

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 539.319

DOI: [https://doi.org/10.32515/2664-262X.2023.8\(39\).1.3-9](https://doi.org/10.32515/2664-262X.2023.8(39).1.3-9)

В. І. Калініченко, ст. наук. співр., канд. техн. наук, **А. В. Рутковський**, ст. наук. співр., канд. техн. наук

Інститут проблем міцності ім. Г. С. Писаренко НАН України, м. Київ, Україна
e-mail: coating@ipp.kiev.ua, rut2000@ukr.net

С.І. Маркович, доц., канд. техн. наук

Центральноукраїнський національний технічний університет, м. Кропивницький, Україна
e-mail: markob0@ukr.net

Мікроструктура поверхневого шару титанового сплаву модифікованого вакуумним іонним азотуванням в імпульсному режимі

Проведено металографічне дослідження мікроструктури модифікованих поверхонь титанових сплавів зі специфічною структурою та глибиною дифузійного шару, заповненої азотом. Встановлено що азотування (до 900°C) в тліючому розряді титану VT1-0 та VT1-00 дозволяє значно підвищити мікротвердість за рахунок властивостей азоту та його сполук з титаном, зберігаючи при цьому вихідні механічні властивості матеріалу основного матеріалу. Зміна параметрів процесу азотування (температура, тиск, середовище зберігання та година азотування), що призводить до зміни фізико-механічних характеристик, структури, складу, фазового та хімічного складу поверхні азотованого шару: мікротвердість поверхні до 10500 МПа; товщина азотованого шару до 500 мікрон; товщина нітридного шару до 25 мікрон; різниця зсуву фаз TiN, Ti₂N, Ti_α(N); різний градієнт твердості по глибині, що дозволяє оптимізувати потужність поверхні кулі в конкретних умовах експлуатації.

мікроструктура, титанові сплави, модифікована поверхня, азотування, мікротвердість

Постановка проблеми. Механічна міцність та довговічність елементів конструкцій забезпечується правильним вибором матеріалів, із яких вони виготовлені, та спеціальними функціональними властивостями поверхневого шару, що забезпечуються шляхом нанесення покриттів або за рахунок зміни структурного стану поверхневих шарів матеріалу за допомогою їх модифікації. Застосування титанових сплавів забезпечує 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.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для зниження недоліків титанових сплавів використовують різноманітні технологічні процеси зміцнення шляхом модифікації поверхневих шарів [1,2]: імплантацією іонами різних металів [3]; поверхневою обробкою концентрованими потоками енергії [4]; плазовими потоками [5]; поверхнево-пластичним деформуванням [6]; ультразвуковою обробкою [7]; лазерною обробкою [8,9]; дифузійним насиченням [10] та хіміко-термічною обробкою [11]. З усіх методів модифікації найбільшого поширення набув такий метод ХТО як

азотування однак цьому виникає тривалий високотемпературний нагрів, що викликає крихкість одержуваних азотованих шарів, призводить до зміни структури металу та зниження характеристик міцності. Актуальним є розвиток методів модифікації поверхні з мінімальним або низьким термічним впливом, зокрема, метода вакуумного іонного азотування в імпульсному режимі [12, 13, 14]. Така модифікація поверхні підвищує довговічність, границю витривалості та зносостійкість деталей, тому дослідження впливу параметрів процесу на мікроструктуру є актуальною задачею.

Постановка завдання. Провести металографічні дослідження мікроструктури модифікованих поверхонь з визначенням структури та глибини насичення дифузійного шару азотом

Виклад основного матеріалу. Мікросліди (рис.1) для металографічних досліджень виготовлялись на установці «Alpha & Beta» (виробник ТМ BUEHLER) за стандартною методикою (не допускаючи нагартування та перегріву) з подальшим виявленням мікроструктури методом хімічного травлення в травнику: HNO_3 : HF : H_2O (7 мл. : 2 мл. : 50 мл.).

