

УДК 539.319

DOI: <https://doi.org/10.32515/2414-3820.2023.53.264-270>**А. В. Рутковський**, ст. наук. співр., канд. техн. наук*Інститут проблем міцності ім. Г. С. Писаренко НАН України, м. Київ, Україна***С.І. Маркович**, доц., канд. техн. наук, **С.О. Магопець**, доц., канд. техн. наук,**В.С. Маркович**, магістр*Центральноукраїнський національний технічний університет, м. Кропивницький, Україна**e-mail: rut2000@ukr.net, marko60@ukr.net, magserg@ukr.net, markovich241082@gmail.com*

## Дослідження залежності мікротвердості модифікованих поверхонь титанових сплавів від глибини насичення азотом при вакуумному іонному плазмовому азотуванні в термоциклічному режимі

Проведено дослідження титанових сплавів зі зміцненим азотованим шаром методом вакуумного іонного плазмового азотування в термоциклічному режимі для визначення закономірності впливу параметрів дифузійного насичення на мікротвердість. Встановлено, що величина мікротвердості залежить від фазового складу поверхні. На поверхні сплаву VT1-0 після азотування утворюються три фази TiN, Ti<sub>2</sub>N і Ti<sub>x</sub>(N). Твердість поверхневого шару азотованого титану залежить від співвідношення цих фаз і тим вища, чим більша кількість фази TiN. За рахунок зміни параметрів процесу вакуумного іонного азотування в імпульсному режимі (температури, тиску, складу насичуючого середовища і часу азотування) можна змінювати фізико-механічні характеристики (глибину дифузійного шару до 300 мкм, мікротвердість до 9600 МПа, різний градієнт твердості по глибині, фазовий склад азотованих поверхонь і т.д.), отримувати поверхневі шари з різним фазовим складом ( $\alpha$ ,  $\gamma'$  та  $\epsilon$  - фази) із нітридною зоною і без неї, залежно від температури, тиску, складу середовища, що насичує, та розміру температурних циклів, що дозволяє оптимізувати властивості поверхневого шару в конкретних умовах експлуатації. Збільшення часу азотування титанових сплавів сприяє збільшенню товщини азотованого шару до 300 мкм. Додавання в насичуюче середовище інертних газів гелію і аргону сприяє збільшенню пластичності та товщини азотованого шару.

**титанові сплави, модифікована поверхня, азотування, мікротвердість**

**Постановка проблеми.** Титанові сплави мають унікальні властивості, серед яких висока питома міцність, корозійна стійкість і досить висока температура плавлення. Однак, застосування даних матеріалів обмежує їх невисока твердість, надзвичайно низька зносостійкість, висока схильність до налипання, великий коефіцієнт тертя в парі практично з усіма матеріалами, висока хімічна активність під час нагрівання вище 500°C та чутливість до концентраторів напружень. Дані недоліки можна усунути шляхом нанесення покриттів або за рахунок зміни структурного стану поверхневих шарів матеріалу за допомогою їх модифікації різними технологіями [1–4].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Актуальним є модифікація поверхні сплавів титану шляхом використання методів з мінімальним або низьким термічним впливом, зокрема, методом вакуумного іонного азотування в імпульсному режимі. При цьому використання ефекту аномального масопереносу азоту в поверхні деталі, що обробляється, шляхом створення поля термічних напружень в поверхневому шарі за рахунок циклічного включення та виключення тліючого розряду та циклічної зміна

температури дозволяє скоротити в 3...5 разів потрібну потужність джерел електричного живлення. Така модифікація поверхні підвищить довговічність, межу витривалості та зносостійкість титанових сплавів. Збільшення часу азотування титанових сплавів сприяє збільшенню товщини азотованого шару до певних меж по параболічній залежності. Додавання в насичуюче середовище інертних газів гелію і аргону сприяє збільшенню пластичності та товщини азотованого шару [5–9]. Тому дослідження впливу глибини насичення азотом на мікротвердість поверхні титанових сплавів та можливості управління процесом формування при даній технології модифікації є актуальною задачею.

