

Prof. dr inż. Jan KACZMAREK  
IPPT - PAN  
Doc. dr inż. Jerzy ŁUNARSKI  
Politechnika Rzeszowska  
Mgr inż. Waldemar SIEJKOWSKI  
Politechnika Krakowska

PRZECIWMĘCZENIOWA IMPLANTACJA JONÓW  
AZOTU DO WARSTWY WIERZCHNIEJ STOPÓW  
TYTANU WT1-0 i WT3-1<sup>/x/</sup>

W pracy przedstawiono wyniki badań zmęczeniowych tytanu technicznego WT1-0 i wysokowytrzymałego stopu WT3-1 po implantacji jonów azotu, przy dwóch ustalonych temperaturach implantowanych próbek. Badania przeprowadzono na wibratorze elektrodynamicznym. Granicę wytrzymałości zmęczeniowej, w warunkach zginania wahadłowego, wyznaczono tzw. metodą schodkową. Wyniki badań wskazują, że zastosowana technologia implantacji jonów azotu podwyższa granicę wytrzymałości zmęczeniowej.

#### WPROWADZENIE

Lekkie, odporne chemicznie, wytrzymałe doraźnie i zmęczeniowo stopy tytanu znalazły szerokie zastosowanie w budowie maszyn i urządzeń, zwłaszcza w konstrukcjach lotniczych i morskich. Jedynie złe własności tribologiczne stopów tytanu, spowodowane dużym współczynnikiem tarcia oraz skłonnościami do adhezji i kohezji, ograniczają ich zastosowanie w węzłach tarcia /8/.

Polepszenie własności ciernych jest możliwe w wyniku nasycenia dyfuzyjnego warstwy wierzchniej stopów tytanu azotem, tlenem lub węglem / znane związki TiN, TiO, TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC / /7/.

---

<sup>/x/</sup> Oznaczenia handlowe stopów tytanu produkowanych w ZSRR

Prowadzona w tym kierunku modyfikacja warstwy wierzchniej wywołuje jednak jeden niepożądany efekt - znaczny spadek wytrzymałości zmęczeniowej nasyconych stopów.

Przykłady zmian granicy wytrzymałości zmęczeniowej nasyconych dyfuzyjnie stopów tytanu podano za G.I. Kapyrinem w tab.1 / 4/.

Tablica 1

Wyniki badań zmęczeniowych wybranych stopów tytanu po nasyceniu dyfuzyjnym azotem, tlenem i węglem /  $R_m$  - wytrzymałość na rozciąganie,  $Z_G$  - granica wytrzymałości zmęczeniowej/.

Stop	$R_m$ /MPa/	Obróbka powierzchniowa	$Z_G$ /MPa/
titan techn.	594	polerowanie	375
		azotowanie w azocie: 790°C - 16 h	285
		oksydowanie w czystym tlenie: 790°C - 16 h	280
		nawęglanie /x/	260
Ti-4Al-2V	753	toczenie	400
		oksydowanie w powietrzu: 800°C - 4 h	260
		azotowanie w mieszaninie: argon + 3%N, 800°C - 12 h	300
Ti-4Al	650	toczenie	380
		azotowanie w mieszaninie: argon + 3%N, 800°C - 12 h	260
Ti-6Al-3Mo -2Cr	1030	toczenie	445
		oksydowanie w powietrzu: 800°C - 4 h	280

/x/ Brak dokładniejszych danych dla procesu nawęglania

Za główne przyczyny spadku własności zmęczeniowych, po nasyceniu dyfuzyjnym, można uważać rozrost ziarn towarzyszący procesom wielogodzinnego nagrzewania w wysokich temperaturach oraz nieuniknioną w wielu wypadkach dyfuzję zanieczyszczeń /6,11/.

Biorąc pod uwagę czystość strumienia jonów implantowanych, ich wysoką energię i tendencję do amorfizacji struktur, a także relatywnie niską temperaturę próbek w czasie implantacji /3,9/ - założono, że implantacja jonów azotu, w celu wytworzenia odpornego na ścieranie azotku tytanu, nie spowoduje rozrostu ziarn i tym samym nie obniży granicy wytrzymałości zmęczeniowej badanych stopów.

Do przyjęcia takiego założenia skłaniały również dane literaturowe dotyczące innych stopów tytanu, poddanych procesowi implantacji azotem i węglem /1/.

