

УДК 669.15.24.295: 669.017.3

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ИОННОГО АЗОТИРОВАНИЯ НА СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ TiNi И РАЗВИТИЕ МИКРОТРЕЩИН ПРИ РАС- ТЯЖЕНИИ АЗОТИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ

В. Н. Гришков, А. И. Лотков, А. И. Слосман*, В. Н. Тимкин

*Институт физики прочности и материаловедения,
634021, г. Томск, пр. Академический, 2/1, ispms@ispms.tomsk.su*

**Томский политехнический университет,
634034, г. Томск, пр. Ленина, 30*

Исследован фазовый состав диффузионного слоя, формирующегося в процессе ионного азотирования в атмосфере аммиака, эквивалентного TiNi. В азотированных образцах наблюдается три зоны, отличающихся фазовым составом и микроструктурой. Зона I состоит из δ -TiN. Зона II – композит в основном из B2-TiNi (кубическая фаза), δ -TiN, Ti_4Ni_2N . Зона III структурирована на подзоны: $Ti_4Ni_2N+B2 \rightarrow B2 \rightarrow B19'+B2 \rightarrow B19'$. После деформации азотированных образцов на поверхности зоны I δ -TiN наблюдаются системы квазипериодических микротрещин, ориентированных либо перпендикулярно направлению внешнего напряжения, либо $\pm 45^\circ$ к нему. Признаков отслаивания δ -TiN в разрушенных образцах не обнаружено. Длина и период микротрещин увеличиваются при увеличении длительности азотирования, а их глубина ограничена толщиной зоны II.

Введение

Для сплавов на основе никелида титана перспективным покрытием является нитрид титана, который легко получить различными методами азотирования. В основе всех этих методов лежит диффузионное насыщение поверхностных слоев сплавов азотом вплоть до образования на их внешней поверхности слоя нитрида титана. Титан, реагирующий с азотом вблизи внешней поверхности сплава, может поступать при этом из внутренних его областей. Так естественным образом возникают диффузионные приповерхностные зоны.

Экспериментальные результаты исследования фазового состава и структуры никелида титана после длительных отжигов (от 3 до 36 часов) в атмосфере аммиака при температурах 773–1173К представлены только в [1]. Было показано, что после газового азотирования прочностные свойства образцов повышались, но их пластичность уменьшалась.

После газового азотирования при 773–973К в течение 3–36 часов получали толстые слои нитрида титана (50–100 мкм) без заметного изменения микроструктуры и перераспределения титана и никеля вблизи них. При повышении температуры отжига до 1173К после 6 часов азотирования толщина слоя нитрида титана составляла ~ 10 мкм, и появлялась широкая диффузионная подзона, но данные о ее структуре в [1] не приводятся. Это существенно затрудняет анализ природы ее появления и влияния на свойства.

Основной целью данной работы является исследование закономерностей изменения фазового состава и структуры приповерхностной диффузионной зоны эквивалентного никелида титана после ионного азотирования различной длительности в атмосфере аммиака при 1073К.

Материалы и методика

Образцы готовили из эквиаомного TiNi ($50,0 \pm 0,06$ ат.% Ni) в виде прокатанных пластин. По данным химического анализа содержание азота и кислорода меньше 0,01 и 0,02-0,03 вес.%, соответственно. В основном N_2 и O_2 находятся в связанном состоянии в виде оксикарида $Ti_4Ni_2N(O, N)$, объемная доля которого не превосходит 1%. Температура начала мартенситного превращения $B2 \rightarrow B19'$ при охлаждении (M_H) равна $347K \pm 3K$. Образцы вырезали электроэрозионным методом, очищали поверхность, а затем проводили их отжиг в вакууме в течение 1 часа при $1073K$. Поврежденный при отжиге слой удаляли на глубину $\sim 0,2$ мм, и методами механической и электрохимической полировки готовили металлографические шлифы. Образцы перед азотированием обезжиривали.

Ионное азотирование проводили при $1073K$ в атмосфере аммиака с предварительной откачкой рабочей камеры до $10Pa$ и трехкратной промывкой аммиаком. Давление аммиака в рабочей камере поддерживали равным $\sim 200Pa$. Колебания температуры в процессе азотирования не превосходили $\pm 10K$. После завершения процесса ионного азотирования с боковых поверхностей образцов удаляли слой δ -TiN, и методом электрохимической полировки, исключая воздействие на их поверхности со слоем δ -TiN, готовили шлифы для металлографических исследований и измерений микротвердости в поперечном сечении образца. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 под нагрузкой 0,5 Н. Механические испытания проводили на установке ИМАШ 20-78 по схеме двухстороннего нагружения со скоростью движения захватов 9,4 мм/час. Рентгеноструктурные исследования выполняли на дифрактометрах ДРОН-2М и ДРОН-3М с фильтрованным $CuK\alpha$ излучением. При анализе результатов дифрактометрических исследований учитывалось, что доля G_ℓ интенсивности рассеянного излучения слоем толщины ℓ в достаточно массивном образце определяется выражением

