

LOW-TEMPERATURE ION NITRIDING OF TITANIUM ALLOYS*Ainur Firgatovich Tagirov^a, Rashid Denislamovich Agzamov*

Ufa University of Science and Technology, Zaki Validi st. 32, 450076, Ufa, Russia

^a ainurtagirov@mail.ru

ABSTRACT

This paper presents the results of two series of experiments on the process of low-temperature ion nitriding of titanium alloy VT6 in a non-self-sustained high-current arc discharge and in a glow discharge in the temperature range $T = 450\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ for $t = 1\text{ h}$. It is shown that the temperature increase from $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ up to $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ leads to an increase in the depth of the nitrated layer by a factor of 3. The results of X-ray phase study, roughness, residual stresses in the surface layer of the samples are presented. It is shown that the temperature of ion nitriding affects the surface roughness of the samples. With an increase in temperature from 450 to $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, the value of the roughness of the treated surface increases by 2–2.5 times. It has been established that after low-temperature ion nitriding in a non-self-sustained high-current arc discharge, tensile residual stresses are formed on the surface, and after treatment in a glow discharge, compressive stresses are formed. In this case, the nitriding temperature affects the sign and magnitude of surface residual stresses.

KEYWORDS

Ion nitriding; microhardness; phase composition; roughness; residual stresses.

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ИОННОЕ АЗОТИРОВАНИЕ
ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ***Айнур Фиргатович Тагиров^а, Рашид Денисламович Агзамов*

Уфимский университет науки и технологий, Россия, 450076, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

^a ainurtagirov@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В данной работе представлены результаты двух серий экспериментов по процессу низкотемпературного ионного азотирования титанового сплава ВТ6 в несамостоятельном сильноточном дуговом разряде и в тлеющем разряде в интервале температур $T = 450\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $t = 1\text{ ч}$. Показано, что повышение температуры с $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к увеличению глубины азотированного слоя в 3 раза. Приведены результаты рентгенофазового исследования, шероховатости, остаточных напряжений в поверхностном слое образцов. Показано, что температура ионного азотирования оказывает влияние на шероховатость поверхности образцов.

При повышении температуры с 450 до 600 °С величина шероховатости обрабатываемой поверхности увеличивается в 2–2,5 раза. Установлено, что после низкотемпературного ионного азотирования в несамостоятельном сильноточном дуговом разряде на поверхности формируются растягивающие остаточные напряжения, а после обработки в тлеющем разряде – сжимающие. При этом температура азотирования влияет на знак и величину поверхностных остаточных напряжений.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Ионное азотирование; микротвердость; фазовый состав; шероховатость; остаточные напряжения.

Введение

Титановые сплавы занимают важное место среди современных конструкционных материалов. Благодаря низкой плотности, высокой удельной прочности и коррозионной стойкости титановые сплавы нашли широкое применение в авиационной и космической технике, при изготовлении таких ответственных деталей, как лопатки компрессора ГТД [1].

Лопатки компрессора газотурбинного двигателя (ГТД) относятся к одним из ответственных деталей двигателя, определяющих его ресурс и эксплуатационную надежность. В авиадвигателестроении стоит проблема повышения прочностных характеристик лопаток компрессора [2, 3].

Надежность и долговечность лопаток в значительной степени зависят от физико-химического и структурно-фазового состава, микрогеометрии и остаточных поверхностных напряжений. Остаточные напряжения в поверхностном слое оказывают значительное влияние на сопротивление усталости деталей, работающих в условиях статических и знакопеременных нагрузок. Сжимающие остаточные напряжения благоприятно влияют на сопротивление усталости, в то время как наличие растягивающих остаточных напряжений в поверхностном слое является причиной образования и развития усталостных трещин и, как следствие, снижения долговечности лопаток [2, 3].

Для повышения физико-механических свойств поверхности деталей из титановых

сплавов, наиболее распространенными и эффективными являются различные методы модификации поверхности, в частности азотирование, повышающее твердость и износостойкость поверхностных слоев [4].