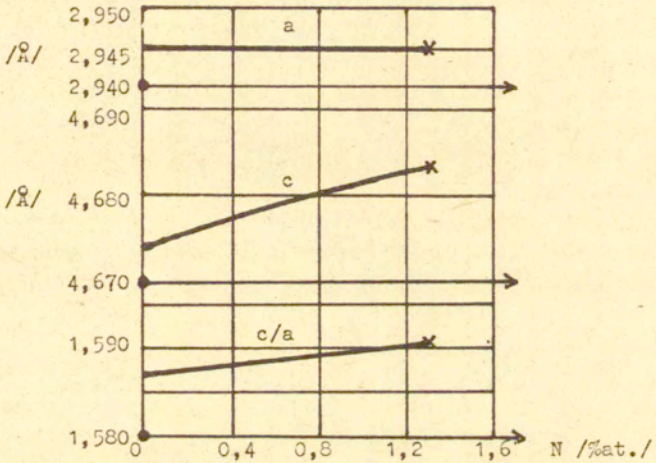
#### WPLYW AZOTU NA WŁASNOŚCI TYTANU

Charakteryzując krótko / na podstawie dostępnych danych literaturowych/ wpływ azotu na własności tytanu, należy zauważyć, że azot mający mały promień atomowy tworzy szereg roztworów stałych, śródwęzłowych z tytanem  $\alpha$  i tytanem  $\beta$  /12/. Obserwowane, w wyniku wzrostu zawartości azotu, zwiększenie parametru "c" sieci heksagonalnej tytanu  $\alpha$  /rys.1/ wywołuje naprężenia ściskające w warstwie wierzchniej i w konsekwencji doprowadza do istotnych zmian własności mechanicznych /10/. W miarę wzrostu zawartości azotu do 1,5% /rys.2/ silnie wzrasta wytrzymałość doraźna, natomiast znacznie maleje wydłużenie względne.

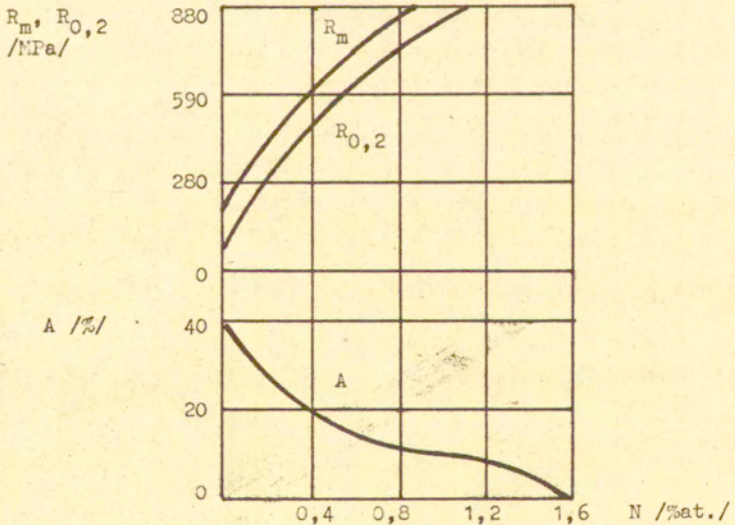
Obecność azotu w tytanie  $\alpha$  wywiera też znaczny wpływ na jego twardość, co wynika z przybliżonego równania /10/:

$$HB = 1960\sqrt{\%N} + 1580\sqrt{\%O} + 450\sqrt{\%C} + 200\sqrt{\%Fe} + 570 \text{ /MPa/}$$

Przytoczone wyżej informacje techniczne, choć nie odnoszą się wprost do struktur pochodzenia implantacyjnego, potwierdzają jednak duże znaczenie azotu w modyfikowaniu własności mechanicznych tytanu i jego stopów.



Rys.1. Wpływ atomowej zawartości N na parametry /a/ oraz /c/ sieci tytanu  $\alpha$  /12/



Rys.2. Wpływ atomowej zawartości N na mechaniczne własności tytanu  $\alpha$  /10/:  $R_m$  - wytrzymałość na rozciąganie,  $R_{0,2}$  - umowna granica plastyczności, A - wydłużenie względne

PREPARATYKA I METODYKA BADAŃ WŁASNYCH

Badania przeprowadzono na próbkach z tytanu technicznego WT1-0 oraz wysokowytrzymałego stopu tytanu WT3-1 /tab.2/.