**Постановка завдання.** Провести дослідження титанового сплаву зі зміцненим азотованим шаром для отримання експериментальних результатів щодо визначення закономірності впливу параметрів дифузійного насичення на мікротвердість. Визначити характеристики поверхневого шару, визначити закономірності їх формування для встановлення можливості керування ними внаслідок зміни параметрів технологічного процесу.

**Виклад основного матеріалу.** Дослідження мікротвердості зміцнених поверхневих шарів проводилися на металографічних шліфах за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3М, кут між протилежними гранями алмазної пірамідки –  $136^\circ$ , навантаження – 0,98 Н, час витримування під навантаженням – 20 с, крок вимірювання по товщині зразка – 30...40 мкм. Визначали середнє значення мікротвердості за результатами п'яти вимірювань. В процесі досліджень властивостей поверхні титану VT1-0 після різних режимів азотування контролювались товщини нітридного шару з використанням мікроструктурного аналізу на мікроскопі МІМ-10 і фазовий склад поверхневого шару на установці ДРОН-3М.

В таблиці 1 наведені результати досліджень мікротвердості поверхні титану VT1-0 після азотування за різними режимами. З таблиці видно, що в результаті азотування мікротвердість поверхні збільшилась від 1998 МПа до 7390 МПа (режим 1). При цьому в залежності від значень технологічних параметрів мікротвердість поверхневого шару змінювалась від 5126 МПа (режим 8) до 7390 МПа (режим 1). Неазотований VT1-0 має вихідну мікротвердість поверхні після шліфування ~ 2000 МПа.

Таблиця 1 – Характеристики азотованого шару титанового сплаву VT1-0 після різних режимів вакуумного іонного азотування в імпульсному режимі

№ режиму	Параметри азотування			Мікро-твердість поверхні $H_{100}$ , МПа	Товщина, мкм		Фазовий склад поверхні, об'ємних %		
	T, °C	p, Па	Вміст Ar, %		Азот. шару	Нітридної зони	TiN	Ti <sub>2</sub> N	Ti <sub>2</sub> (N)
1	680	400	70	7390	320	4,0	15,0	18,2	66,8
2	680	240	70	7350	290	3,0	6,9	25,9	67,2
3	640	400	70	5390	180	1,0	1,0	23,5	75,5
4	640	240	70	5863	200	5,0	9,7	18,2	72,1
5	660	320	70	6330	260	9,0	10,6	21,5	67,9
6	680	320	95	6615	240	8,0	10,9	21,2	67,9
7	680	320	45	6420	220	4,5	6,1	20,4	73,5
8	640	320	95	5126	260	0,8	–	24,0	76,0
9	640	320	45	5390	175	4,3	7,9	26,2	65,9
10	660	320	70	6355	250	9,0	10,8	21,6	67,6

Продовження таблиці 1

11	660	400	95	6803	230	4,0	14,1	16,5	69,4
12	660	400	45	6307	350	8,5	7,1	21,2	71,4
13	660	240	95	7182	360	3,5	10,5	20,9	69,5
14	660	240	45	5673	200	10,0	6,5	17,1	76,5
15	660	320	70	6307	250	9,0	10,4	20,8	68,8
Опт.	666	240	45	6760	280	9,5	11,3	22,1	66,6

Джерело: розроблено авторами

Величина мікротвердості залежить від фазового складу поверхні. Як видно з таблиці 2, на поверхні сплаву VT1-0 після азотування утворюються три фази TiN, Ti<sub>2</sub>N і Ti<sub>α</sub>(N). Твердість поверхневого шару азотованого титану залежить від співвідношення цих фаз і тим вища, чим більша кількість фази TiN. Найвищу твердість має фаза TiN, меншу – Ti<sub>2</sub>N. Твердість зони внутрішнього азотування (Ti<sub>α</sub>(N)) змінюється в залежності від концентрації в ній азоту.