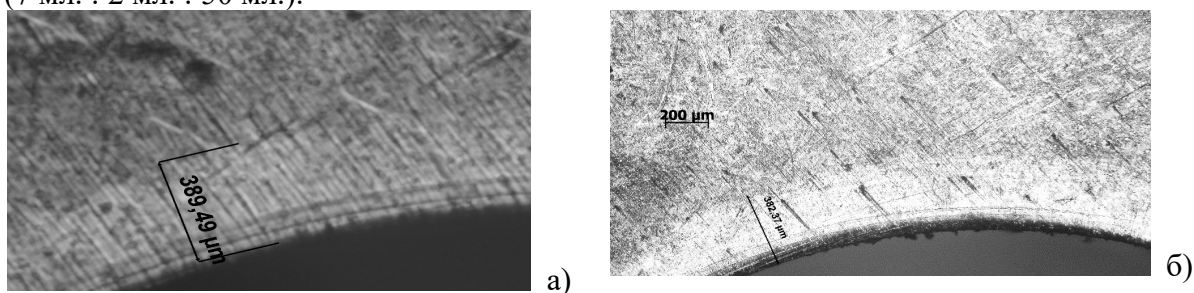


Рисунок 1 – Мікросліди (а, б) для металографічних досліджень виготовлялись на установці «Alpha & Beta» (виробник ТМ BUEHLER) за стандартною методикою

Джерело: розроблено авторами

Металографічні дослідження зразків проводили в поздовжньому перетині по товщині на оптичному інвертованому мікроскопі «AXIOVERT 40 MAT» з фіксацією мікроструктур цифровою фотокамерою AXIОCAM 305 в програмі «ZEN core v3.1 при збільшеннях в діапазоні 100x...1000x. Типова макро- та мікроструктура зразка №1 із титанного сплаву VT1-0 в поздовжньому перетині по товщині листа представлена відповідно на рис. 2 та рис. 3. Досліджуваний зразок №1 характеризується рівновісною поліедричною структурою α -фази з переважно дрібнодисперсними вклученнями та незначною кількістю крупних вклучень розміром 5-7 мкм в зернах α -фази. В осьовій зоні по товщині листа спостерігається ліквіаційна смуга (рис. 2).

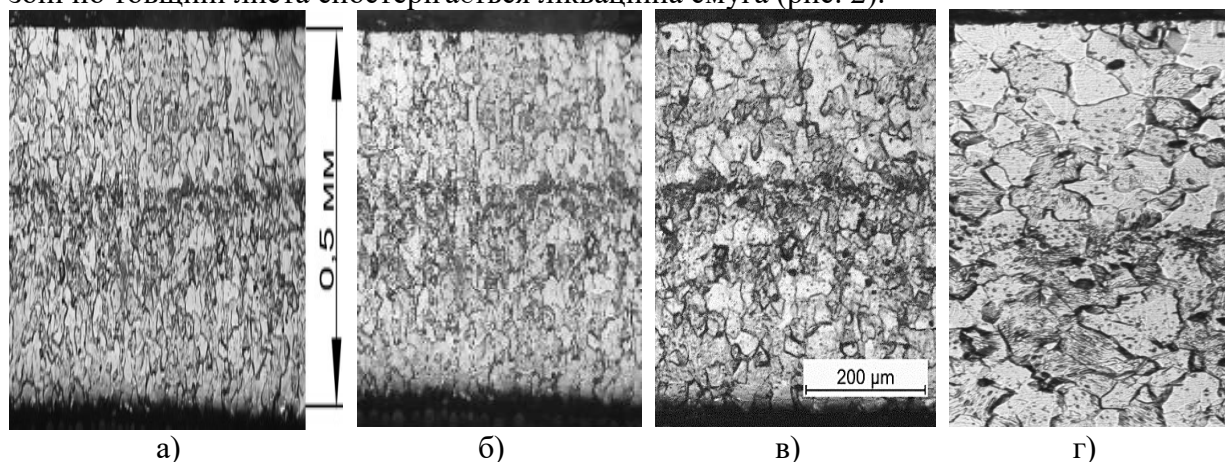


Рисунок 2 – Макроструктура зразка №1 із титанного сплаву VT1-0 в поздовжньому перетині по товщині листа

Джерело: розроблено авторами

Як показали дослідження (рис. 3), товщина нітридного шару при вакуумному іонному азотуванні в імпульсному режимі титанового сплаву VT1-0 складає не більше $15 \div 20$ мкм, під яким знаходиться зона внутрішнього азотування меншої твердості, яка поступово зменшується по експоненційній залежності до твердості основи.