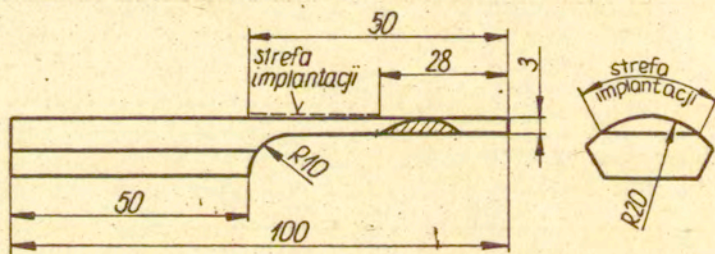
Tablica 2

Charakterystyki techniczne stopów tytanu WT1-0 i WT3-1 według GOST 19807-74

WT1-0 / $\alpha$ / - tytan techniczny		
skład chemiczny:		obróbka cieplna:
C - 0,07	O <sub>2</sub> - 0,12	-wyzarzanie izotermiczne 983 K - 1 h
Fe - 0,20	N <sub>2</sub> - 0,04	-chłodzenie w powietrzu
Si - 0,10	H <sub>2</sub> - 0,01	
wytrzymałość na rozciąganie	R <sub>m</sub> = 350 + 500 MPa	
wydłużenie względne	A = 30 %	

WT3-1 / $\alpha$ + $\beta$ / - stop tytanu z grupy wysokowytrzymałych i żarowytrzymałych		
skład chemiczny:		obróbka cieplna:
Al - 3,5 + 7,0	C - 0,1	-wyzarzanie izotermiczne 1173 K - 2h i 923 K - 2h
Mo - 2,0 + 3,0	Zr - 0,5	-chłodzenie w powietrzu
Cr - 0,8 + 2,3	O <sub>2</sub> - 0,18	
Si - 0,15+ 0,4	N <sub>2</sub> - 0,05	
Fe - 0,2 + 0,7	H <sub>2</sub> - 0,015	
	R <sub>m</sub> = 950 + 1200 MPa	
	A = 10 + 16 %	

Próbki wycięto z pręta  $\phi 40$ , wyżarzono izotermicznie w temperaturach zalecanych normą i ukształtowano obrabiając mechanicznie /rys.3/. Chropowatość powierzchni przeznaczonych pod implantację mieściła się w zakresie  $Ra = 0,6 \pm 0,8 \text{ } \mu\text{m}$ . Do badań każdego z wymienionych stopów wykonano 16 próbek dla wariantu bez implantacji i po 12 próbek dla ustalonych dwóch wariantów temperaturowych implantacji  $N^+$ .



Rys.3. Kształt próbki do badań zmęczeniowych, z zaznaczoną strefą implantacji

Przygotowane próbki poddano procesom implantacji - w Pracowni Techniki Jonowych Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie - zgodnie z danymi zestawionymi w tab.3.

Tablica 3

Charakterystyka przeprowadzonych procesów implantacji jonów azotu do warstw wierzchnich stopów WT1-0 i WT3-1

materiał próbki	energia jonów /keV/	dawka jonów / $\text{cm}^{-2}$ /	temperatura implant. próbki/K/ /x/	czas implantacji /h/
WT1-0	100	$1 \times 10^{17}$	373	3
			573	1
WT3-1	70	$1 \times 10^{17}$	373	3
			573	1

/x/ Pomiar temperatury był prowadzony z dokładnością do kilkunastu stopni

Badania zmęczeniowe, w warunkach zginania wahadłowego, przeprowadzono na odpowiednio oprzyrządowanym wibratorze elektrodynamicznym o mocy 1 /kW/, z możliwością regulacji drgań stołu w zakresie od 5 /Hz/ do 10 /kHz/. Konstrukcja tego stanowiska badawczego została opracowana w Zakładzie Technologii Maszyn Politechniki Rzeszowskiej /6/.

Dla stopu WT3-1 założono bazę próby zmęczeniowej  $N_G = 5 \times 10^6$  cykli obciążeń, przy ich częstotliwości  $f = 1000$  /Hz/. Natomiast dla stopu WT1-0, ze względu na jego znaczne tłumienie wewnętrzne, próby przeprowadzono przy częstotliwości obciążeń  $f = 165$  /Hz/ i przyjętej bazie próby  $N_G = 1 \times 10^6$  cykli. Granicę wytrzymałości zmęczeniowej wyznaczono tzw. metodą schodkową /2/.

#### ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

Wyniki przeprowadzonych badań zmęczeniowych i ich opracowanie statystyczne podano w tab.4.

Z zestawionych danych wynika, że wszystkie serie próbek z warstwami implantowanymi wykazują wyraźny wzrost granicy wytrzymałości zmęczeniowej, niezależnie od tego czy są wykonane ze stopu WT1-0 /o niskiej wytrzymałości i dobrej plastyczności / czy też ze stopu WT3-1 /o wysokiej wytrzymałości i nieco gorszej plastyczności/.

