

УДК 669. 295:620.251.1

**Канд. техн. наук Е. П. Бабенко, канд. техн. наук Е. В. Долженкова,
д-р техн. наук О. М. Шаповалова**

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, г. Днепропетровск

НАСЫЩЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ШТАМПОВОК СПЛАВА VT23 ПРИМЕСЯМИ ВНЕДРЕНИЯ

В работе исследовано насыщение поверхности крупногабаритных штамповок из сплава VT23 примесями внедрения и образование на ней неметаллических соединений. Проведено моделирование процесса газового насыщения по нескольким направлениям в зависимости от температуры нагрева, среды, времени выдержки.

Ключевые слова: крупногабаритные изделия, насыщение поверхности, примеси внедрения, неметаллические соединения.

Совершенствование технологии получения крупногабаритных штамповок из титановых сплавов привело к повышению однородности химического состава, улучшению структуры, практическому устранению дефектов в виде включений тугоплавких или оксидных соединений [1]. Вместе с тем, степень химической и структурной однородности является настолько важной характеристикой, что любые несовершенства будут концентраторами напряжений, снижающими прочность и долговечность изделий. Высокая активность титана приводит к протеканию физико-химических процессов взаимодействия с газами даже в твердом состоянии. Это создает вероятность образования неметаллических включений в процессе изготовления штамповок на таких технологических этапах как горячая пластическая деформация, термообработка. Современная технология получения слитков титановых сплавов позволяет решить вопрос получения качественного металла путем снятия образовавшегося альфирированного слоя механическим способом [2]. Однако, при нарушении технологического процесса производства в слитках обнаруживают дефекты.

Формирование дефектов структуры в виде неметаллических включений на поверхности изделий изучено мало и несистематически, отсутствуют данные о методах контроля их, образовании, форме, размерах, распределении. Поэтому изучение условий их образования, морфологии, распределения в титановых сплавах представляет значительный практический и теоретический интерес.

С целью проверки возможности образования такого типа включений при насыщении деталей с поверхности в зависимости от внешних условий (температура, среда, время) проведено моделирование процесса по направлениям [3]:

- окисление на воздухе при различных тем-

пературах (500...1000 °С), времени выдержки два и шесть часов;

- азотирование в вакуумной печи при температуре 930 °С, времени выдержки два часа;

- диффузионное насыщение из порошков нитрида, гидрида, оксида титана и углерода.

Окисление образцов проводили при температурах 500 °С, 600 °С, 700 °С, 800 °С, 875 °С, 930 °С и 1000 °С, в течение двух часов выдержки и при температурах 875 °С, 930 °С и 1000 °С в течение шести часов, с охлаждением на воздухе и в воде. Затем образцы подвергали металлографическому исследованию как на поверхности, так и в сечении при разных увеличениях (100...1000 крат) и на разных микроскопах, а также рентгеноспектральному анализу.

Методом рентгеноспектрального анализа определяли состав отслоившихся окисных пленок с наружной и внутренней сторон детали, а также состав поверхности металла под пленкой, который представлен в таблице 1.

По общепринятым представлениям последовательность окисления титана является многоступенчатой и сложной [4]. Как следует из табл. 1, после температуры 500 °С происходило заметное окисление поверхности образцов сплава VT23 и образование оксида Ti_3O_5 . Это связано с тем, что с повышением температуры нагрева в атмосфере воздуха атомы (состава воздуха) начинают ускоренно и хаотично двигаться. Причем, чем выше температура нагрева, тем выше скорость их движения. Размещение атомов внедрения на поверхности штамповки будет зависеть от скорости диффузии газов вглубь металла. Скорость диффузии атомов газа в титане различна и, в свою очередь, будет зависеть от размеров радиусов внедряемых атомов и размеров пор, в которые они попадают. Скорость движения атомов внедрения различная и ее можно записать в последующий ряд [4]:

Таблица 1 – Фазовый состав поверхности образцов и окисных пленок сплава ВТ23 после различных видов обработки