Структура матеріалу основи при низькотемпературному азотуванні не змінюється. На поверхні утворюється азотований шар з різною за товщиною нітридною зоною, яка залежить від режиму азотування і слабо травився травником.

Типова мікроструктура зразка №2 в поздовжньому перетині по товщині листа при різних збільшеннях представлена на рис. 3.

Мікроструктура зразка №2 (рис. 4), як і зразка №1 (рис. 3), представляє собою рівноважну поліедричну структуру α -фази з ліквідаційною смугою в осевій зоні (по товщині листа), але, на відміну від зразка №1 (рис. 2), характеризується значно більшою щільністю дрібнодисперсних, і, особливо, крупних включень (розміром 15-20 мкм) в зернах α -фази.

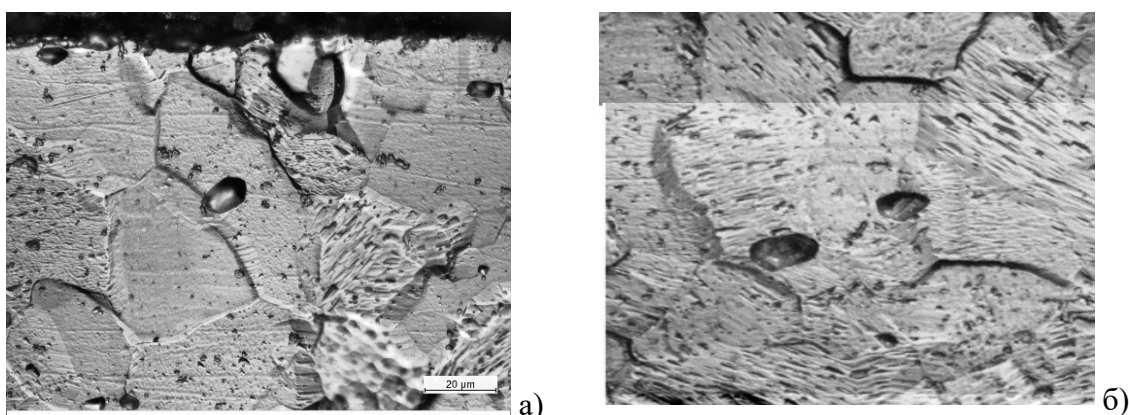


Рисунок 3 – Типова мікроструктура зразка №1 із титанового сплаву VT1-0 в поздовжньому перетині по товщині листа а) - мікроструктура біля лицьової поверхні листа; б) - мікроструктура біля тильної поверхні листа

Джерело: розроблено авторами

Дослідження мікроструктури зразків із титанового сплаву VT1-0 та VT1-00 до азотування (рис. 5, рис.7) та після азотування (рис. 6, рис. 8) в тліючому розряді проводилося на мікроскопі «MeF-3» (фірма "Reichert", Австрія). Для більш детального порівняльного аналізу був проведений дюрметричний аналіз. Вимірювання мікротвердості покриттів проводили на мікротвердомірі "Micromet-II" (фірма Buchler, Швейцарія).