Вакуумне іонне плазмове азотування в термоциклічному режимі забезпечує високу твердість титанових сплавів. Товщина твердого нітридного шару при азотуванні титанових сплавів складає не більше 15÷20 мкм, під яким знаходиться зона внутрішнього азотування меншої твердості, яка поступово зменшується до твердості основи.

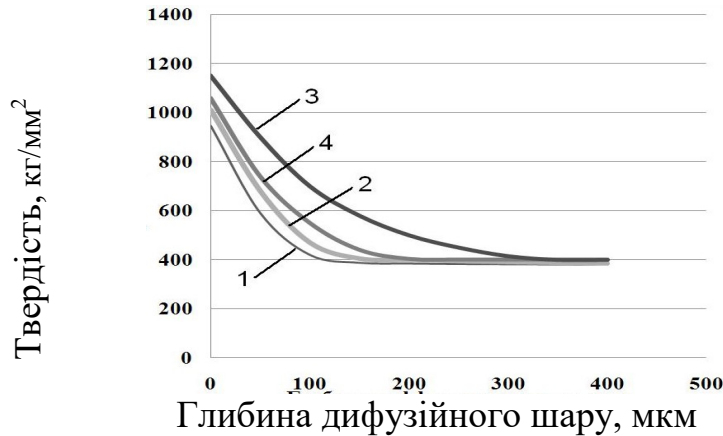
Вакуумне іонне азотування в термоциклічному режимі титанових сплавів дозволяє змінювати в широких межах фізико-механічні характеристики (глибину дифузійного шару до 500 мкм, мікротвердість до 9600 МПа, фазовий склад азотованих поверхонь і т.д.), отримувати поверхневі шари з різним фазовим складом (α, γ' та ε - фази) із нітридною зоною і без неї, залежно від температури, тиску, складу середовища, що насичує (табл. 2, табл. 3), та розміру температурних циклів (рис. 1). При азотуванні в тліючому розряді досягається висока твердість поверхні титанових сплавів – до 10000 МПа, але при цьому різко зменшується пластичність азотованих шарів і на 30 % зменшується границя міцності при розтязі матеріалу (табл. 2).

Таблиця 2 – Вплив температури вакуумного іонного азотування в імпульсному режимі на механічні властивості титанових сплавів

Сплав	$t_H, ^\circ C$	$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$	$\psi$	$h_D, \text{мкм}$
		Н/мм <sup>2</sup>		%		
VT1-0	500	1340	1025	8	13,0	80
	550	1340	1035	9	16,0	95
	600	1330	1030	9	16,5	115
	700	1010	890	4	6	
	900	1050	990	3,5	5,9	
	гартування + старіння	1335	1030	10	22	
VT1-00	500	1355	1050	9	16	90
	550	1360	1060	10	17	105
	600	1355	1050	10	17	130
	700	1060	930	5	8	
	900	1085	950	4	7	
	гартування + старіння	1355	1060	12	25	

Джерело: розроблено авторами

Дослідження показало, що при термоциклічній обробці збільшується швидкість дифузії за рахунок імпульсного впливу на поверхню іонами суміші робочих газів. Проводилася обробка зразків різними режимами термоциклів (0, 20, 50, 100)°С, результати показані на рис. 1.