$$G_\ell = 1 - \exp[-2\mu\ell / \sin \theta],$$

где μ – линейный коэффициент поглощения для используемого излучения; θ – угол дифракции [2]. Оценка показывает, что эффективная толщина слоев, в которых формируется 90% интенсивности отражений $B2$ фазы, мартенсита $B19'$ и δ -TiN (от $\sim 16^\circ$ до $\sim 39^\circ$) сопоставима с шириной различных зон и подзон диффузионного слоя азотированных образцов, отличающихся фазовым составом. Анализируя исчезновение и появление отражений соответствующих фаз на дифрактограммах и особенностей зависимости их интенсивности от толщины удаленного слоя, удается с удовлетворительной точностью определить изменения фазового состава по глубине диффузионной зоны. Достоверность результатов существенно возрастает при учете данных металлографического анализа и измерений микротвердости.

Результаты и их обсуждение

Поверхность образцов никелида титана после азотирования приобретает характерный для нитрида титана желтый цвет.

Основные закономерности слоистого строения приповерхностной диффузионной зоны азотированного никелида титана хорошо заметны при металлографическом исследовании шлифов в поперечном сечении образцов.

На внешней поверхности шлифа четко выделяется узкая светлая зона (I), представляющая собой сплошной слой мононитрида титана характерного желтого цвета. Ниже расположена широкая по сравнению с зоной I зона II, детали микроструктуры которой при малом увеличении не просматриваются вследствие высокой дисперсности составляющих ее фаз.

Ниже зоны II располагается еще более широкая зона III, отличающаяся от поверхности основного объема образца пониженной интенсивностью отраженного света и повышенной дисперсностью микрорельефа статистического характера, менее грубого по сравнению с микрорельефом центральных зон азотированных образцов, который идентичен микрорельефу исходных шлифов перед началом азотирования, когда в образце присутствует только мартенсит B19'.

По данным металлографических исследований можно оценить изменение толщины зон I и II в зависимости от длительности азотирования (рис.1). Видно, что зона I в основном формируется на первом этапе азотирования длительностью до 0,25 часа, и средняя скорость прироста толщины слоя при этом составляет ~16 мкм/час. В дальнейшем средняя скорость прироста толщины слоя резко снижается (до ~1 мкм/час). Ширина зоны II немонотонно зависит от длительности процесса и достигает максимальной величины после 1 часа азотирования, а затем интенсивно сужается. Корректная количественная оценка ширины зоны III методами металлографии затруднена, как уже отмечалось, очень плавным переходом особенностей ее микроструктуры в микрорельеф центральной зоны образцов, не изменяющийся в результате азотирования и идентичный микрорельефу исходного сплава.

Различие физико-механических свойств зон I-III отчетливо заметно на распределениях микротвердости H_{μ} в зависимости от расстояния до внешней поверхности зоны I монокристалла титана, типичный вид которых приведен на рис.2.

Микротвердость внешней зоны I и прилегающей к ней верхней части зоны II очень высока и близка к известным значениям микротвердости нитрида титана, синтезируемого при поверхностном насыщении чистого титана азотом ($H_{\mu} \sim 13,5-19,8$ ГПа [3]). Однако корректно измерить ее точную величину не удастся вследствие заметного искажения отпечатка индентора и малой толщины внешнего слоя нитрида титана, а также вследствие анизотропии свойств этих участков приповерхностного слоя, выражающихся, в том числе, и в сильном перепаде уровней их микрорельефа в результате избирательного травления при подготовке шлифов. Правильная форма отпечатков индентора, позволяющая корректно оценить величину H_{μ} , наблюдается примерно с глубины $\ell = 25$ мкм от внешней поверхности образцов независимо от длительности их азотирования. Это примерно вблизи центра зоны II.