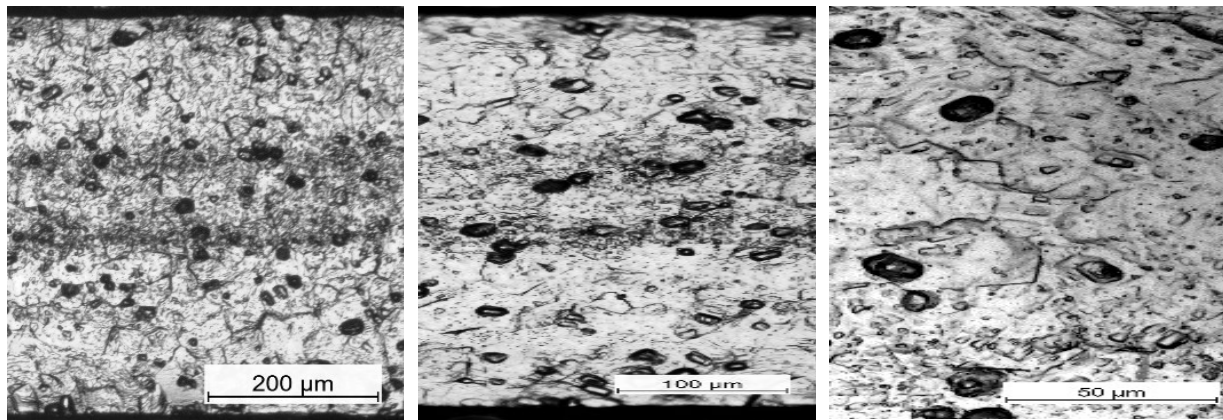
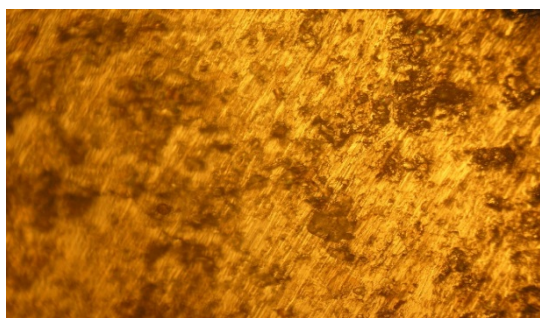
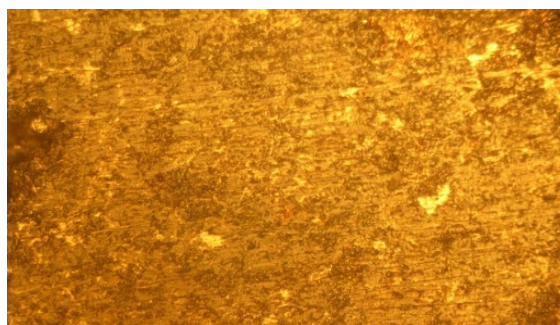


Рисунок 4 – Типова мікроструктура зразка №2 в поздовжньому перетині по товщині листа при різних збільшеннях

Джерело: розроблено авторами



а)

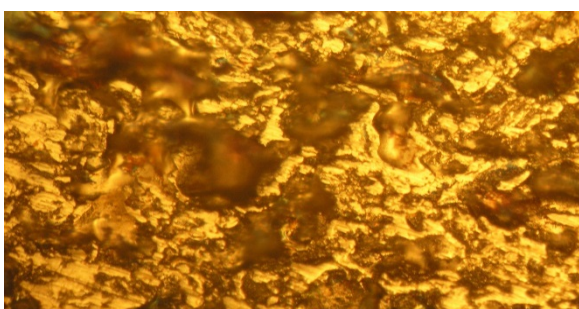


б)

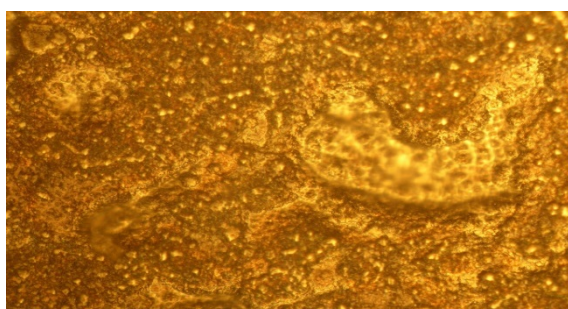
Рисунок 5 – Мікроструктура поверхні зразка №1 із титанового сплаву VT1-0 до азотування (а) та після (б) x 400

Джерело: розроблено авторами

Товщина нітридного шару складає 100...150 мкм. Мікротвердість верхнього шару – $HV_{0,05} 10540 \pm 1000$ МПа, нижнього і середнього – $HV_{0,05} 10510 \pm 1010$ МПа



а)

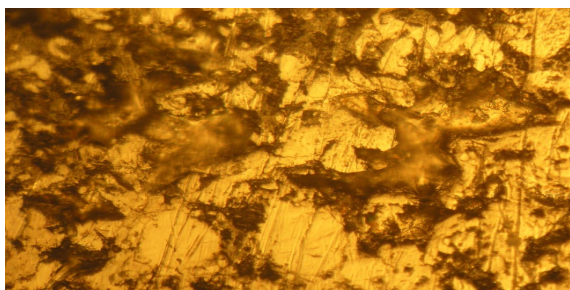


б)

Рисунок 6 – Мікроструктура поверхні зразка №2 із титанового сплаву VT1-0 до азотування (а) та після (б) x 400