1 – ізотермічний режим; 2 – цикл  $\pm 20^{\circ}\text{C}$ ; 3 – цикл  $\pm 50^{\circ}\text{C}$ ; 4 – цикл  $\pm 100^{\circ}\text{C}$

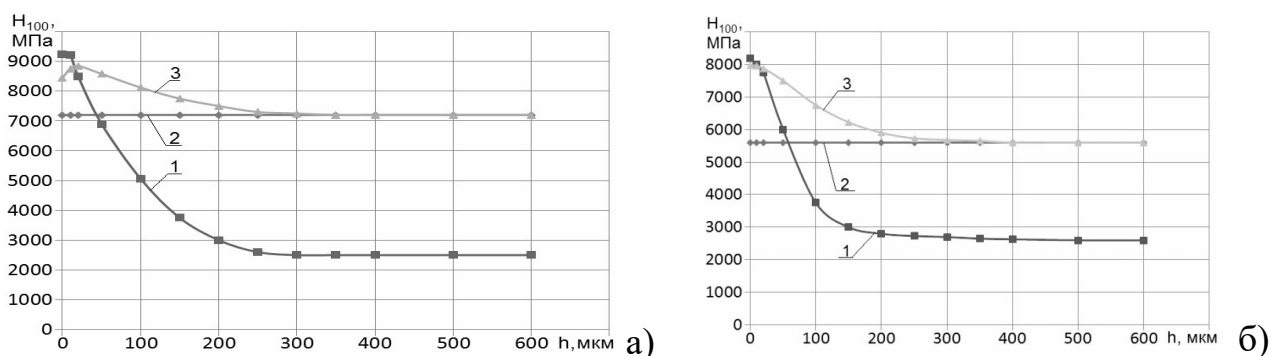
Рисунок 1 – Вплив тривалості циклів на глибину дифузійного шару

Джерело: розроблено авторами

Дослідженнями встановлено, що твердість модифікованого шару досягає високих значень за глибиною при обробці методом йонноплазмового термоциклічного азотування в режимі циклування  $\pm 50^{\circ}\text{C}$ . Мінімальні значення твердості мали зразки, опрацьовані в ізотермічному режимі (цикл дорівнює  $0^{\circ}\text{C}$ ). При дослідженні мікротвердості зразків, зміцнених методом вакуумного іонного азотування в імпульсному режимі, було виявлено її збільшення до 10000 МПа і поступове зменшення до 3500 МПа на глибині до 300 мкм (рис. 1).

Отримані значення мікротвердості в 2,5...3,0 рази більше, ніж у просто термооброблених (загартування при  $870\text{...}890^{\circ}\text{C}$  у маслі, відпуск при  $510\text{...}570^{\circ}\text{C}$ ) зразків (рис. 2).

Залежність зміни глибини азотованого шару від температури азотування титанових сплавів наведено на рис. 3.



1 – вакуумне іонне азотування в імпульсному режимі; 2 – гартування; 3 – нітрогартування

Рисунок 2 – Розподіл мікротвердості від поверхні по глибині титанових сплавів VT1-0 (а) і VT1-00 (б)

Джерело: розроблено авторами

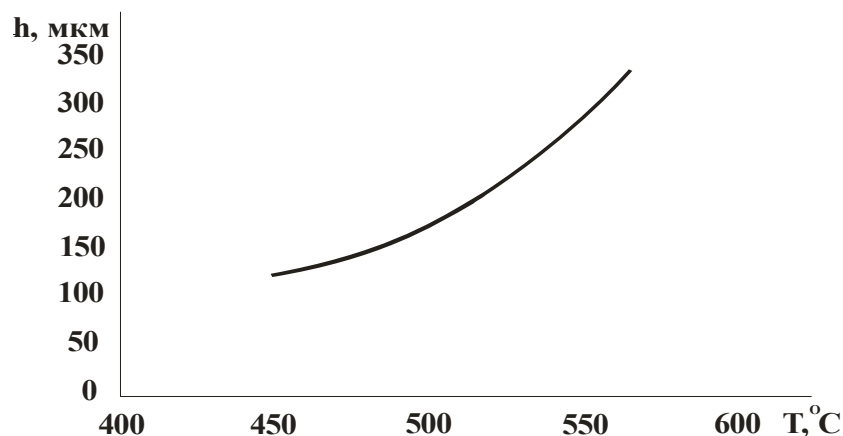


Рисунок 3 – Залежність глибини азотованого шару від температури насичення титанових сплавів тривалістю 8 годин

*Джерело: розроблено авторами*

Дослідження титанового сплаву зі зміцненим азотом шаром дозволили отримати експериментальні результати щодо визначення закономірності впливу параметрів дифузійного насичення на мікротвердість.