Использование газового азотирования не представляется возможным, так как обработка ведется при температурах 800–900 °С, что приводит к росту зерен и ухудшению свойств материала.

В настоящее время как за рубежом, так и в нашей стране активно ведутся работы по изучению низкотемпературного ионного азотирования титановых сплавов, основной целью которого является создание небольшого по протяженности модифицированного слоя с сохранением высокого уровня механических свойств [5–8].

Данная работа посвящена исследованию низкотемпературного ионного азотирования титанового сплава марки ВТ6 в несамостоятельном сильноточном дуговом разряде и в тлеющем разряде. Представлены результаты влияния режимов низкотемпературного ионного азотирования на поверхностную микротвердость, кинетику роста азотированного слоя, фазовый состав и поверхностные остаточные напряжения.

1. Методика проведения исследования

В качестве объекта исследования использовались образцы из титанового сплава ВТ6 в отожженном состоянии, которые представляли собой пластины размером 80×10×1 мм.

В работе проведена сравнительная серия экспериментов по низкотемпературному ионному азотированию титанового сплава VT6 в несамостоятельном сильноточном дуговом разряде (НСДР) и в тлеющем разряде (ТР). Процесс ионного азотирования проводили при относительно низких температурах ($T = 450\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течение $t = 1\text{ ч}$.

Для измерения микротвердости, по глубине модифицированного слоя образцов были подготовлены наклонные микрошлифы с углом 6° к контролируемой поверхности. Измерения микротвердости проводили по методу восстановленного отпечатка в соответствии с ГОСТ 9450-76 с помощью микротвердомера Struers Duramin-1/-2. Величина статической нагрузки, приложенной к алмазному наконечнику в течение 10 секунд, составляла 490 мН (50 г). Глубину модифицированного слоя определяли по кривой распределения твердости до значения твердости исходного материала.

Шероховатость образцов до и после азотирования измерялась с помощью контактного профилометра MarSurf PS1.

Определение фазового состава исследуемых образцов после ионного азотирования проводили при помощи дифрактометра общего назначения с вертикальным гониометром фирмы Shimadzu XRD-6000.

Измерение поверхностных остаточных напряжений осуществлялось на рентгеновском дифрактометре общего назначения «ДРОН-4».

2. Результаты исследования и их обсуждение

Визуальный анализ показал, что после ионного азотирования в НСДР на поверхности образцов появилась матовость с еле заметным золотистым оттенком. Образцы, обработанные в ТР, приобрели золотистый цвет, что свидетельствует о наличии на поверхности тонкого слоя моонитрида титана.

Одним из важнейших параметров, контролируемых свойства азотированных деталей, является их температура во время обработки, поскольку распространение азота вглубь поверхности материала происходит под действием термически активированной диффузии.

Результаты модифицирования поверхности оцениваются изменением микротвердости по глубине слоев. На рис. 1 представлены зависимости изменения микротвердости по глубине модифицированного слоя после обработки при различных температурах.