Джерело: розроблено авторами

Товщина нітридного шару 90...120 мкм, Мікротвердість верхнього шару - $HV_{0,05} 12290 \pm 580$ МПа, нижнього і середнього - $HV_{0,05} 9900 \pm 570$ МПа $HV_{0,05} 9850 \pm 580$



а)

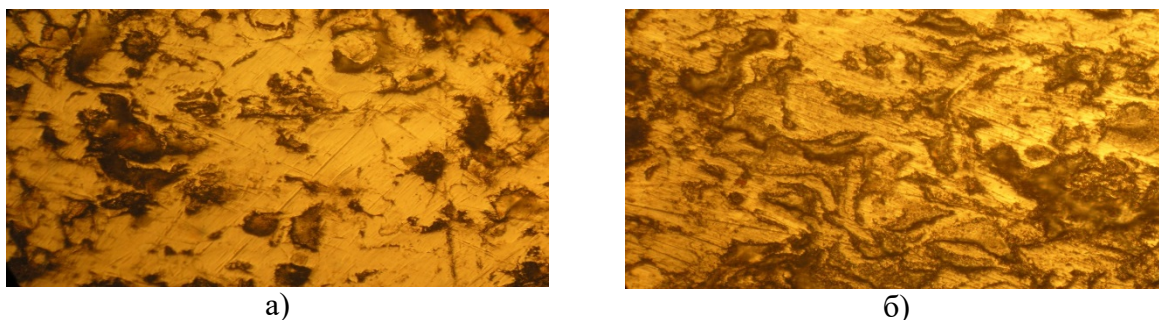


б)

Рисунок 7 – Мікроструктура поверхні зразка №1 із титанового сплаву VT1-00 до азотування (а) та після (б) x 400

Джерело: розроблено авторами

Товщина нітридного шару 95...125 мкм. Мікротвердість поверхні після азотування $HV_{0,05} 8600 \pm 1340$ МПа, зустрічаються включення твердістю $HV_{0,05} 13000-20000$ МПа.



а) б)
Рисунок 8 – Мікроструктура поверхні зразка №2 із титанового сплаву VT1-00 до азотування (а) та після (б)

Джерело: розроблено авторами

Товщина нітридного шару 85...105 мкм. Мікротвердість поверхні після азотування HV_{0,05} 8500±1310МПа, зустрічаються включення твердістю HV_{0,05} 12500-18000 МПа.

Висновки. Азотування (до 900°C) в тліючому розряді титану VT1-0 та VT1-00 дозволяє значно підвищити мікротвердість за рахунок властивостей азоту та його сполук з титаном, зберігаючи при цьому вихідні механічні властивості матеріалу основи.

1. Зміна параметрів процесу азотування (температура, тиску, складу насичуючого середовища і часу азотування) викликає зміну фізико-механічних характеристик, структури, товщини, фазового і хімічного складу поверхневого азотованого шару: мікротвердість поверхні до 10500 МПа; товщину азотованого шару до 500 мкм; товщину нітридного шару до 25 мкм; різне співвідношення фаз TiN, Ti₂N, Tiα(N); різний градієнт твердості по глибині, що дозволяє оптимізувати властивості поверхневого шару в конкретних умовах експлуатації.

Список літератури

1. Ляшенко Б.А., Рутковский А.В., Мирненко В.И. Поверхностное упрочнение титановых сплавов для перспективных разработок. *Артиллерийское и стрелковое вооружение*. 2004. №2. С. 50–53.
2. Nazmy M., Staubli M. Alloy modification of γ TiAl for improved mechanical properties (Поліпшення механічних властивостей сплаву γ TiAl шляхом модифікації). *Scr. met. Et mater.* 1994. 31, №7. P. 829-833.
3. Шаркеев Ю.П., Кукареко В.А., Ерошенко А.Ю. и др. Ионная имплантация как метод повышения циклической долговечности титана в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях. *Перспективные материалы*. 2011. №12. С. 136 – 142.
4. Иванов Ю.Ф., Тересов А.Д., Громов В.Е., Будовских Е.А., Клопотов А.А. Структурно-фазовые состояния наноструктурированных поверхностных слоев титана VT1-0 после комбинированной электронно-ионно-плазменной обработки. *Решетневские чтения*. 2014. Т. 1, С. 291-293.
5. Гогаев К.О., Радченко О.К. Деформування титанових сплавів прокатуванням. *Металознавство та обробка металів*. 2001. №4. С. 25–29.
6. 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.
7. 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.
8. Gurrappa I. Effect of aluminizing on the oxidation of the titanium alloy, IMI 834 (Влияние алюминирования на окисление титанового сплава IMI 834). *Oxid. Metals*. 2001. 56, №1-2. P. 73-87.
9. Федірко В., Яськів О., Притула А. Азотування і борування титанових сплавів - перспективи комбінованого оброблення. *Машинознавство*. 2003. №4. С. 23–26.
10. Федорак Р.М. Дифузійне залізнення та цементация титану. *Металознавство та обробка металів*. 1998. №4. С. 52–55.
11. Ляшенко Б.А. О достоинствах технологии вакуумного азотирования. *Оборудование и инструмент*. 2005. №12. С. 20-21.