Из рис.2 видно, что при дальнейшем увеличении ℓ H_{μ} быстро уменьшается, причем граница между зонами I и II, отчетливо видимая визуально, на зависимости $H_{\mu}(\ell)$ вы-

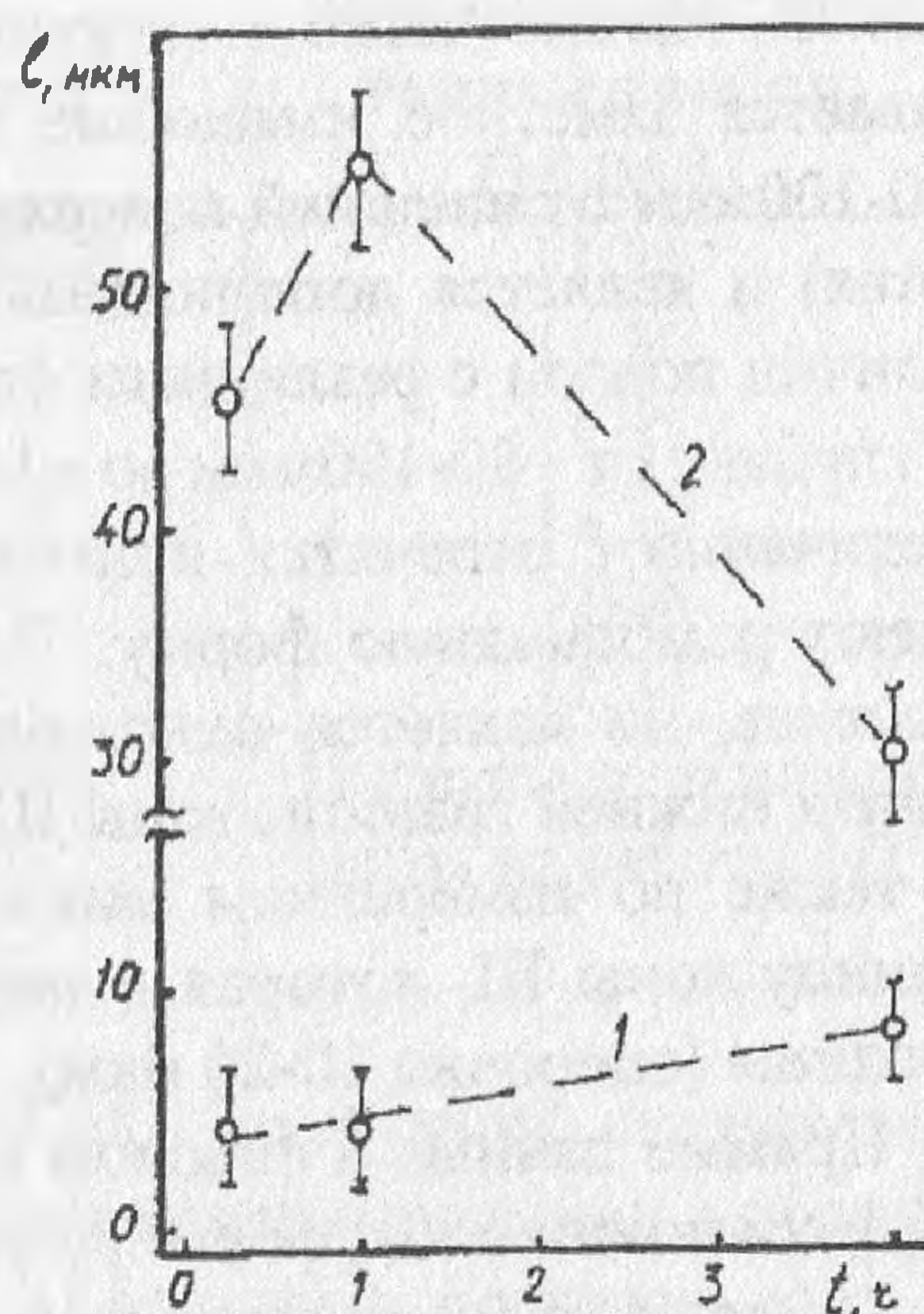


Рис.1 Зависимость толщины зон I(1) и II(2) от длительности азотирования TiNi при 1073 K.

