

УДК 621.78:669.295

## КІНЕТИКА ТЕРМОДИФУЗІЙНОГО НАСИЧЕННЯ АЗОТОМ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ VT22 ЗА ТЕМПЕРАТУР 800...950°C

*В. М. ФЕДІРКО, І. М. ПОГРЕЛЮК, Т. М. КРАВЧИШИН*

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Досліджено кінетику насичення титанового сплаву VT22 у молекулярному азоті атмосферного тиску в діапазоні температур 800...950°C. Визначено кінетичні константи азотування. Встановлено переважальні орієнтації фаз  $TiN_x$  і  $Ti_2N$  у сформованій поверхневій нітридній плівці. Виявлено, що при 800...900°C взаємодія  $\beta$ -фази з азотом контролює  $\beta \rightarrow \alpha$  перетворення, впливаючи на дифузію азоту вглиб титанової матриці.

**Ключові слова:** *титановий сплав VT22, термодифузійне насичення, молекулярний азот, поверхнєве зміцнення, азотований шар.*

Двофазний високоміцний ( $\alpha + \beta$ )-титановий сплав VT22 – один із найуживаніших у вітчизняному літакобудуванні [1–3]. З нього виготовляють деталі фюзеляжу, крил, шасі, системи керування, кріплення тощо. За питомою міцністю і корозійною тривкістю сплав задовольняє вимоги до конструкційних матеріалів для сучасної авіакосмічної техніки і може не тільки конкурувати з ними, а й переважає їх за багатьма параметрами, але у вузлах тертя використовувати його без зміцнювальної поверхневої обробки або захисних покриттів здебільш неможливо через погані триботехнічні властивості і схильність до схоплення і налипання.

Серед багатьох методів підвищення триботехнічних характеристик сплаву слід виділити термодифузійне насичення елементами втілення, зокрема азотом (азотування) [4, 5]. Щоб оцінити ефективність азотування для поверхневого зміцнення сплаву, досліджували кінетику його насичення азотом у діапазоні температур 800...950°C. Для цього зразки розміром  $10 \times 15 \times 1$  mm витримували в молекулярному азоті атмосферного тиску за температур 800; 850; 900 та 950°C упродовж 1; 5 та 10 h [6, 7]. Нагрівали до температури азотування у вакуумі 10 mPa [8], щоб усунути природні оксидні плівки та унеможливити формування нових. Після ізотермічної витримки зразки охолоджували в азоті з піччю (середня швидкість охолодження 100°C/h). Нижче 500°C систему вакуумували.

Використовували газоподібний азот технічної чистоти, що містив не більше 0,4 vol.% кисню і не більше 0,07 g/m<sup>3</sup> парів води. Перед подачею в реакційний простір печі азот вивільняли від кисню та вологи, пропускаючи крізь капсулу з силікагелем і титанову стружку, нагріту на 50°C вище температури насичення. Через кожні 3–4 відпали для відновлення ефективності системи очищення азоту силікагель відпалювали при 180°C упродовж 3...4 h, а титанову стружку замінювали на нову.

Зміну маси фіксували зважуванням на вазі Voyager фірми “ОНАУС” з точністю  $\pm 0,0001$  g. Мікроструктуру поверхневих шарів і матриці сплаву досліджували на “косих” шліфах, використовуючи металографічний мікроскоп “Eriquant”, оснащений камерою та комп’ютерною приставкою з фіксацією зображення у цифровому вигляді.

*Контактна особа:* І. М. ПОГРЕЛЮК, e-mail: pohrelyuk@ipm.lviv.ua

Фазовий склад поверхневих шарів сплаву після азотування визначали за допомогою рентгенівського фазового аналізу на дифрактографі ДРОН-3.0 у монохроматичному  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні з фокусуванням за схемою Бреґґа-Брентано. Для аналізу результатів використовували пакети програмного забезпечення Sietronix, Powder Cell 2.4 і FullProf, за якими виконували Фур'є-обробку дифрактограм, визначали положення дифракційних максимумів відбиття та ідентифікували їх згідно з даними картотеки JCPDS-ASTM. Рівень поверхневого зміцнення та розподіл мікротвердості по перерізу поверхневих шарів встановлювали мікротвердоміром ПМТ-3М за навантаження на індентор 0,49 і 0,98 N. Глибину азотованого шару оцінювали і металографічно, і як зону, що на 0,2 GPa перевищує твердість матриці сплаву. Шорсткість поверхні вимірювали профілометром моделі 170621.