12. Рутковский А. В., Маркович С.И., 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
13. Рутковский А.В., Маркович С.И., 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. Ljashenko, B.A., Rutkovskij, A.V. & Mirnenko, V.I. (2004). Poverhnostnoe uprochnenie titanovykh splavov dlja perspektivnykh razrabotok [Surface hardening of titanium alloys for advanced developments]. *Artillerijskoe i strelkovoje vooruzhenie – Artillery and small arms*, 2, 50–53 [in Russian].
2. Nazmy, M. & Staubli, M. (1994). Alloy modification of γ TiAl for improved mechanical properties. *Scr. met. Et mater*, Vol. 31, №7. P. 829-833 [in English].
3. Sharkeev, Ju.P., Kukareko, V.A., Eroshenko, A.Ju. et al. (2011). Ionnaja implantacija kak metod povyshenija ciklicheskoj dolgovechnosti titana v krupnozernistom i ul'tramelkozernistom sostojanijah [Ion implantation as a method for increasing the cyclic durability of titanium in coarse-grained and ultrafine-grained states]. *Perspektivnye materialy – Promising materials*, 12, 136 – 142 [in Russian].
4. Ivanov, Ju.F., Teresov, A.D., Gromov, V.E., Budovskih, E.A. & Klopotov, A.A. (2014). Strukturno-fazovye sostojanija nanostrukturirovannykh poverhnostnykh sloev titana VT1-0 posle kombinirovannoj jelektronno-ionno-plazmennoj obrabotki [Structural-phase states of nanostructured surface layers of titanium VT1-0 after combined electron-ion-plasma treatment]. *Reshetnevskie chtenija – Reshetnev readings*, Vol. 1, S. 291-293 [in Russian].
5. Hohaiev, K.O. & Radchenko, O.K. (2001). Deformuvannia tytanovykh splaviv prokatuvanniam [Deformation of rolled titanium alloys]. *Metaloznavstvo ta obrobka metaliv – Metal science and processing of metals*, 4, 25–29 [in Ukrainian].
6. Shalapko, Yu.I. & Honcharov, V.V. (1999). Pidvyshchennia antyfryktsiinykh vlastyvostei tytanovoho splavu OT4 pry lazernomu oprominiuvanni poverkhni [Goncharov V.V. 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].
7. 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, P. 205–208 [in English].
8. Gurrappa, I. (2001). Effect of aluminizing on the oxidation of the titanium alloy, IMI 834. *Oxid. Metals*. 56, №1-2, P. 73-87 [in English].
9. 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 engineering*, 4, 23–26 [in Ukrainian].
10. 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].
11. Liashenko, B.A. (2005). O dostoinstvakh tekhnolohyy vakuumnoho azotyrovanyia [About the advantages of vacuum nitriding technology]. *Oborudovanye y ynstrument – Equipment and tools*, 12, 20-21 [in Russian].
12. 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*, Vol. 6(37), part. I, 3-9 [in Ukrainian].
13. Rutkovskiy, A.V., Markovych, S.I. & Mykhailiuta, S.S. (2020). Teplostiikist ionnoazotovanykh aliuminiievnykh 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*, Vol. 3(34), 72-81 [in Ukrainian].

Vitalii Kalinichenko, PhD tech. sci, Senior Researcher, **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

Central Ukrainian National Technical University, Kropivnitskiy, Ukraine

The Microstructure of the Surface Layer of the Titanium Alloy Modified by Vacuum Ion Nitriding in the Pulse Mode

The mechanical strength and durability of structural elements is ensured by the correct selection of the materials from which they are made and the special functional properties of the surface layer, which are provided by applying coatings or by changing the structural state of the surface layers of the material by means of their modification.

