

## ИЗМЕНЕНИЯ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ СПЛАВА СИСТЕМЫ Ti–I–V ПРИ ГАЗОНАСЫЩЕНИИ

О.М. Шаповалова, И.А. Маркова, Т.И. Ивченко

*Днепропетровский национальный университет*

Титан и его сплавы находят все более широкое применение в Украине и за ее пределами в самых различных отраслях промышленности благодаря уникальному сочетанию физико-химических и механических свойств: высокой удельной прочности при удовлетворительной пластичности, высокому сопротивлению коррозии в различных агрессивных средах, немагнитности, бактерицидности и др.

Эти и другие особые свойства титановых сплавов обуславливают широкий спектр использования: от имплантатов и инструментов в медицине до крупногабаритных изделий авиа-, ракето-, судостроения, а также в химической, пищевой и других отраслях промышленности.

Из-за высокого сродства титана к кислороду даже в период хранения между технологическими операциями поверхность сплавов покрывается тонкой оксидной пленкой вследствие низкотемпературного самопроизвольного окисления. При неоднократных нагревах и выдержках при высоких температурах во время горячей деформации и термической обработки титан и его сплавы активно поглощают газы воздуха, которые взаимодействуют с поверхностью металла, изменяют его твердость, фазовый состав, структуру. Формирование на поверхности газонасыщенного слоя влияет на конечные свойства изделий. Толщина, химический состав этого слоя зависят от температуры и времени выдержки. Исследованию окисления титановых сплавов посвящено много работ [1–6], однако большинство литературных данных касается нелегированного титана или синтетических сплавов.

Без четкого представления о процессах, происходящих при газопоглощении, нельзя разработать методы защиты от окисления полуфабрикатов и готовых изделий из титановых сплавов. Цель работы – выявление закономерностей газонасыщенного слоя в промышленных титановых сплавах VT6 и VT6C (система Ti–Al–V), которые наиболее часто применяются в промышленности как в Украине, так и за рубежом.

Образцы сплавов VT6 и VT6C термообработывали в воздушной атмосфере печи, а также с использованием защитных покрытий – сыпучего газопоглотителя и стекломали ЭВТ-24 в интервале температур от 20 до 970°C и времени выдержки от 20 мин до 4 часов. На термообработанных образцах измеряли микротвердость, проводили металлографический и рентгенографический анализ их поверхностей. Толщину газонасыщенного слоя определяли по изменению микротвердости по сечению образцов, термообработанных при температурах 870 и 920°C. В температурном интервале от 850 до 970°C заканчивают процессы формообразования и проводят большинство режимов термической обработки. Температура 870°C находится в двухфазной области, а 920°C – близка к температуре полного полиморфного превращения. Известно, что в титане возможно существенное повышение скорости диффузии примесей, обусловленное структурными несовершенствами, возникающими при фазовой перекристаллизации.

В таблице 1 приведены значения микротвердости поверхности образцов сплава VT6C после выдержки в течение 20 мин при различных температурах.

Таблица 1

Микротвердость поверхности образцов сплава VT6C после  
термической обработки

| Температура<br>°C        | Исх. | 400  | 500  | 600  | 700  | 800  | 870  | 920  | 970  |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Микротвер-<br>дость, МПа | 3410 | 3400 | 3550 | 3940 | 5010 | 7500 | 4910 | 6000 | 8120 |

Микротвердость поверхности стала возрастать после выдержки при 500°C, т.е. эту температуру можно считать температурой начала газопоглощения. Незначительное изменение микротвердости свидетельствовало о небольшом газонасыщении. В интервале температур от 500 до 800°C значения микротвердости закономерно увеличивались и при температуре 800°C по сравнению с исходным возросли более чем в 2 раза. При дальнейшем повышении температуры микротвердость изменялась скачкообразно, значения ее были крайне нестабильными, что связано с фазовыми превращениями и, в большей степени, как показано ниже, с активным образованием окисных пленок и отслаиванием их от поверхности металла.