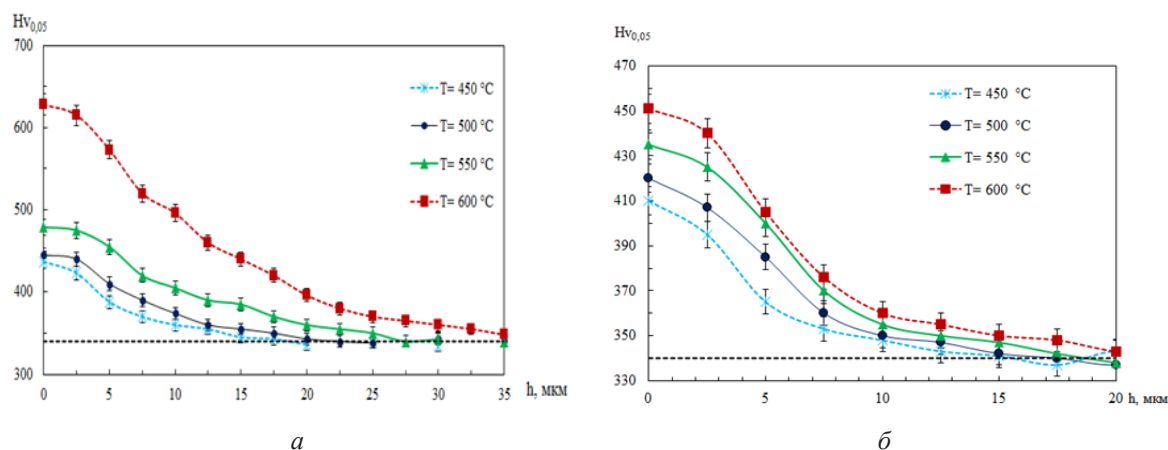


Рис. 1. Изменение микротвердости по глубине азотированного слоя:
а – после обработки в НСДР; б – после обработки в ТР

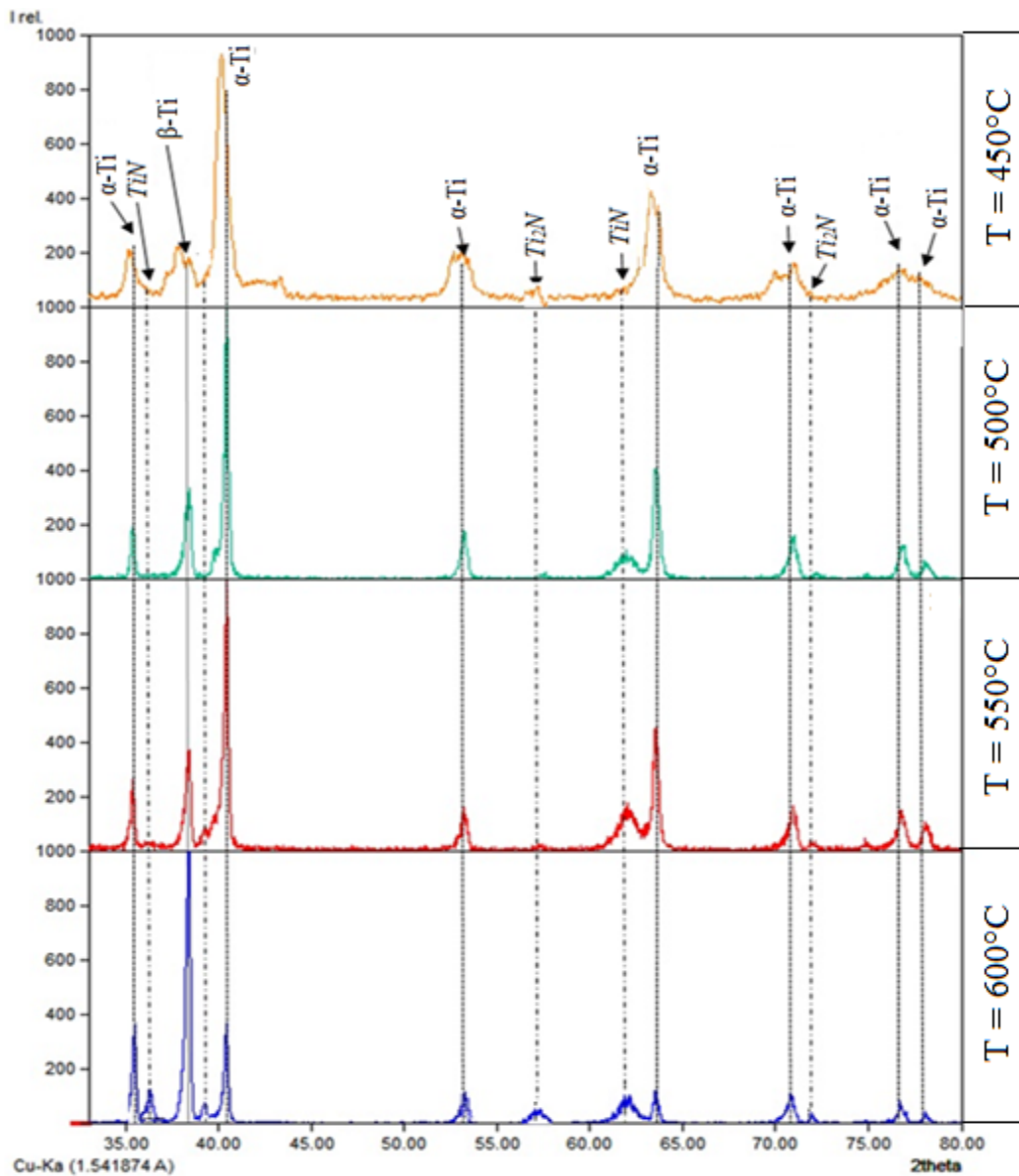
Fig. 1. Dependences of microhardness variation of the nitrated layer depth of VT6 alloy:
а – after HCAD treatment; б – after GD treatment