The use of titanium alloys provides unique properties, including high specific strength, corrosion resistance and a fairly high melting point. However, the use of these materials is limited by their low hardness, extremely low wear resistance, high tendency to sticking, high coefficient of friction in pairs with almost all materials, high chemical activity during heating above 500°C and sensitivity to stress concentrators. To reduce the disadvantages of titanium alloys, various technological processes of strengthening are used by modifying the surface layers: by implantation of ions of various metals; surface treatment with concentrated energy flows; plasma flows; surface plastic deformation; ultrasonic treatment; laser processing; diffusion saturation and chemical-thermal treatment. Of all the modification methods, such a method of HTO as nitriding has become the most widespread, however, it involves long-term high-temperature heating, which causes fragility of the obtained nitrided layers, leads to a change in the metal structure and a decrease in strength characteristics.

Task statement: conduct metallographic studies of the microstructure of modified surfaces with determination of the structure and depth of saturation of the diffusion layer with nitrogen

Microsands for metallographic studies were produced on the "Alpha & Beta" installation (manufacturer of TM BUEHLER) according to the standard method (preventing tempering and overheating) with subsequent detection of the microstructure by chemical etching in a herbarium: HNO₃ : HF : H₂O (7 ml. : 2 ml. : 50 ml.). Metalohrafichni doslidzhennya zrazkiv provodyly v pozdovzhn'omu peretyni po tovshchyni na optychnomu invertovanomu mikroskopi «AXIOVERT 40 MAT» z fiksatsiyeyu mikrostruktur tsyfrovoyu fotokameroyu AXIOCAM 305 v prohrami «ZEN core v3.1» Yak pokazaly doslidzhennya, tovshchyna nitrydnoho sharu pry vakuumnomu ionnomu azotuvanni v impul'snomu rezhymi tytanovoho splavu VT1-0 skladaye ne bil'she 15÷20 mkm, pid yakym znakhodyt'sya zona vnutrishn'oho azotuvannya menshoyi tverdosti, yaka postupovo zmeshuyet'sya po eksponentsiyui zalezhnosti do tverdosti osnovy.

Metallographic studies of the samples were carried out in a longitudinal cross-section by thickness on an optical inverted microscope "AXIOVERT 40 MAT" with fixation of microstructures by a digital camera AXIOCAM 305 in the program "ZEN core v3.1". As the studies showed, the thickness of the nitride layer during vacuum ion nitriding in the pulse mode of titanium alloy VT1-0 is no more than 15÷20 µm, under which there is a zone of internal nitriding of lower hardness, which gradually decreases exponentially depending on the hardness of the base. The structure of the base material does not change during low-temperature nitriding. A nitrided layer is formed on the surface with a nitride zone of varying thickness, which depends on the mode of nitriding and is weakly etched by the herbarium. The microstructure of the samples is an equiaxed polyhedral structure of the α-phase with a liquation band in the axial zone. Microhardness was determined under a load of 50, 100, and 200 g. The holding time under the load was 10 seconds. Microhardness was measured on the sandpapers in the radial direction of the segment with a step of 0.05 mm. The load depended on the dispersion and thickness of the reinforced layer.

Conclusions. Nitriding (up to 900°C) in the glow discharge of titanium VT1-0 and VT1-00 allows to significantly increase the microhardness due to the properties of nitrogen and its compounds with titanium, while preserving the original mechanical properties of the base material. A change in the parameters of the nitriding process (temperature, pressure, composition of the saturating medium and nitriding time) causes a change in the physical and mechanical characteristics, structure, thickness, phase and chemical composition of the surface nitriding layer: microhardness of the surface up to 10500 MPa; the thickness of the nitrided layer is up to 500 microns; the thickness of the nitride layer is up to 25 microns; phase shift difference TiN, Ti₂N, Ti(N); different gradient of hardness in depth, which allows to optimize the power of the surface of the ball in specific conditions of operation.

microstructure, titanium alloy, modified surface, nitriding, microhardness

Одержано (Received) 03.07.2023

Прорецензовано (Reviewed) 03.08.2023

Прийнято до друку (Approved) 30.10.2023