Математической обработкой экспериментальных данных, полученных при указанных выше температурах, были найдены аналитические зависимости изменения микротвердости от поверхности к центру образцов в виде уравнений:

$$y = a + b/x \quad (1)$$

$$y = a + b \cdot \exp(-x/c), \quad (2)$$

где  $y$  – микротвердость,  $x$  – расстояние от поверхности,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  – постоянные.

Результаты математической обработки приведены в таблице 2.

Сравнение значений стандартного отклонения аппроксимированных этими уравнениями данных от экспериментальных показало, что в случае термической обработки по режиму 870°C, 60 мин без защиты экспериментальные результаты лучше описываются экспонентой (значение стандартного отклонения было 97,928, тогда как для второго уравнения - 166,32). Во всех иных случаях экспериментальным данным лучше отвечает уравнение (1).

Очевидно, что коэффициент  $a$  в уравнении (1) характеризует значение микротвердости основного металла, коэффициент  $b$  – прирост микротвердости от газонасыщения. Из анализа значений коэффициента  $b$  следует:

- повышение температуры нагрева сплава VT6C от 870 до 920°C даже при меньшей выдержке (60 мин и 20 мин соответственно) вызывает возрастание значений коэффициента  $b$ , то есть вклада газонасыщения в микротвердость поверхностных слоев, при всех вариантах термической обработки, как без защиты, так и с использованием покрытий. Известно, что ГПУ решетка  $\alpha$ -титана содержит четыре октаэдрических поры радиусом 0,60 нм и восемь тетраэдрических пор радиусом 0,36 нм, ОЦК решетка  $\beta$ -титана имеет шесть октаэдрических пор радиусом 0,22 нм и двенадцать

тетраэдрических пор радиусом 0,41 нм, с позиции геометрии кристаллических решеток; растворение кислорода в большем количестве возможно в высокотемпературной модификации;

Таблица 2

Изменение микротвердости по сечению образца в зависимости от режимов термической обработки

| Режим            | Способ защиты | Вид уравнения |          |              |                              |          |          |              |
|------------------|---------------|---------------|----------|--------------|------------------------------|----------|----------|--------------|
|                  |               | $y = a + b/x$ |          |              | $y = a + b \cdot \exp(-x/c)$ |          |          |              |
|                  |               | <i>a</i>      | <i>b</i> | станд. откл. | <i>a</i>                     | <i>b</i> | <i>c</i> | станд. откл. |
| 870°C,<br>60 мин | без защиты    | 2909,57       | 50222,87 | 166,32       | 3061,90                      | 11886,75 | 21,400   | 97,928       |
|                  | в засыпке     | 2636,46       | 50050,58 | 79,39        | 2744,56                      | 1622,92  | 79,886   | 177,057      |
|                  | в обмазке     | 3071,71       | 37166,24 | 27,43        | 3146,86                      | 1144,82  | 84,923   | 107,091      |
| 920°C,<br>20 мин | без защиты    | 3247,64       | 103203,4 | 215,76       | 3408,84                      | 3015,81  | 96,461   | 386,575      |
|                  | в засыпке     | 2774,60       | 63390,28 | 121,56       | 2908,29                      | 2097,40  | 77,494   | 225,015      |
|                  | в обмазке     | 3140,44       | 40577,99 | 76,01        | 3193,02                      | 1137,02  | 104,992  | 139,732      |

- значение коэффициента *b* снижается при применении защитных покрытий для обеих температур, причем с повышением температуры эффективность покрытий возрастает;

- увеличение степени легированности сплава (по данным, приведенным в [6], для сплава ВТЗ-1 после выдержки при 800°C коэффициент  $b = 124000$ ) даже при меньших температурах вызывает более активное газопоглощение.

Известно, что при нагреве большая часть кислорода, который поглощается титаном, образует окалину. Поэтому был изучен фазовый состав поверхности термообработанных образцов сплава ВТ6С. Результаты приведены в таблице 3.