**Результати та їх обговорення.** Виявили, що співвідношення між приростом маси і тривалістю азотування зразків для досліджуваних температур характеризує відносну інтенсивність процесу (рис. 1а). Як свідчать кінетичні залежності, з підвищенням температури взаємодія сплаву з молекулярним азотом суттєво пришвидшується: приріст маси за 10 h експозиції зі зміною температури від 800 до 850°C зростає у 1,6 рази, до 900°C – у 2,3 рази, а до 950°C – у 3,9 рази. Очевидно, тут посилюється роль легувальних елементів у насиченні. Зі збільшенням електронної концентрації [9] під час розчинення азоту зменшується розчинність у титані легувальних елементів, що сприяє їх перерозподілу в поверхневих шарах: виділенню з твердого розчину і дифузійному відводу в глибину титанової матриці [10]. Це стосується таких дифузійно-активних елементів сплаву, як залізо, хром, ванадій і молибден. При цьому дифузійні процеси інтенсифікують насичення титану азотом.

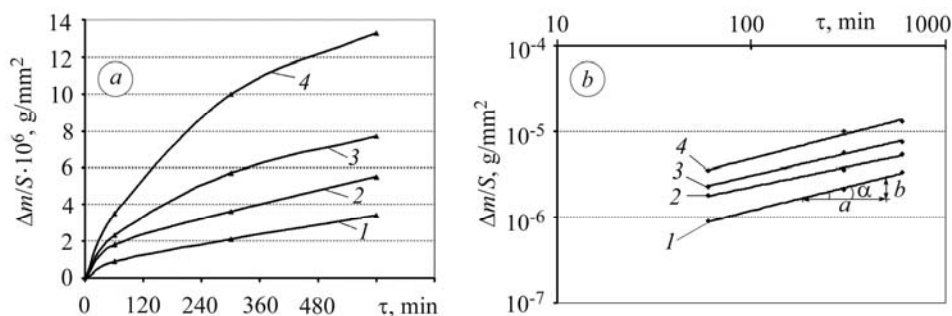


Рис. 1. Ізотерми азотування титанового сплаву BT22 (а) та їх подання в логарифмічних координатах (б): 1 – 800°C; 2 – 850; 3 – 900; 4 – 950°C.

Fig. 1. Isotherms of BT22 titanium alloy nitriding (a) and their presentation in coordinates (b): 1 – 800°C; 2 – 850; 3 – 900; 4 – 950°C.

Зміну відносного приросту маси азотованих зразків у часі можна описати степеневою функцією

$$(\Delta m/S)^n = K\tau, \quad (1)$$

де  $\Delta m/S$  – приріст маси на одиницю площі поверхні зразка,  $\text{g}/\text{mm}^2$ ;  $\tau$  – тривалість азотування, min;  $n$  – показник степеневі функції;  $K$  – константа. Обробляючи ізотерми азотування сплаву в подвійних логарифмічних координатах  $\ln(\Delta m/S) - \ln \tau$  (рис. 1б), вдається за котангенсом кута нахилу прямих визначити показник степеневі функції  $n = \text{ctg} \alpha = a/b$ , який наближається до 2, що відповідає параболічній залежності (табл. 1).

Параболічна константа швидкості азотування  $K_p$  кількісно описує відносну інтенсивність азотування. Її значення для температур азотування 800; 850; 900 і 950°C знайдені за тангенсом кута нахилу прямих часової залежності квадрата приросту маси (табл. 1) і свідчать про те, що найбільше швидкість азотування сплаву зростає з підвищенням температури від 800 до 850°C та від 900 до 950°C. Оскільки константа  $K_p$  змінюється залежно від температури за рівнянням Ареніуса

$$K_p = Ae^{-E/RT}, \quad (2)$$

де  $E$  – енергія активації азотування, cal/mol;  $T$  – температура, К;  $R$  – газова стала, 1,98 cal/(mol×K);  $A$  – передекспоненційний множник,  $g^2/(sm^4 \times s)$ , то експериментально отримані точки, що відповідають її значенням, в координатах  $\ln K_p - 1/T$  (рис. 2) розташовані на прямій під кутом  $\phi$  до осі  $1/T$  і з кутовим коефіцієнтом (тангенс кута нахилу)  $E/R$ . Звідси енергія активації азотування  $E = Rtg\alpha = Rb/a = 217,5$  kJ/mol (табл. 1). Для нелегованого титану у досліджуваному температурному діапазоні  $E = 191$  kJ/mol [10]. Передекспоненційний множник  $A$  визначали за рівнянням:

$$\ln A = \ln K_p + E/RT, \quad (3)$$

яке отримали з виразу (2) логарифмуванням. Параболічна залежність взаємодії титанового сплаву ВТ22 з азотом у вказаному інтервалі температур обумовлена формуванням на його поверхні продуктів хімічної реакції – нітридів, які сповільнюють процес у часі.