Анализ зависимостей показал, что температура ионного азотирования как в НСДР, так и в ТР оказывает существенное влияние на глубину азотированного слоя. Так, после ионного азотирования в НСДР при температуре 450 °С глубина модифицированного слоя составила ~10 мкм. При повышении температуры до 600 °С глубина азотированного слоя увеличивается в 3 раза и составляет ~30 мкм. Глубина модифицированного слоя после обработки при температурах 500 и 550 °С составляет 14 и 20 мкм соответственно.

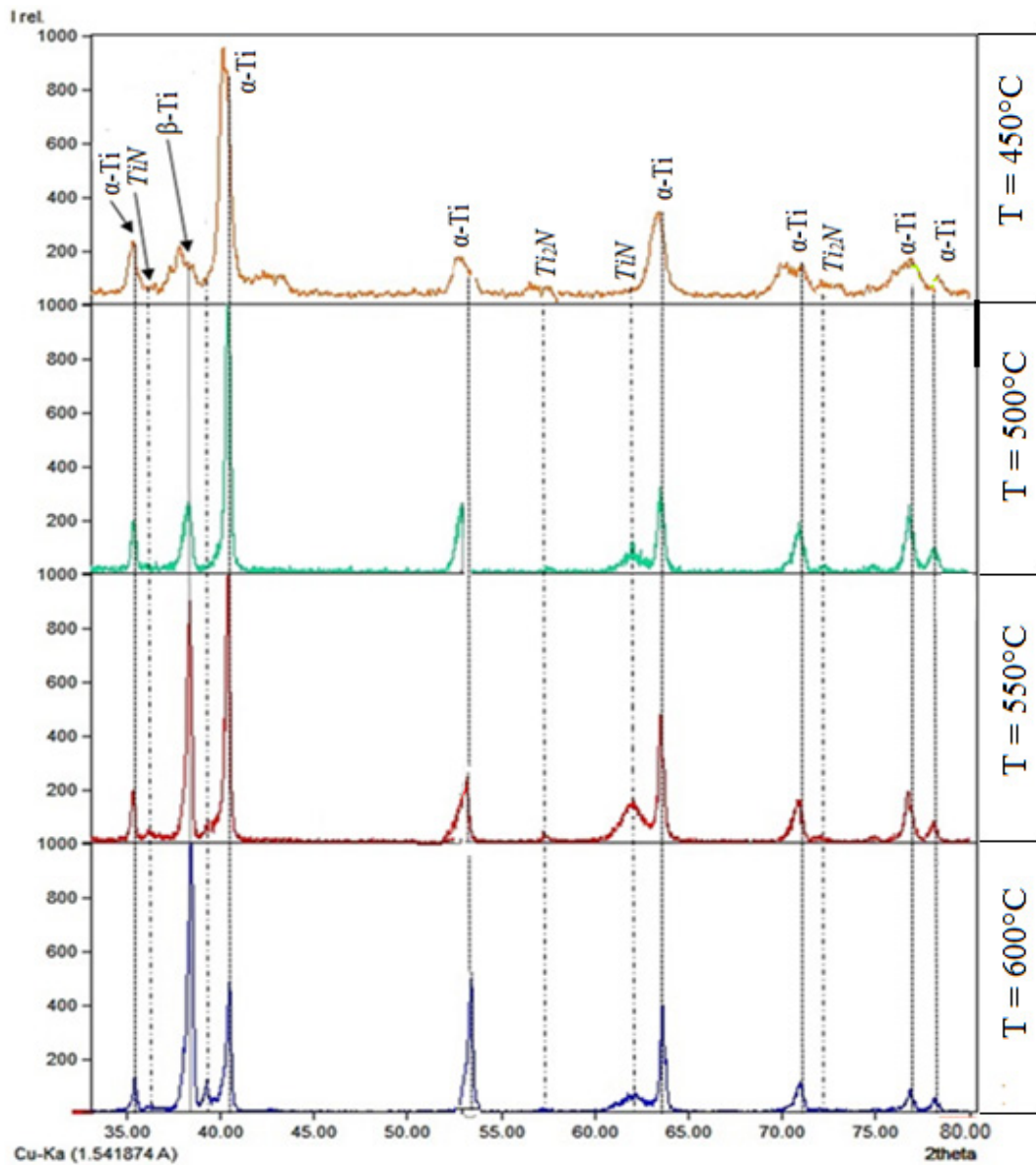
При азотировании в тлеющем разряде повышение температуры с 450 °С до 600 °С