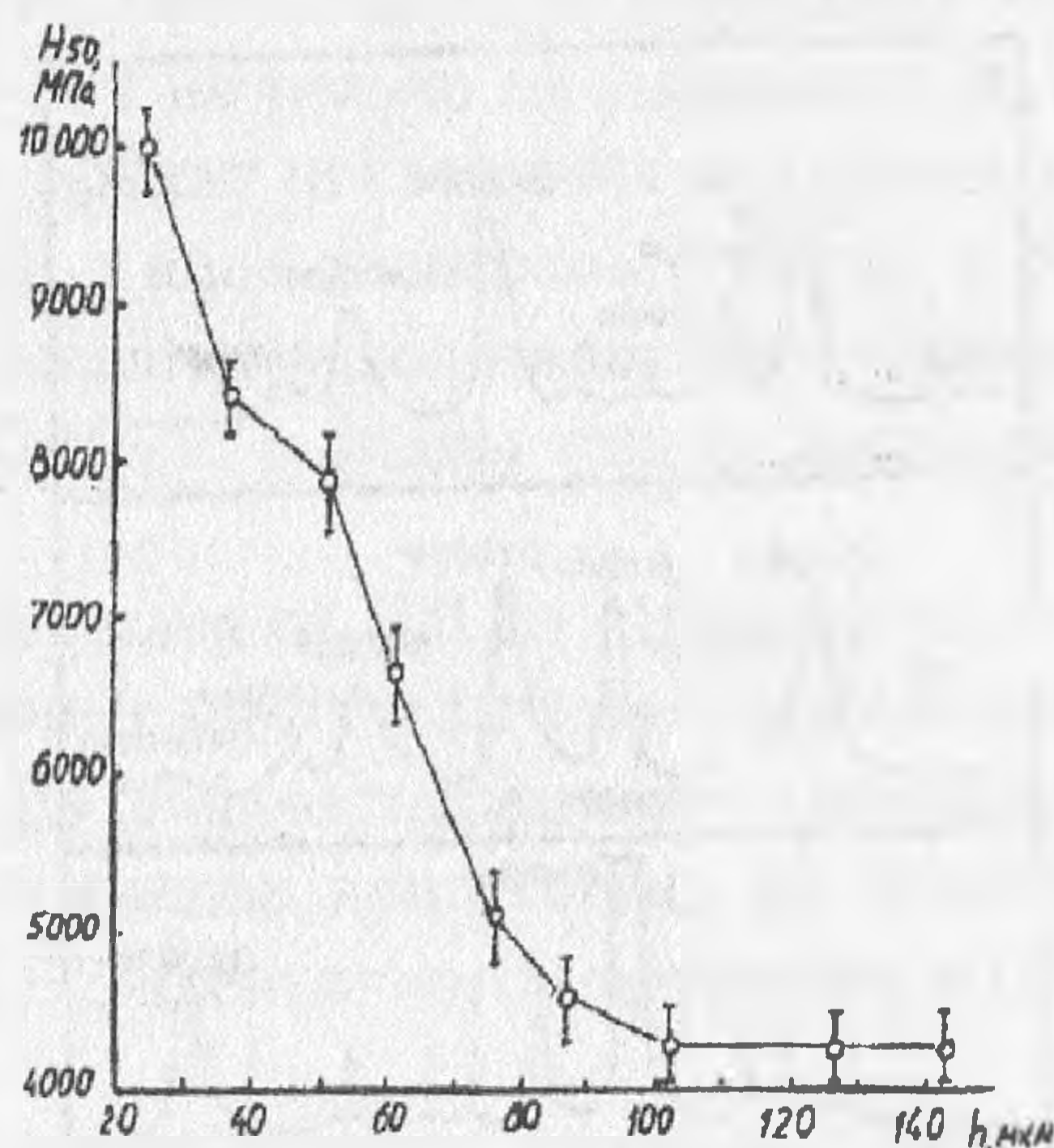


Рис.2 Распределение микротвердости по глубине образца никелида титана, азотированного при 1073K в течение 1 часа.

ражается только в виде слабого изменения градиента микротвердости. В то же время в зоне III, где нет четко выраженных и визуально наблюдаемых границ подзон, обнаруживается заметное изменение вида зависимости $H_d(\ell)$. Это происходит на глубине ~ 80 - 100 мкм от внешней поверхности образца (в зависимости от длительности азотирования) и является дополнительным подтверждением сделанного выше заключения о наличии подзон с различным строением и свойствами в зоне III. В слоях, залегающих на глубине от ~ 80 - 100 мкм до ~ 140 мкм H_d практически не изменяется. При дальнейшем увеличении ℓ отпечатки индентора снова начинают искажаться и после разгрузки имеют ромбовидную форму. Это не позволяет корректно оценить величину H_d этих участков, но является однозначным указанием на качественно иное состояние слоя вблизи нижней границы зоны III, чем в предшествующих ей подзонах. Это не позволяет также по измерениям микротвердости охарактеризовать количественно нижнюю границу зоны III, которая в действительности является переходным слоем конечной толщины (оценочно 10-20 мкм).

Прямые данные о фазовом составе и структуре фаз в различных зонах и подзонах диффузионного слоя, формирующегося в процессе ионного азотирования TiNi, получены в ходе рентгеноструктурных исследований при последовательном удалении поверхностных слоев.

Фрагменты дифрактограмм непосредственно после завершения ионного азотирования при 1073K, полученные при 300K и содержащие наиболее интенсивные отражения фаз, присутствующих в сканируемом объеме приповерхностных слоев, приведены на рис.3, а на рис.4 показано изменение этих же участков дифрактограмм в процессе последовательного удаления внешних слоев образца. Идентификация присутствующих фаз, исключая кубическую B2 фазу и моноклинный мартенсит B19', приведена в таблице.