За рахунок зміни параметрів процесу вакуумного іонного азотування в імпульсному режимі (температури, тиску, складу насичуючого середовища і часу азотування) можна змінювати фізико-механічні характеристики, структуру, товщину, фазовий і хімічний склади поверхневого азотованого шару в значних межах, а саме: мікротвердість поверхні до 10000 МПа; товщину азотованого шару до 500 мкм; товщину нітридного шару до 25 мкм; різне співвідношення фаз TiN, Ti<sub>2</sub>N, Ti<sub>α</sub>(N); різний градієнт твердості по глибині, що дозволяє оптимізувати властивості поверхневого шару в конкретних умовах експлуатації.

#### **Висновки:**

1. Величина мікротвердості залежить від фазового складу поверхні. На поверхні сплаву VT1-0 після азотування утворюються три фази TiN, Ti<sub>2</sub>N і Ti<sub>α</sub>(N). Твердість поверхневого шару азотованого титану залежить від співвідношення цих фаз і тим вища, чим більша кількість фази TiN. Найвищу твердість має фаза TiN, меншу – Ti<sub>2</sub>N. Твердість зони внутрішнього азотування (Ti<sub>α</sub>(N)) змінюється в залежності від концентрації в ній азоту.

2. За рахунок зміни параметрів процесу вакуумного іонного азотування в імпульсному режимі (температури, тиску, складу насичуючого середовища і часу азотування) можна змінювати фізико-механічні характеристики (глибину дифузійного шару до 300 мкм, мікротвердість до 9600 МПа, різний градієнт твердості по глибині, фазовий склад азотованих поверхонь і т.д.), отримувати поверхневі шари з різним фазовим складом (α, γ' та ε - фази) із нітридною зоною і без неї, залежно від температури, тиску, складу середовища, що насичує, та розміру температурних циклів, що дозволяє оптимізувати властивості поверхневого шару в конкретних умовах експлуатації.

3. Збільшення часу азотування титанових сплавів сприяє збільшенню товщини азотованого шару до 300 мкм. Додавання в насичуюче середовище інертних газів гелію і аргону сприяє збільшенню пластичності та товщини азотованого шару.

## Список літератури

1. Nazmy M., Staubli M. Alloy modification of  $\gamma$ TiAl for improved mechanical properties (Поліпшення механічних властивостей сплаву  $\gamma$ TiAl шляхом модифікації). *Scr. met. Et mater.* 1994. 31, №7. P. 829–833.
2. Гогаєв К.О., Радченко О.К. Деформування титанових сплавів прокатуванням. *Металознавство та обробка металів.* 2001. №4. С. 25–29.
3. Шалапко Ю.І., Гончаров В.В. Підвищення антифрикційних властивостей титанового сплаву OT4 при лазерному опромінуванні поверхні. *Вісн. Технол. ун-ту Поділля.* 1999. № 6. С. 177–178.
4. Yue T.M., Cheung T.M., Man H.C. The effects of laser surface treatment on the corrosion properties of Ti-6Al-4V alloy in Hank's solution. *J. Mater. Sci. Lett.* 2000. 19, №3. P. 205–208.
5. Gurrappa I. Effect of aluminizing on the oxidation of the titanium alloy, IMI 834 (Вплив алюмініювання на окислення титанового сплаву IMI 834). *Oxid. Metals.* 2001. 56, №1-2. P. 73–87.
6. Федірко В., Яськів О., Притула А. Азотування і борування титанових сплавів – перспективи комбінованого оброблення. *Машинознавство.* 2003. №4. С. 23–26.
7. Федорак Р.М. Дифузійне залізнення та цементация титану. *Металознавство та обробка металів.* 1998. №4. С. 52–55.
8. Рутковський А. В., Маркович С.І., Михайлюта С.С. Аналіз напружено-деформованого стану іонноазотованих зразків із покриттям в умовах ізотермічної та термоциклічної повзучості. *Центральноукраїнський науковий вісник. Технічні науки.* 2022. Вип. 6(37), ч. I. С. 3–9
9. Рутковський А.В., Маркович С.І., Михайлюта С.С. Теплостійкість іонноазотованих алюмінієвих сплавів при ізотермічному та термоциклічному впливі. *Центральноукраїнський науковий вісник. Технічні науки.* 2020. Вип. 3(34). С. 72–81.