Характеристика	Фазовый состав											
	α	β	Ti ₃ O ₅	TiO ₂	TiN	TiO	Ti ₂ O	TiH ₂	TiC	α''	Ti ₃ Al	I ₂ O ₃
Исходный	α	β	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
500 °С, 2 ч	α	β	Ti ₃ O ₅	–	–	–	–	–	–	–	–	–
875 °С, 2 ч	α	β	Ti ₃ O ₅	TiO ₂ . брукит	TiN	–	Ti ₂ O	TiH ₂	TiC	–	–	–
930 °С, 2 ч	α	β	Ti ₃ O ₅	TiO ₂ . рутил	TiN	–	Ti ₂ O	–	TiC	α''	α_2	–
1000 °С, 2 ч	α	β	–	TiO ₂ . рутил	TiN	–	–	TiH ₂	TiC	α''	α_2	–
875 °С, 6 ч, вода	–	–	–	TiO ₂ . рутил	TiN	–	–	TiH ₂	–	–	Ti ₃ Al	–
1000 °С, 6 ч, вода	–	–	–	TiO ₂ . рутил	TiN, Ti ₃ N	TiO	–	TiH ₂	TiC	–	Ti ₃ Al	Al ₂ O ₃
Пленка 930 °С, 2 ч	α	–	–	TiO ₂ . рутил	–	TiO	Ti ₂ O	–	–	–	–	–

H → O → N → C

$1,5 \times 10^{-9} \rightarrow 1,6 \times 10^{-10} \rightarrow 1,2 \times 10^{-10} \rightarrow 0,5 \times 10^{-12}$ (м/с) для α -фазы

$2,0 \times 10^{-9} \rightarrow 0,7 \times 10^{-10} \rightarrow 0,7 \times 10^{-10} \rightarrow 3,18 \times 10^{-7}$ (м/с) для β -фазы

Как видно, наибольшей скоростью обладают атомы водорода, радиус которых равен 0,041 нм. Известно [5–6], что примеси внедрения в титане размещаются в октаэдрических и тетраэдрических пустотах. До температуры полиморфного превращения структура сплава представлена $\alpha + \beta$ -фазой. В такой структуре имеются как октаэдрические поры, так и тетраэдрические. Размеры этих пор в α - фазе будут соответственно равны 0,062 нм и 0,034 нм, в β -фазе – 0,022 нм и 0,041 нм. Примеси внедрения могут по-разному располагаться в порах α - и β -фазы. Водород, имеющий наибольшую скорость диффузии, достигая поверхность штамповки, первым будет заполнять свободные поры титана. Поскольку октаэдрические поры для него в α -фазе большие по сравнению с размером самого атома водорода, то под действием его колебательных движений с большой амплитудой он свободно и легко покидает пору. В тетраэдрическую пору α -фазы атом водорода не может проникнуть, так как она для него мала. Октаэдрические поры для водорода в β - фазе также малы по размеру и он попасть в них не может, а размер тетраэдрической поры равен размеру радиусу атома водорода, где он и остается. Нагрев до 700 °С вызывал появление кислородсодержащих оксидов TiO и TiO₂ в двух модификациях (рутила и анатаза), т. е. происходило насыщение кристаллической решетки титана атомами кислорода. Размеры атомов кислорода, азота и углерода соответственно равны 0,068, 0,070 и 0,077 нм. Поэтому с ростом температуры и более высокой скорости диффузии атомов, а также меньшей разницей в размерах октаэдрической поры и атома внедрения, первоначально образуются оксиды, а затем нитриды и карбиды титана.

При повышении температуры до 800 °С параметры кристаллической решетки искажались сильнее, и на поверхности формировалась еще более плотная пленка оксида с предельно высоким содержанием кислорода TiO₂. Она тормозила дальнейшее проникновение газа в металл. Благодаря этому явлению, в подслое образовались обедненные кислородом оксиды TiO и Ti₂O. Рентгеноструктурные исследования сплава ВТ23 показали, что структура поверхности характеризуется значительным разнообразием фазового состава оксидной пленки. Кристаллическая решетка поверхности сплава была максимально заполнена атомами внедрения водорода и кислорода, приобретала напряженное состояние. Последующий нагрев был для металла катастрофическим: кроме богатой кислородом пленки рутила TiO₂ появлялся целый набор неметаллических фаз Ti₂O₃, TiH₂, TiC, TiN. Размер пленки увеличивался до 10...50 мкм и со временем наступал разрыв в решетке между основным металлом и вновь образовавшимся неметаллическим соединением. Происходили разрыв и отслоение пленки.

Из экспериментальных данных следует, что в отслоившихся пленках и на поверхности образцов обнаружен высший оксид титана TiO₂, это свидетельствует об интенсивном процессе окисления сплава ВТ23 на поверхности. Низшие оксиды Ti₃O₅, Ti₂O₃, Ti₂O и TiO присутствовали в значительно меньших количествах.

В приповерхностном слое кислород находился в составе твердых растворов, образуя газонасыщенные слои, разные по составу, микроструктуре и величине микротвердости. В более глубоких слоях количество кислорода было меньшим, и соответственно вероятность формирования кис-

лородных неметаллических включений уменьшались [7].