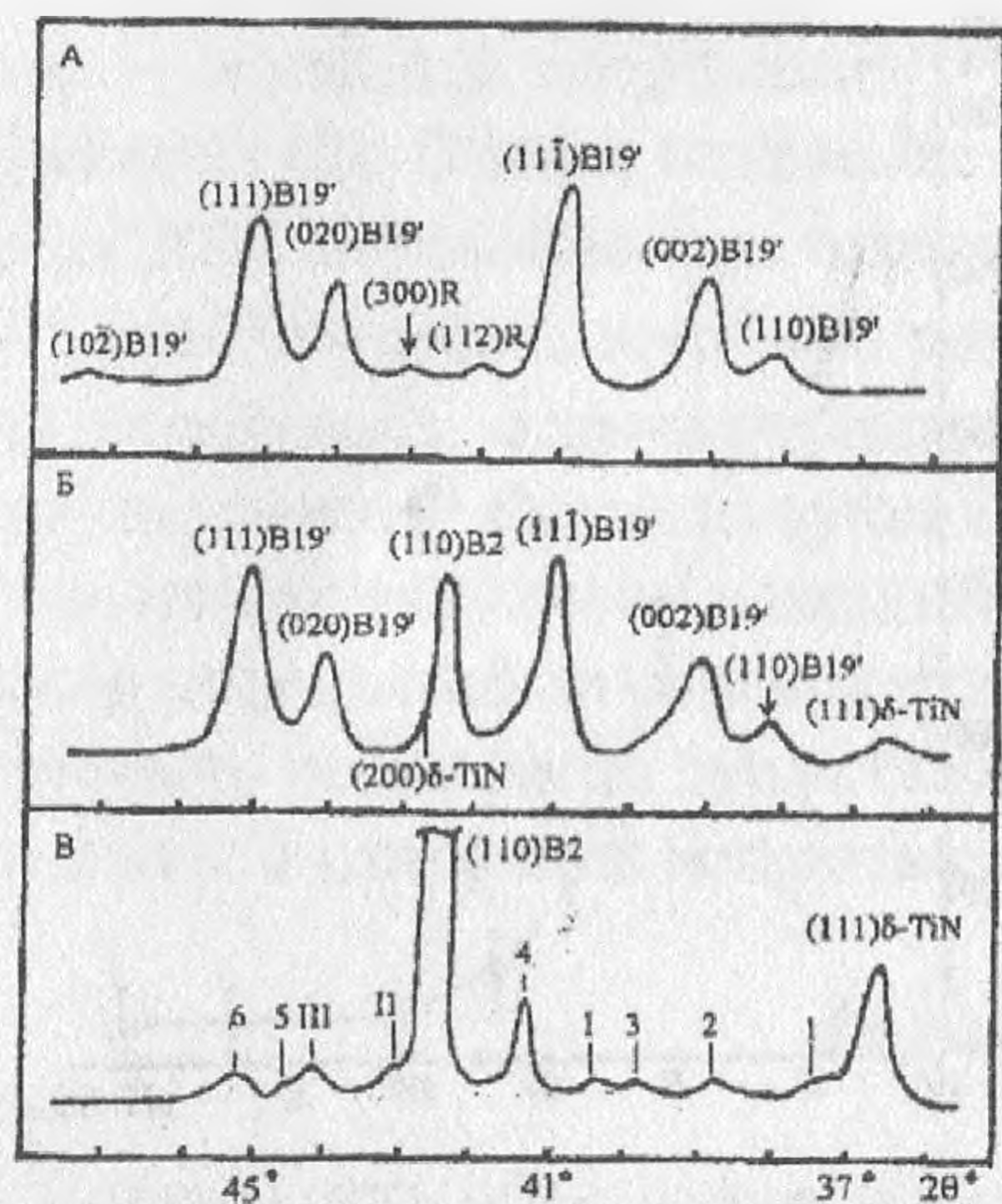


Рис.3 Фрагменты дифрактограмм образцов TiNi в исходном состоянии (а) и после ионного азотирования при 1073K в течение 0.25ч (б) и 4ч (в). (hkl) для Ti_3Ni_4 – в таблице.