## Referencis

1. Nazmy, M. & Staubli, M. (1994). Alloy modification of  $\gamma$ TiAl for improved mechanical properties. *Scr. met. Et mater*, 31, 7, 829–833 [in English].
2. Hohaiev, K.O. & Radchenko, O.K. (2001). Deformuvannya tytanovykh splaviv prokatuvanniam [Deformation of titanium alloys by rolling]. *Metaloznavstvo ta obrobka metaliv – Metallurgy and metal processing*, 4, 25–29 [in Ukrainian]
3. Shalapko, Yu.I., Honcharov, V.V. (1999). Pidvyshchennia antyfryktsiinykh vlastyvostei tytanovoho splavu OT4 pry lazernomu oprominiuvanni poverkhni [Increasing the antifriction properties of the OT4 titanium alloy during laser irradiation of the surface]. *Visn. Tekhnol. un-tu Podillia. – Visn. Technol. Podillia University*, 6, 177–178 [in Ukrainian]
4. Yue, T.M., Cheung, T.M. & Man, H.C. (2000). The effects of laser surface treatment on the corrosion properties of Ti-6Al-4V alloy in Hank's solution. *J. Mater. Sci. Lett*, 19, 3, 205–208 [in English].
5. Gurrappa I. (2001). Effect of aluminizing on the oxidation of the titanium alloy, IMI 834. *Oxid. Metals*, 56, 1-2, 73–87 [in English].
6. Fedirko, V., Yaskiv, O. & Prytula, A. (2003). Azotuvannia i boruvannia tytanovykh splaviv – perspektyvy kombinovanoho obrobлення [Nitriding and boronizing of titanium alloys – prospects for combined processing]. *Mashynoznavstvo – Mechanical science*, 4, 23–26. [in Ukrainian]
7. Fedorak, R.M. (1998). Dyfuziine zaliznennia ta tsementatsiia tytanu [Diffusion fertilization and cementation of titanium]. *Metaloznavstvo ta obrobka metaliv – Metallurgy and metal processing*, 4, 52–55 [in Ukrainian]
8. Rutkovskiy, A. V., Markovych, S.I. & Mykhailiuta, S.S. (2022). Analiz napruzhenno-deformovanoho stanu ionnoazotovanykh zrazkiv iz pokryttiam v umovakh izotermichnoi ta termotsyklichnoi povzuchosti [Analysis of the stress-strain state of ion-nitrogenized coated samples under isothermal and thermocyclic creep conditions]. *Tsentrálnoukrainskyi naukovyi visnyk. Tekhnichni nauky – Central Ukrainian scientific bulletin. Technical sciences, Issue 6(37)*, 3–9 [in Ukrainian]
9. Rutkovskiy, A.V., Markovych, S.I. & Mykhailiuta, S.S. (2020). Teplostiikist ionnoazotovanykh aliuminiyevykh splaviv pry izotermichnomu ta termotsyklichnomu vplyvi [Heat resistance of ion-nitrogenized aluminum alloys under isothermal and thermocyclic exposure]. *Tsentrálnoukrainskyi naukovyi visnyk. Tekhnichni nauky – Central Ukrainian scientific bulletin. Technical sciences, Issue 3(34)*, 72–81. [in Ukrainian]