также приводит к увеличению глубины азотированного слоя с 7 до 17 мкм. Данная закономерность наблюдается в работе [9], где авторы показывают существенное влияние температуры обработки на микротвердость и глубину измененного слоя.

Результаты рентгеноструктурного исследования образцов после низкотемпературного ионного азотирования ($T = 450\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$) как в НСДР, так и в ТР показали некоторые изменения в фазовом составе материала. На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов из титанового сплава ВТ6 после азотирования при разных температурах.



a



б

Рис. 2. Дифрактограмма сплава VT6 после азотирования: а – после обработки в НСДР; б – после обработки в ТР

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of VT6 alloy after nitriding: а – after HCAD treatment; б – after GD treatment

На дифрактограммах всех образцов наблюдаются пики интенсивности, соответствующие α - и β -фазам сплава VT6 и фазе на основе нитрида титана. При повышении температуры азотирования содержание нитридов титана в поверхностном слое образцов увеличивается, что, в свою очередь, обуславливает рост поверхностной микротвердости и глубины модифицированного слоя. Рефлексы α -Ti на образцах, обработанных при температуре 450–500 °С, несколько смещены относительно первичных углов дифракции,

что, вероятно, свидетельствует об увеличении периода решетки вышеуказанных фаз, образовании альфа-раствора азота и формировании остаточных напряжений в поверхностном слое.

Для выявления влияния низкотемпературного ионного азотирования на шероховатость поверхности, перед обработкой проведен замер величины шероховатости исходного образца, которая составила $Ra = 0,337$ мкм. Результаты измерения шероховатости поверхности образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты измерения шероховатости до и после ионного азотирования

Table 1. Roughness measurement results before and after ion nitriding

$T, ^\circ\text{C}$	Исходная шероховатость, Ra / Initial roughness		Шероховатость после обработки в НСДР, Ra / Roughness after HCAD treatment		Шероховатость после обработки в ТР, Ra / Roughness after GD treatment			
		Ra_{cp}		Ra_{cp}		Ra_{cp}		
450	0,342	0,337	0,451	0,457	0,351	0,357		
			0,463		0,358			
			0,458		0,361			
500			0,331	0,337	0,509	0,51	0,41	0,414
					0,511		0,409	
					0,509		0,423	
550			0,338	0,337	0,715	0,721	0,501	0,507
					0,72		0,511	
					0,728		0,509	
600			0,748	0,745	0,612	0,622		
			0,734		0,623			
			0,752		0,631			

После ионного азотирования как в НСДР, так и в ТР наблюдается увеличение величины шероховатости поверхности образцов. Причем чем выше температура обработки, тем хуже качество поверхности. Так, при повышении температуры с 450 до 600 °С средняя величина шероховатости обрабатываемой поверхности увеличивается в 2–2,5 раза.