Użycie do badań tak różnych stopów tytanu było podyktowane względami poznawczymi. Z jednej strony, takie rozszerzenie zakresu badań pozwoliło sprawdzić uniwersalność technologii implantacji jonów. Z drugiej strony natomiast, wymagało ustalenia różnych baz prób zmęczeniowych dla obu materiałów, co w konsekwencji uniemożliwiało bezpośrednie porównanie bezwzględnych przyrostów granicy wytrzymałości zmęczeniowej  $\Delta Z_{GW}$ .

W dalszych rozważaniach posłużono się więc względnymi przyrostami granicy wytrzymałości zmęczeniowej  $\Delta Z_{GW} / Z_{GW}$ .

W zależności od przyjętych warunków implanacji jonów oraz zmęczeniowego obciążenia próbek, otrzymano następujące, względne przyrosty granicy wytrzymałości zmęczeniowej:

- dla stopu WT1-0: 35,2 + 41,7 %
- dla stopu WT3-1: 13,7 + 16,7 %

Tablica 4

Wyniki przeprowadzonych badań zmęczeniowych. Rozproszenie wyników podano osobno dla próbek pękniętych i niepękniętych - przy założonym 95 % poziomie ufności.

stop	warunki badań zmęczeniowych $N_0$ /ilicykli/ $f$ /Hz/	rodzaj obróbki warstwy wierzchniej	$Z_{Ew}$ /Mpa/	$\Delta Z_{Ew}$ /Mpa/	$\Delta Z_{Ew}/Z_{Ew}$ /%/	rozproszenie wyników dla próbek:	
						rozpękniętych	niepękniętych
WT1-0	$N_0 = 1 \times 10^6$ $f = 165$	toczenie wykańczające, bez implantacji	307	-	-	$\pm 54,9$	$\pm 34,2$
		toczenie j.w., implantacja : $T=373$ K	435	+ 128	+ 41,7	$\pm 16,1$	$\pm 16,1$
		toczenie j.w., implantacja : $T=573$ K	415	+ 108	+ 35,2	$\pm 13,6$	$\pm 13,6$
WT3-1	$N_0 = 5 \times 10^6$ $f = 1000$	toczenie wykańczające, bez implantacji	620	-	-	$\pm 49,6$	$\pm 39,2$
		toczenie j.w., implantacja : $T=373$ K	705	+ 85	+ 13,7	$\pm 40,4$	$\pm 32,5$
		toczenie j.w., implantacja : $T=573$ K	725	+ 105	+ 16,7	$\pm 32,6$	$\pm 32,6$



W przypadku wyżej stopowego WT3-1, wpływ temperatury implantowanych próbek i czasu implantacji na zmienność wskaźnika  $\Delta Z_{\text{EW}}/Z_{\text{EW}}$  jest niewielki. Obserwuje się 3% wyższą  $\Delta Z_{\text{EW}}/Z_{\text{EW}}$  przy wzroście temperatury implantowanych próbek z 373 /K/ do 573 /K/ i odpowiednim skróceniu czasu implantacji z 3 /h/ do 1 /h/. Natomiast w przypadku tytanu technicznego WT1-0 zanotowano zależność odwrotną. Taki sam wzrost temperatury implantowanych próbek i skrócenie czasu implantacji wywołuje obniżenie wskaźnika  $\Delta Z_{\text{EW}}/Z_{\text{EW}}$  o 6,5 %.

Wyjaśnienie tego zjawiska wymagać będzie jeszcze określenia rozkładu głębokościowego jonów wprowadzonych do warstwy wierzchniej badanych stopów.

Zwraca uwagę fakt, że w obu przypadkach implantowania znacznemu zawężeniu uległy zakresy w jakich mieszczą się wyznaczone granice wytrzymałości zmęczeniowej /przy założonym poziomie ufności  $P = 95 \%$ /.

Dla stopu WT1-0 rozproszenie wyników dla wariantu bez implantacji wynosi  $\pm 54,9$  /MPa/ /ponieważ próbek pękniętych było mniej przedział ten jest bardziej miarodajny niż przedział  $\pm 34,2$  /MPa//. Natomiast dla wariantów z warstwami implantowanymi rozproszenie wynosiło  $\pm 16,1$  /MPa/ dla  $T = 373$  /K/ i  $13,6$  /MPa/ dla  $T = 573$  /K/.