Как следует из приведенных данных, фазовый состав поверхности образцов, обработанных при 500 и 600°C в течение 20 мин, представлен  $\alpha + \beta$ -фазами. Однако известно, что даже при комнатной температуре в воздушной атмосфере титан покрывается оксидной пленкой. После 2 ч пребывания титана в воздухе толщина ее составляет 1,7 нм по данным микроскопических исследований [5]. По-видимому, в нашем случае оксидная пленка есть, но толщина ее недостаточна для выявления рентгенографическим методом. Рентгенографически оксид TiO<sub>2</sub> найден после выдержки 700°C, 20 мин. При 870 °C, 20 мин наряду с  $\alpha$ -,  $\beta$ -фазами, оксидом TiO<sub>2</sub>, образуется нитрид титана Ti<sub>2</sub>N и появляются отдельные линии интерметаллида Ti<sub>3</sub>Al. Повышение температуры до 970 °C не вызвало изменения фазового состава поверхности.

Таблица 3

Фазовый состав образцов сплава ВТ6С после термической обработки

| Режим термической обработки | Фазовый состав   |
|-----------------------------|--|
| Исходный                    | $\alpha + \beta$   |
| 500 °C, 20 мин,             | $\alpha + \beta$   |
| 600 °C, 20 мин              | $\alpha + \beta$   |
| 700 °C, 20 мин              | $\alpha + \beta$ , TiO <sub>2</sub>  |
| 800 °C, 20 мин              | $\alpha + \beta$ , TiO <sub>2</sub>  |
| 870 °C, 20 мин              | $\alpha + \beta$ , TiO <sub>2</sub> , Ti <sub>2</sub> N, Ti <sub>3</sub> Al                    |
| 870 °C, 60 мин              | $\alpha + \beta$ , TiO <sub>2</sub> , Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , TiO, Ti <sub>3</sub> Al |
| 970 °C, 20 мин              | $\alpha + \beta$ , TiO <sub>2</sub> , Ti <sub>2</sub> N, Ti <sub>3</sub> Al                    |

Влияние температуры выдержки на фазовый состав поверхностного слоя металла обусловлено соотношением коэффициентов диффузии кислорода и азота при различных температурах.

Коэффициенты диффузии кислорода и азота в титане существенно зависят от температуры нагрева. Так, при возрастании температуры от 700 до 900°C коэффициент диффузии кислорода в  $\alpha$ -фазе увеличивается от  $\sim 1,5 \cdot 10^{-14}$  до  $\sim 5 \cdot 10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с, при дальнейшем росте температуры от 900 до 1600°C коэффициент диффузии кислорода в  $\beta$ -фазе изменяется от  $\sim 8 \cdot 10^{-14}$  до  $\sim 9 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с [3], при этом коэффициенты диффузии кислорода в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах титана в интервале температур от 800 до 1000°C имеют значение одного порядка.

Аналогично для азота - в интервале температур от 800 до 1600°C коэффициент диффузии его в  $\alpha$ -титане возрастает от  $\sim 10^{-15}$  до  $\sim 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с, а в  $\beta$ -фазе в этом же температурном интервале соответственно от  $\sim 10^{-12}$  до  $\sim 8 \cdot 10^{10}$  м<sup>2</sup>/с, то есть значение коэффициента диффузии азота в  $\alpha$ -фазе на 2-3 порядка меньше, чем в  $\beta$ -фазе. При повышении температуры эта разница уменьшается.

Анализ этих данных показывает, что при относительно низких температурах (до 800°C) коэффициент диффузии азота в  $\alpha$ -фазе на один-два порядка ниже, чем кислорода. При повышении температуры до 900°C их значения уравниваются, что и вызывает появление наряду с оксидами и нитрида титана Ti<sub>2</sub>N. Образование нитрида этого состава, а не TiN, обусловлено недостаточным количеством азота, который диффундирует в глубь металла, не успевая взаимодействовать с титаном.