Повышение температуры нагрева до 930 °С и 1000 °С приводило к образованию ряда (от низших до высших) оксидов и в больших количествах. Поскольку кислород в титане является α-стабилизатором, то в пленке, сформировавшейся на поверхности образцов сплава ВТ23 при 930 °С, совершенно отсутствовала β-фаза. Установлено, что при этой температуре на поверхности металла в виде сплошного слоя резко развивались и росли пластины α-фазы (рис. 1).



× 300

Рис. 1. Газонасыщенный, обогащенный кислородом слой на образце сплава ВТ23 после двух часов выдержки при температуре 1000 °С

Исследованием микроструктуры установлено, что α-фаза представлена в виде грубых резко утолщенных α-пластин. Четко прослеживалась определенная ориентировка α-пластин в направлении с поверхности в глубь образца. При температуре 1000 °С образуется толстый оксидированный слой глубиной до 0,5 мм.

Резкое повышение газонасыщения сплава с температуры 875 °С и при более высоких температурах вызвано активизацией фазовых переходов вблизи температуры фазовых превращений, разрыхлением кристаллической решетки и, как следствие, ускорением диффузии атомов внедрения в глубь металла. Но, несмотря на интенсивное протекание процесса окисления с поверхности вглубь при всех исследованных температурах и времени выдержки, образование обособленных оксидных включений внутри образцов не выявлено.

Такое происходившее окисление на поверхности крупногабаритных штамповок во время термической обработки детали можно устранить методом механической обработки поверхностного слоя.

Взаимодействие титана с азотом изучали на образцах, нагретых с печью до температуры 930 °С, выдержанных в течение двух часов в азотсодержащей среде после предварительного вакуумирования, где поверхность образцов была освобождена от атомов водорода и кислорода.

Обнаружено образование на поверхности металла плотной желто-коричневой пленки, она идентифицирована рентгенографическим методом как нитрид титана состава TiN (табл. 1).

Исследование металла на глубину до 3 мм показало отсутствие нитридов титана. Таким образом, установлено, что титан с азотом может вступать во взаимодействие, образуя химическое соединение, только с приповерхностными слоями образца, во внутренних объемах его концентрация недостаточна для образования нитрида.

С целью изучения возможности образования неметаллических включений на поверхности образцов в вакууме был проведен опыт, заключающийся в имитации диффузионной сварки титана с порошкообразными частицами. Для этого использовали порошки гидрида, нитрида, оксида титана и углерода. Образцы имели вид куба с полированной поверхностью. Указанные порошки помещали между полированными поверхностями двух образцов и нагревали в вакууме 10⁻⁴ мм рт. ст. до температуры 950 °С и выдерживали в течение пяти часов, после чего охлаждали с печью, т.е. процесс совмещал диффузионное насыщение металла атомами выделившихся газов из частиц порошков с вакуумной сваркой. Схема размещения образцов представлена на рис. 2.

В результате применения диффузионного насыщения образцов в вакууме, как видно из рис. 2, частицы всех видов порошка приварились к поверхности благодаря вакуумной сварке. Оксидная пленка титана разлагается при нагреве в вакууме, что приводит к образованию чистой, активной поверхности, дающей прочную контактную сварку без приложения давления. Экспериментально установлено ускоренное формирование диффузионных контактов между порошковыми частицами с поверхностью образца при вакуумном спекании, это способствует рафинированию ее от избыточного кислорода. Микроструктура и наличие примесей на поверхности образцов с частицами порошков представлена на рис. 3.



Рис. 2. Размещение образцов (до и после) диффузионного насыщения поверхности слева направо: контрольный; с прослойкой гидрида титана; с оксидами титана; с нитридами титана; с углеродом

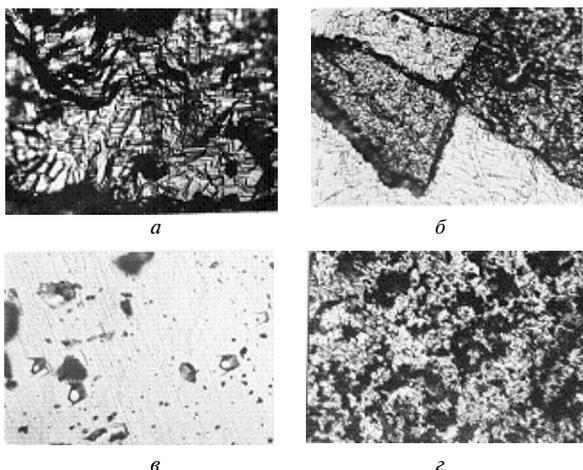


Рис. 3. Микроструктура поверхности образцов сплава VT23 с приварившимися частицами, $\times 300$:

a – гидрида титана; *б* – оксида титана; *в* – нитрида титана; *г* – карбида титана

Частицы всех порошков приваривались к поверхности благодаря вакуумной сварке, тогда как в объеме металла неметаллических включений не обнаружено. Однако выявлено гидрирование поверхности образца в вакууме обсыпанного гидридом титана (рис. 4). Это подтверждено как металлографическими исследованиями при увеличении, так и определением фазового состава поверхности образца.