**Anatoly Rutkovskiy**, PhD tech. sci, Senior Researcher

*National Academy of sciences of Ukraine G.S. Pisarenko institute for problems of strength, Kyiv, Ukraine*

**Sergiy Markovych**, Assos. Prof., PhD tech. sci, **Sergiy Magopec**, Assos. Prof., PhD tech. sci., **Viktor Markovych**

*Central Ukrainian National Technical University, Kropivnitskiy, Ukraine*

## **Research on the Dependence of the Microhardness of Modified Surfaces of Titanium Alloys on the Depth of Nitrogen Saturation During Vacuum Ion Plasma Nitriding in the Thermocyclic Mode**

A study of titanium alloys with a strengthened nitrided layer by the method of vacuum ion plasma nitriding in thermocyclic mode was carried out to determine the regularity of the effect of diffusion saturation parameters on microhardness. At the same time, the effect of anomalous mass transfer of nitrogen in the surface of the part being processed was used, by creating a field of thermal stresses in the surface layer due to the cyclic inclusion and exclusion of the glow discharge and cyclic temperature changes.

Microhardness studies of strengthened surface layers were carried out on metallographic slides using a PMT-3M microhardness meter, the thickness of the nitride layer was controlled using microstructural analysis using a MIM-10 microscope, and the phase composition of the surface layer was monitored using a DRON-3M device.

Vacuum ionic nitriding in the thermocyclic regime of titanium alloys allows changing the physical and mechanical characteristics within wide limits (diffusion layer depth up to 500  $\mu\text{m}$ , microhardness up to 9600 MPa, phase composition of nitrided surfaces, etc.), obtaining surface layers with different phase composition ( $\alpha$ ,  $\gamma'$  and  $\varepsilon$  - phases) with and without the nitride zone, depending on the temperature, pressure, composition of the saturating medium, and the size of the temperature cycles. Nitriding in a glow discharge achieves a high hardness of the surface of titanium alloys – up to 10,000 MPa, but at the same time the plasticity of the nitrided layers is sharply reduced and the tensile strength of the material is reduced by 30%.

Conclusions. 1. The amount of microhardness depends on the phase composition of the surface. Three phases TiN, Ti<sub>2</sub>N and Ti $\alpha$ (N) are formed on the surface of the VT1-0 alloy after nitriding. The hardness of the surface layer of nitrided titanium depends on the ratio of these phases and is higher, the greater the amount of the TiN phase. The TiN phase has the highest hardness, the Ti<sub>2</sub>N phase has the lowest hardness. The hardness of the internal nitriding zone (Ti $\alpha$ (N)) varies depending on the concentration of nitrogen in it.

2. By changing the parameters of the vacuum ion nitriding process in the pulse mode (temperature, pressure, composition of the saturating medium and nitriding time), it is possible to change the physical and mechanical characteristics (diffusion layer depth up to 300  $\mu\text{m}$ , microhardness up to 9600 MPa, different hardness gradient along the depth, phase composition of nitrided surfaces, etc.), obtain surface layers with different phase composition ( $\alpha$ ,  $\gamma'$  and  $\varepsilon$  - phases) with and without a nitride zone, depending on temperature, pressure, composition of the saturating medium, and size temperature cycles, which allows to optimize the properties of the surface layer in specific operating conditions.

3. Increasing the nitriding time of titanium alloys contributes to increasing the thickness of the nitrided layer to 300 microns. Addition of inert helium and argon gases to the saturating medium helps to increase the plasticity and thickness of the nitrided layer.

**titanium alloys, modified surface, nitriding, microhardness**

*Одержано (Received) 14.11.2023*

*Прорецензовано (Reviewed) 23.11.2023*

*Прийнято до друку (Approved) 27.12.2023*