Согласно диаграмме состояния Ti-Al интерметаллид Ti<sub>3</sub>Al при температурах от 870 до 970°C образуется при концентрациях алюминия примерно 10%. Сплав же ВТ6С содержит его от 5,3 до 6,5%. Количество алюминия в

поверхностном слое увеличивается в результате диффузии его к поверхности во время выдержки. Это выявлено нами при послыхных сошлифовках и рентгеновском анализе поверхностей.

Увеличение длительности выдержки при 870°C приводит к формированию наряду с рутилом и оксидов  $Ti_3O_5$ ,  $TiO$ . Вышеуказанные оксиды образуются соответственно диаграмме состояния  $Ti-O$  при концентрациях кислорода в интервале от 40% до 25%. Более продолжительная выдержка способствовала диффузии кислорода в глубь металла, при этом образовывался градиент концентрации и в зависимости от локального содержания кислорода формировался тот или иной оксид.

На рисунке 1 представлена структура поверхности сплава ВТ6 после выдержки на протяжении 4 часов при 800°C.

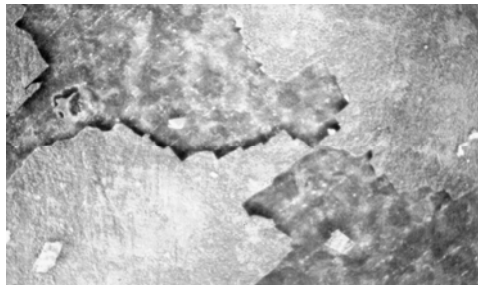


Рис.1. Структура поверхности сплава ВТ6 после выдержки 800°C, 4 час.

Металлографическим исследованием подтверждено формирование многослойной оксидной пленки. Более толстый слой имеет крупнокристаллическую структуру и является рутилом  $TiO_2$ , а внутренние слои состоят из обедненных кислородом оксидов  $Ti_3O_5$ ,  $TiO$  порошковидного строения.

В результате исследования микроструктуры основного металла установлено наличие альфированного слоя, толщина которого была существенно меньшей при применении засыпки. Структура слоя однородная с полиэдрическими зёрнами  $\alpha$ -фазы, близкими к равноосным. Наличие достаточно четкой границы между альфированным слоем и основным металлом свидетельствует об объемном характере диффузии.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что процессы в поверхностном слое сплава системы  $Ti-Al-V$  носят сложный характер, связанный с диффузией примесей внедрения в глубь металла, с диффузией легирующих элементов к поверхности, фазовыми превращениями в самом сплаве при термической обработке. Определены изменение микротвердости, фазовый состав поверхности образцов в зависимости от температуры, продолжительности выдержки и наличия защитных покрытий. Эти данные необходимо учитывать при разработке режимов термообработки титановых сплавов.

#### Литература

1. Бай А.С. Окисление титана и его сплавов / А.С. Бай, Д.И. Лайнер, Е.Н. Слесарева, М.И. Цыпин. - М.: Metallurgy, 1970.- 320 с.
2. Гурский Л.И. Структура и кинетика взаимодействия металла с окисляющими средами / Л.И. Гурский, В.А. Зеленин. - Минск.: Наука и техника, 1982. - 109 с.
3. Шаповалова. О.М. Поглощение газовых примесей при производстве титановых порошков / О.М. Шаповалова, Е.П. Бабенко // Вісник Дніпропетр. ун-ту, серія "Ракетно-космічна техніка".- Д.: Вид-во ДНУ, 2003.- Вип. 7.- С. 25-27.
4. Агеев В.Н. Кинетика окисления тонких пленок титана, выращенных на поверхности вольфрама / В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева, Н.Д. Потехина // Физика твердого тела. - 2004. - Т. 46. - Вып. 8. - С.45-52.
5. Цвиккер У. Титан и его сплавы. - М.: Metallurgy, 1979. - 510 с.
6. Шевчук Д.И. Изменение микротвердости и структуры альфированного слоя штамповок из сплава ВТ3-1 / Д.И. Шевчук, В.Н. Цветков// Улучшение свойств титановых сплавов и сталей и проблемы использования титановых отходов. - Дн-ск. - 1982 - С. 137-140.