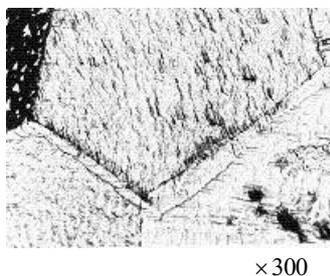


Рис. 4. Микроструктура образца сплава VT23 после контакта с гидридной прослойкой в вакууме

Установлено, что в вакууме при температуре $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходило выделение атомов водорода из материала порошка с одновременным насыщением чистой от примесей внедрения поверхности образца сплава VT23. Гидрид титана и β - фаза образца сосуществовали одновременно в поверхностном слое.

Проведенное моделирование образования неметаллических включений в процессе диффузионного насыщения из порошков показало возможность их формирования только в поверхностных слоях. Сварка свободно насыпанных частиц титанового порошка получается достаточ-

но прочной. Это может служить защитным поверхностным слоем от воздействия газонасыщения, агрессивных сред на деталь, либо упрочнителем поверхности при истирании или резании. Кроме того доказано, что в процессе термической обработки изделий из сплава VT23 неметаллические включения в объеме металла образовываться не могут.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при термической обработке на воздухе (окислении), азотировании, а также диффузионном насыщении образцов титановых сплавов неметаллические включения формируются только в поверхностном и подповерхностном слое. После проведения термической обработки рекомендуется удаление газонасыщенного слоя путем механической обработки на глубину до 1,5 мм или применение защиты основного металла путем диффузионного насыщения поверхности порошками титана от воздействия как агрессивных сред, так и для упрочнения изделия при резании или истирании.

Список литературы

1. Андреев А. Л. Титановые сплавы. Плавка и литье титановых сплавов / А. Л. Андреев, И. Ф. Аношкин, К. М. Борзцовская и др. ; под ред. И. Ф. Аношкина. – М. : Металлургия, 1978. – 385 с.
2. Башнин Ю. А. Термическая обработка крупногабаритных изделий и полуфабрикатов на металлургических заводах / Ю. А. Башнин, В. Н. Цурков, В. М. Коровина. – М. : Металлургия, 1985. – 176 с.
3. Разработка и внедрение нового материала ДТ5 из машиностроительной стружки и метода контроля неметаллических включений / Отчет г.р. у49894. – Днепропетровск, 1989. – 242 с.
4. Лучинский Г. П. Химия титана / Г. П. Лучинский. – М. : Химия, 1971. – 477 с.
5. Аношкин И. Ф. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов / И. Ф. Аношкин, И. Г. Бочвар, В. А. Ливанов ; под ред. И. Ф. Аношкина. – М. : Металлургия, 1980. – 464 с.
6. Шаповалова О. М. Влияние температуры нагрева на процесс насыщения газами титановых порошков / О. М. Шаповалова, Е. П. Бабенко // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2008. – № 2. – С. 93–98.
7. Shapovalova O. M. Interactions of hydrogen with dash impurities in titanium powders / O. M. Shapovalova, E. P. Babenko // Hydrogen Materials and Chemistry of Metal Hydrides-Kluwer Academic Publishers Printed in Netherlands. – 2008. – P. 89–97.

Поступила в редакцию 15.10.2012

Бабенко О.П., Долженкова О.В., Шаповалова О.М. Насичення поверхні великогабаритних штамповок сплаву BT23 домішками впровадження

У роботі досліджено накопичення поверхні великогабаритних штамповок зі сплаву BT23 домішками впровадження та утворення неметалевих включень. Проведено моделювання процесу газового накопичення кількома напрямками залежно від температури нагріву, середовища, часу витримки.

Ключові слова: великогабаритні вироби, накопичення поверхні, домішки впровадження, неметалеві включення.

Babenko E., Dolzhenkova E., Shapovalova R. Saturation of large-size forgings surface of BT23 alloy with interstitial impurities

Saturation of the surface of large-size forgings made of BT23 alloy with interstitial impurities and formation of non-metal compounds on the surface is investigated. Simulation of gas saturation process is given in several directions depending on heating temperature, medium and exposure time.

Key words: large-size articles, surface saturation, interstitial impurities, non-metallic compounds.