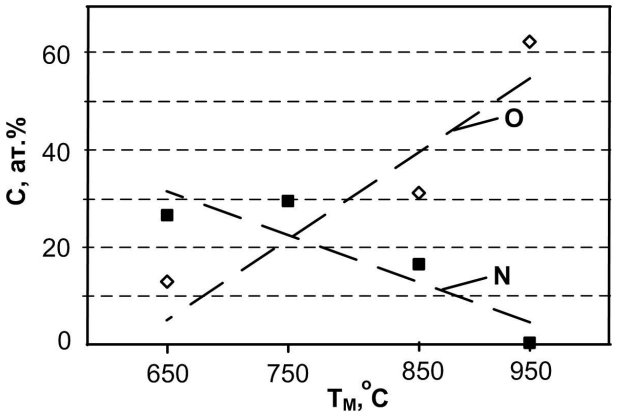

Рисунок 4. Концентрація кисню та азоту на поверхні оксинітрованих зразків технічно чистого титану ВТ1-0 залежно від температури модифікування T_M (T_A=950 °С, τ_A = 1 год, $p_{N2} = 10^5$ Па, p_{O2}=0,001 Па)

Ізотермічна витримка в кисневмісному середовищі τ_M. Згідно з результатами рентгенівського фазового аналізу ізотермічна витримка в кисневмісному середовищі τ_M за температури початку модифікування не впливає на структурно-фазовий стан поверхневих шарів титану. Зі збільшенням τ_M до 1,5 год. на дифракційних спектрах спостерігається перерозподіл максимумів інтенсивності оксинітридної фази, що є свідченням зміни складу оксинітриду (заміна N на O у неметалевій підґратці) в напрямку збільшення кисневої компоненти. Перерозподіл максимумів інтенсивності нітриду Ti_2N підтверджує нівелювання текстури у напрямку (002) зі збільшенням τ_M.

Отже, зі збільшенням параметрів процесу азотування при оксинітруванні технічно чистого титану ВТ1-0 фазоутворення на його поверхні зміщується від оксидоутворення до оксинітридоутворення, а зі збільшенням параметрів процесу модифікування нітриду титану киснем навпаки – від оксинітридоутворення до оксидоутворення (рис. 5).

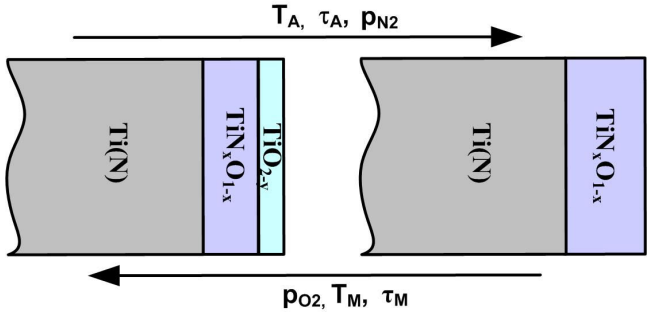

Рисунок 5. Зміна структурно-фазового стану поверхневих шарів титану залежно від параметрів оксинітрування

Список використаної літератури

1. Цвиккер, У. Титан и его сплавы [Текст] / У. Цвиккер. - М.: Металлургия, 1979. – 512 с.
2. Lutjering Gerd. Titanium / Gerd Lutjering, James C. Williams. - Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. – P. 442.
3. X-ray diffraction measurements of plasma-nitrided Ti–6Al–4V / S.L.R. da Silva, L.O. Kerber, L. Amaral, C.A. dos Santos // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 116–119. – P. 342–346.
4. Abdolldhi Z. Investigation of titanium oxide layer in thermal-electrochemical anodizing of Ti6Al4V alloy / Z. Abdolldhi, A. A. Ziaee M., and A. Afshar // Proceedings of world academy of science, engineering and technology. – 2008. – Vol. 34. –P. 523–526.
5. Федірко, В.М. Азотування титану та його сплавів [Текст] / В.М. Федірко, І.М. Погрелюк. – К.: Наукова думка, 1995. – 221 с.
6. Enhanced sputtering of titanium oxide, nitride and oxynitride thin films by the reactive gas pulsing technique / N. Martin, R. Sanjines, J. Takadoum, F. Levy // Surface and Coatings Technology. - 2001. – Vol. 142–144. - P. 615–620.

7. Structural, optical and mechanical properties of coloured TiN_xO_y thin films / F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S.M.C. Nascimento, E. Alves, Ph. Goudeau, J.P. Riviere, K. Pischow and J. de Rijk // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 447–448. – P. 449–454.
8. Oxidation of vanadium nitride and titanium nitride coatings / A. Glaser, S. Surnev, F.P. Netzer, N. Fateh, G.A. Fontalvo, C. Mitterer // Surface Science. - 2007. - Vol. 601. - P. 1153–1159.

Отримано 21.11.2011