Минимальный прирост шероховатости происходит после ионного азотирования в тлеющем разряде при температурах 450 и 500 °С. При низких температурах обработки шероховатость поверхности в основном обусловлена ее рельефом, вызванным объемным расширением вследствие образования нитридов. Шероховатость поверхности образцов после обработки при более высоких температурах в основном обусловлена также эффектами ее расширения и распыления в сочетании с повторным осаждением нитридов.

При азотировании в НСДР происходит бомбардировка обрабатываемой поверхности ионами рабочего газа, в результате чего осуществляется ионная очистка от окисной и нитридной пленки. Также известно [10], что при бомбардировке образца ионами рабочего газа происходит селективное травление, которое способствует увеличению величины шероховатости поверхности, что является причиной образования матовости на поверхности.

Усталостная прочность деталей в значительной степени зависит от знака и величины поверхностных остаточных напряжений. Известно, что с увеличением величины остаточных растягивающих напряжений усталостная прочность деталей уменьшается, сжимающие напряжения, наоборот, в большинстве случаев оказывают значительное влияние на сопротивление усталости деталей [2, 3]. В табл. 2 представлены результаты замеров остаточных напряжений в поверхностном слое образцов.

Таблица 2. Значения поверхностных остаточных напряжений**Table 2.** Values of surface residual stresses

Температура обработки / Processing temperature	Величины остаточных напряжений, МПа / Residual stresses values, MPa
исходный / initial	+10±10
после обработки в НСДР / after HCAD treatment	
450 °С	+5±10
500 °С	+49±10
550 °С	+57±10
600 °С	+122±10
после обработки в ТР / after GD treatment	
450 °С	-237±10
500 °С	-197±10
550 °С	-84±10
600 °С	-83±10

После азотирования в НСДР на поверхности образцов возникают растягивающие напряжения, что является недопустимым для ответственных деталей, поскольку в дальнейшем они могут стать причиной ускоренного зарождения и развития трещин. По результатам табл. 2 видно, что снижение температуры обработки ведет к уменьшению величины остаточных поверхностных растягивающих напряжений. В работе [11] авторами также отмечается, что повышение температуры в процессе азотирования от 550 °С и выше приводит к формированию остаточных растягивающих напряжений на поверхности титановых сплавов.

На поверхности образцов, обработанных в тлеющем разряде, возникают сжимающие напряжения, причем уменьшение температуры приводит к росту их величины. Так, после обработки при температуре 450 °С величина остаточных напряжений составляет -237 ± 10 МПа.

Выводы

1. На поверхностную микротвердость и глубину азотированного слоя, существенное

влияние оказывает температура обработки. Так после ионного азотирования в несамостоятельном сильноточном дуговом разряде при температуре 450 °С глубина модифицированного слоя составила ~ 10 мкм. Повышении температуры до 600 °С ведет к увеличению слоя в 3 раза и составляет ~ 30 мкм. При азотировании в тлеющем разряде повышение температуры с 450 °С до 600 °С также приводит к увеличению глубины азотированного слоя с 7 до 17 мкм.

2. Показано, что после ионного азотирования при низких температурах ($T = 450\text{--}600$ °С) на поверхности всех образцов наблюдаются пики интенсивности, соответствующие α - и β - фазам сплава ВТ6 и фазе на основе нитрида титана. Повышение температуры азотирования приводит к увеличению содержания нитридов титана на поверхности образцов.