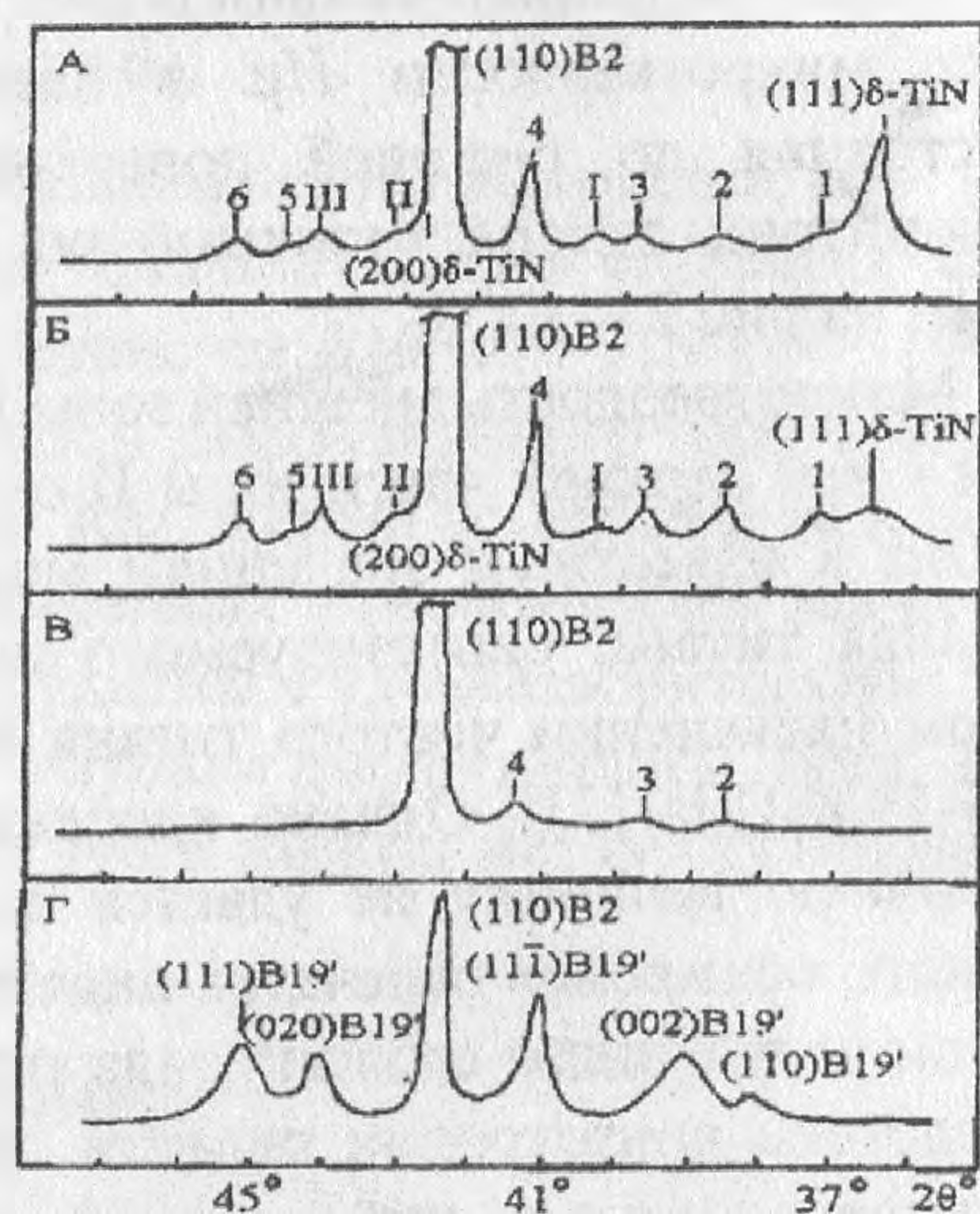


Рис.4 Фрагменты дифрактограмм TiNi, азотированного при 1073K в течение 4ч (А), и после последовательного удаления внешних слоев на глубину 40мкм (Б), 80мкм (В) и 180мкм (Г). (hkl) для Ti_3Ni_4 – в таблице.

№ на рис.3и4	$d, \text{\AA}$ ($\pm 0,001 \text{\AA}$)	(hkl)	Фаза	Параметр элемен- тарной ячейки, ($\pm 0,06 \text{\AA}$)
1.	2,422	(332)	$\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}$	11,36
2.	2,321	(422)	—	11,30
3.	2,265	(430), (511)	—	11,33
4.	2,187	(511), (333)	—	11,30
5.	2,040	(530), (433)	—	11,36
6.	2,005	(440)	—	11,34
I.	2,22	(113)	Ti_3Ni_4	Индексы отражений взяты из работы [4].
II.	2,089	(211)	—	
III.	2,048	(320)	—	

Учитывая ограниченную глубину проникновения $\text{CuK}\alpha$ -излучения, сканируемый слой, в котором формируется $\sim 90\%$ интенсивности наблюдаемых отражений, в образцах непосредственно после завершения азотирования (рис.3) включает внешнюю зону I и большую часть зоны II.

После удаления внешнего слоя азотированных образцов на глубину, приблизительно соответствующую толщине зоны I по данным металлографического анализа, поверхность образцов приобретает характерный металлический блеск, а интенсивность отражений (111) δ -TiN при этом резко уменьшается (рис.4).