Podobnie jak w stopie WT1-0, zakresy w jakich mieszczą się granice wytrzymałości zmęczeniowej stopu WT3-1 są mniejsze w próbkach z warstwami implantowanymi niż w próbkach bez takich warstw. Zmniejszenie to nie jest jednak tak znaczne jak w stopie WT1-0. Wynosi ono  $\pm 40,4$  /MPa/ dla  $T = 373$  /K/ i  $\pm 32,6$  /MPa/ dla  $T = 573$  /K/, przy rozproszeniu wyników dla próbek bez warstwy implantowanej, wynoszącym  $\pm 49,6$  /MPa/.

#### WNIOSKI

1. Implantacja jonów azotu do wierzchnich warstw stopów tytanu zwiększa wytrzymałość zmęczeniową tych stopów w granicach:
  - a/ 13....16 % dla wysokowytrzymałego stopu WT3-1 przy bazie próby zmęczeniowej  $N_E = 5 \times 10^6$  cykli obciążeń
  - b/ 35.....41 % dla tytanu technicznego WT1-0 przy bazie

próby zmęczeniowej  $N_G = 1 \times 10^6$  cykli obciążeń

2. Rozproszenie wyników badań zmęczeniowych w poszczególnych seriach próbek poddanych implantacji było mniejsze, niż w seriach próbek nie poddanych implantacji. Dla serii próbek poddanych implantacji, relatywne zmniejszenie rozproszenia wyników badań zmęczeniowych wynosi:
- a/ 18...34 % w przypadku stopu WT3-1
  - b/ 71...75 % w przypadku stopu WT1-0

W związku z powyższymi stwierdzeniami nasuwają się pewne uwagi. Wysoki wzrost wytrzymałości zmęczeniowej tytanu technicznego po implantacji jonów azotu wynika zapewne, nie tyle z "doskonałości" technologii implantacji, co ze względnej "niedoskonałości" wytrzymałościowej tego materiału. Za technicznie istotny, proponuje się przyjąć wynik uzyskany dla stopu WT3-1, ponieważ ma on wysoką, wyjściową wytrzymałość zmęczeniową.

Osiągnięty dla WT3-1 stopień wzrostu granicy wytrzymałości zmęczeniowej po implantacji jest analogiczny lub nieco tylko mniejszy od stopnia wzrostu granicy wytrzymałości zmęczeniowej po nagniataniu. Przyrost wytrzymałości zmęczeniowej po pneumokulkowaniu i statycznym nagniataniu kulką wynosił 17 % /5/. Technologie nagniatania warstwy wierzchniej nie zapewniają jednak w przypadku stopu WT3-1 odpowiedniej trwałości węzłów ciernych /6/.

#### LITERATURA

1. CAROSELLAC A., HIRVONEN J.K., KANT R.A., SINGER I., et. al.: Improvement of metal properties by ion implantation, Thin Solid Films 63/1979/5-10
2. DIXON W.I., MOOD A.M.: A method for obtaining and analysing sensitivity data, Journal Amer. Statist. Ass. 48/1948
3. KACZMAREK J. i in.: Badania procesów konstituowania stanu warstwy wierzchniej oraz jej własności użytkowych za pomocą wybranych metod technologicznych, Sprawozdanie PW 05.1 1 - ZUM 6 / Archiwum IPPT PAN / 1979
4. KAPYRIN G.I.: Titanovyje splawy v mašinostrojenii, Mašinostrojenije, Leningrad 1977

5. ŁUNARSKI J.: Vlijanije struktur peregretogo vysokopročnogogo titanovogo splava VT3-1 na jego mehaničeskije i ustaloštnyje svojstva, Mater. Konf. "X Celostatne dni tepelnego spracovanija", Brno 1984
6. ŁUNAREKI J.: Właściwości fizyczne i użytkowe stopów tytanu po procesie nagniatania dynamicznego, Rozprawy 35 - Wyd. Politechniki Rzeszowskiej, 1982
7. MINKIEVIČ A.N.: Chimiko-tjermičeskaja obrabotka metallov i splavov, Mašinostrojenije, Moskva 1965
8. RABINOWICZ E.: Friction and Wear of Materials, J. Wiley and Sons, New York 1965
9. ROSIŃSKI W.: Wybrane zastosowania implantacji jonów w nauce i technice, Ossolineum PAN, Wrocław 1978
10. Titan. Svojstva, syrjevaja baza, fiziko-chimičeskije osnovy i sposoby polučenija, Rjed. GARMATA V.A., Izdatjelstvo Mjetallurgja, Moskva 1983
11. TURNER N.G., ROBERTS W.T.: Fatigue behaviour of Ti., Trans. AIME, 242/7/1968
12. ZWICKER U.: Titan und Titanlegierungen, Springer Verlag, Berlin 1974