3. Температура ионного азотирования оказывает влияние на шероховатость поверхности образцов. Так, при повышении температуры с 450 до 600 °С величина шероховатости обрабатываемой поверхности увеличивается в 2–2,5 раза.

4. Установлено, что после низкотемпературного ионного азотирования в несамостоятельном сильноточном дуговом разряде на поверхности формируются растягивающие остаточные напряжения, а после обработки в тлеющем разряде – сжимающие. При этом температура азотирования влияет на знак и величину поверхностных остаточных напряжений.

Благодарности / Acknowledgments

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания «Исследование физико-химических и механических процессов при формообразовании и упрочнении деталей для авиакосмической и транспортной техники» № FEUE-2023-0006.

The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the State Assignment “Research of physical, chemical and mechanical processes in the formation and hardening of parts for aerospace and transport equipment” No. FEUE-2023-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ramazanov K. N., Zolotov I. V., Khusainov Yu. G., Khusnutdinov R. F. Improving the operating properties of parts of titanium alloys by surface hardening in high density plasma of glow discharge // *Journal of Physics: Conference Series*. 2015. V. 652, Iss. 1. Article number 012055. DOI: 10.1088/1742-6596/652/1/01205.
- Смыслов А. М., Смыслова М. К., Дубин А. И. О взаимосвязи релаксационной стойкости лопаток компрессора из титановых сплавов с параметрами сопротивления усталости // *Вестник УГАТУ*. 2012. Т. 16, № 1. (46). С. 24–29.
- Смыслов А. М., Смыслова М. К., Дубин А. И., Сазонов В. П., Павлов В. Ф. Исследование влияния остаточных напряжений на сопротивление усталости лопаток газотурбинного двигателя с учетом фрактрографических признаков // *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки*. 2016. № 1 (37). С. 121–130.
- Будилов В. В., Рамазанов К. Н., Рамазанов И. С. Ионное азотирование титанового сплава ВТ6 в тлеющем разряде с эффектом полого катода // *Металловедение и термическая обработка*. 2015. № 57. С. 36–39.
- Yu-dong F. U., Zhu X.-Sh., Li Zi-F., Leng K. Properties and microstructure of Ti6Al4V by deformation accelerated low temperature plasma nitriding // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2016. V. 26, Iss. 10. P. 2609–2616. DOI: 10.1016/S1003-6326(16)64387-X.
- Li B, Shen Y., Hu W. Friction-Stir Nitriding of Titanium Alloy Surface Layer // *Materials and Manufacturing Processes*. 2014. V. 29. P. 493–497. DOI: 10.1080/10426914.2013.864410.
- Buchanan R. A., Rigney Jr. E. D., Williams J. M. Ion Implantation of surgical Ti-6Al-4V for improved resistance to wear-accelerated corrosion // *Journal of Biomedical Materials Research*. 1987. V. 21, Iss. 3. P. 355–366. DOI: 10.1002/jbm.820210308.
- Vershinin D. S., Smolyakova M. Yu. Study of gas-mixture composition influence on structure and properties of titanium alloy VT6 at low-temperature nitriding // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2012. V. 6, Iss. 1. P. 159–164. DOI: 10.1134/s1027451012020164.
- Лопатин И. В., Ахмадеев Ю. Х. Азотирование образцов титановых сплавов в плазме тлеющего разряда с полым катодом // *Научные ведомости БелГУ. Серия: Математика. Физика*. 2011. Т. 22. № 5. С. 180–186.
- Shen L., Wang L., Wang Y., Wang Ch. Plasma nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel with pre-shot peening // *Surface and Coatings Technology*. 2010. V. 204, Iss. 20. P. 3222–3227. DOI:10.1016/j.surfcoat.2010.03.018.
- Ильин А. А., Федирко В. Н., Мамонов А. М., Сарычев С. М., Чернышова Ю. В. Влияние комплексных технологий обработки на структурное состояние поверхности и эксплуатационные свойства медицинских имплантатов из титанового сплава ВТ6 // *Титан*. 2014. № 4. С. 4–11.