Из рис.3 видно, что после непродолжительного азотирования (0,25ч) в структуре зоны III еще сохраняется моноклинный мартенсит $B19'$, но наряду с ним уже появляется кубическая $B2$ фаза. После 4 часов азотирования в зоне II весь объем TiNi имеет $B2$ структуру. На дифрактограммах образцов после азотирования в течение 4 часов, кроме отражений δ -TiN и $B2$ фазы TiNi, присутствуют интенсивные отражения фазы $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}$ с ГЦК структурой и параметром решетки $\sim 11,33 \pm 0,03 \text{\AA}$. Интенсивность отражений этой фазы при удалении внешнего слоя со структурой δ -TiN не только не уменьшается, но даже усиливается (рис.4), так как при этом исчезает эффект поглощения излучения зоной I. Из этого следует, что $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}$, наряду с δ -TiN, в виде дисперсных частиц и $B2$ -фазой TiNi входит в состав зоны II. После удаления внешнего слоя на глубину $\sim 100 \text{ мкм}$ на дифрактограммах исчезают и отражения фазы $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{N}$, а видны только отражения $B2$ - фазы.

При дальнейшем увеличении толщины удаленного слоя от 100 до $\sim 160 \text{ мкм}$, то есть вблизи нижней границы зоны III, появляется и незначительно увеличивается интенсивность отражений моноклинного мартенсита $B19'$. На дифрактограммах, полученных после удаления слоя глубиной 180 мкм даже слабых следов присутствия $B2$ фазы не наблюдается, а видны лишь отражения мартенсита $B19'$, идентичного мартенситу $B19'$ в центральной зоне азотированных образцов.

Обобщение результатов рентгеноструктурных исследований, измерений микротвердости и послойного рентгеноструктурного анализа позволяет построить распределение фазового состава по сечению диффузионного слоя, сформировавшегося после 4 часов ионного азотирования эквиаомного никелида титана в представленном на рис.5 виде. Общая ширина диффузионной зоны с модифицированной в процессе азотирования структурой составляет не менее 180 мкм. Видно, что зона III имеет сложную структуру с последовательным чередованием подзон, отличающихся фазовым составом. Но при этом следует еще раз отметить, что границы между подзонами зоны III проведены условно. Резкого изменения фазового состава и концентрации компонентов в фазах $B2$ и $B19'$ TiNi при этом не наблюдается.

Основными особенностями диффузионной зоны в эквипотенциальном TiNi после ионного азотирования при 1073K являются, таким образом, ее структура с изменяющимся фазовым составом слоев и наличие перераспределения титана и никеля в подзонах, непосредственно примыкающих к внешнему слою δ -TiN, которые не наблюдаются после газового азотирования при 773-973K длительностью от 3 до 36 часов сплава этого же состава [1]. Возможно, что такое различие внутренней структуры приповерхностных слоев обусловлено влиянием температуры, при которой проводится азотирование, на характер диффузионных процессов, так как и после газового азотирования в течение 6 часов при 1173K распределение микротвердости в поперечном сечении диффузионного слоя подобно приведенному на рис.2, но в [1] описание структуры сплава ниже слоя δ -TiN приведено очень сжато. Кроме того, важной является еще одна особенность ионного азотирования никелида титана. Из анализа результатов [1] следует, что микротвердость внешнего слоя δ -TiN резко (в 2 раза) уменьшается при увеличении температуры изохронных (6ч) отжига от 773K до 973K и 1173K. После ионного азотирования при 1073K в течение 4ч H_v даже в зоне II вблизи зоны I остается близкой к микротвердости δ -TiN.

В заключение следует отметить, что полученный таким способом слой нитрида титана и следующая за ним зона II характеризуются высокими прочностными свойствами и хорошей связью с залегающими ниже слоями. В процессе деформации до разрушения образцов не обнаружено развития магистральных трещин, проходящих через всю поверхность слоя δ -TiN, или его шелушения. При этом на поверхности δ -TiN наблюдается лишь развитие систем квазипериодических микротрещин, закономерно ориентированных по отношению к направлению внешнего напряжения σ (перпендикулярно σ или $\pm 45^\circ$ к нему), и локализованных внутри фрагментов (максимальный размер ~ 200 -250мкм), возникающих как отражение сложных механизмов развития деформации в азотированных сплавах TiNi, исследования которых ведутся в настоящее время. Период и длина микротрещин зависят от длительности азотирования: 2-4 и 40-70 мкм после 1 ч и 10-15 и 200-250мкм после 4 ч, соответственно. Развитие микротрещин из поверхностной зоны нитридов также блокируется в глубине зоны II в процессе деформации. На шлифах узких боковых граней образцов, растянутых до разрушения, отчетливо видны следы микропластической деформации вокруг микротрещин, но распространение микротрещин в зону III не наблюдали. Разрушение образцов, скорее всего, обусловлено их внутренними дефектами, возникающими при изготовлении полуфабрикатов в виде листов, но обсуждение этих проблем не входит в задачу данной работы.

Список литературы.

1. Шашков О. Д. //Изв. АН СССР. Металлы. – 1986. – №5. С. 147 – 152.
2. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов. – М.: Машиностроение, 1979. – 133 с.
3. Андриевский А. Р., Спивак И. И. Прочность тугоплавких соединений. Справочник. – Челябинск: Металлургия, 1989. – 368 с.
4. Сабури Т. //Киндзоку: Metals and technology, 1989. - Vol.59. - №8. Р. 11 – 18.

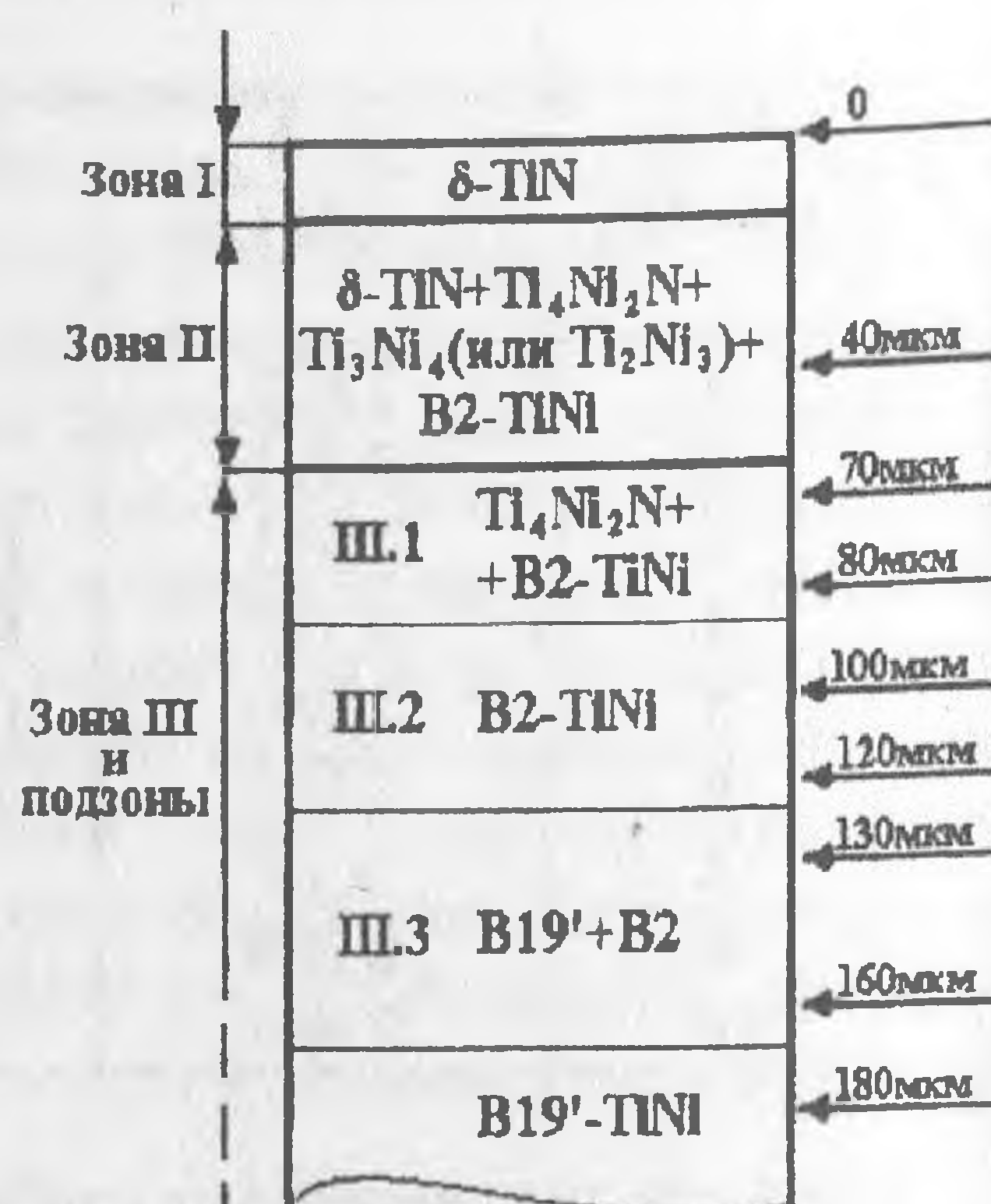


Рис.5 Фазовый состав диффузионной зоны эквипотенциального TiNi после азотирования при 1073 K в течение 4 часов.