Таблиця 1. Кінетичні характеристики азотування сплаву ВТ22

Показник степеня $n$				$K_p, g^2/(sm^4 \times s)$				$A,$	$E,$
800	850	900	950	800	850	900	950	$g^2/(sm^4 \times s)$	kJ/mol
1,8	2,1	1,9	1,7	$2,6 \times 10^{-12}$	$8,2 \times 10^{-12}$	$16,4 \times 10^{-12}$	$52,4 \times 10^{-12}$	$4,1 \times 10^{-2}$	217,5

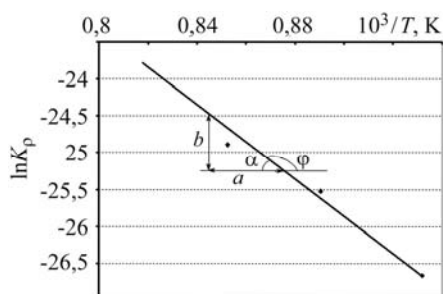


Рис. 2. Температурна залежність константи швидкості азотування  $K_p$  титанового сплаву ВТ22.

Fig. 2. Temperature dependence of the constant of nitriding rate  $K_p$  of VT22 titanium alloy.

Після ізотермічної витримки в атмосфері азоту на поверхні зразків утворюється добре зчеплена з матрицею щільна нітридна плівка. Забарвлення поверхні золотисте, різних відтінків (від світло- до темно-золотистого, навіть жовто- чи темно-коричневого) залежно від температури і тривалості азотування. Так само змінюється і відбивальна здатність нітридної поверхні: від блискучої до матової.

Макроструктурні дослідження виконували візуально та з допомогою цифрового фотоапарата. Забарвлення поверхні зразків після термодифузійного насичення в азоті (1 atm  $N_2$ ) за температур 800... 850°C змінюється помірно: від світло-сіро-золотистого до світло-жовтого. Зі збільшенням

ізотермічної витримки від 1 до 10 h зразки набувають інтенсивнішого золотистого кольору. Тобто фактор часу більше впливає на забарвлення, ніж фактор температури.

Після азотування зразків при 900...950°C з тривалістю ізотермічної витримки поверхня міняє відтінок від сіро-золотистого за 900°C, 1 h до жовто-коричневого за 950°C, 10 h. Причому інтенсивніше саме за підвищення температури насичення, а не з продовженням витримки. Після витримки 1 h поверхня втрачає

блиск. Її забарвлення, головню, залежить від стехіометрії сформованого  $\delta$ -нітриду титану  $TiN_x$ , а також його товщини, суцільності та інших характеристик, а ті, в свою чергу – від температурно-часових параметрів азотування, оскільки саме нітриду  $TiN_x$  властива широка область гомогенності (26...50 at.%) [11].

Сформована на поверхні після термодифузійного насичення в азоті плівка за результатами рентгенівського фазового аналізу складається лише з нітридів основного металу –  $\delta$ -нітриду  $TiN_x$  та  $\epsilon$ -нітриду  $Ti_2N$ . Нітридів іншого складу чи нітридів легувальних елементів ні цим методом, ні методом мікрорентгеноспектрального аналізу не виявлено. Дифрактограми, зняті з поверхні зразків після азотування, подані на рис. 3. Як з підвищенням температури, так і зі збільшенням часу ізотермічної витримки інтенсивність та кількість рефлексів  $\delta$ -нітриду зростає. За температур насичення 800; 850 та 900°C з тривалістю експозиції фіксуємо перерозподіл максимумів інтенсивності  $Ti_2N$ -фази. За температури 950°C незалежно від часу експозиції  $\epsilon$ -нітрид  $Ti_2N$  на дифрактограмах представлений слабкими одиничними рефlekсами. Загалом результати рентгенівської дифрактометрії ілюструють формування, розвиток, зміну переважальних орієнтацій та ріст шаруватої нітридної плівки з поверхневим  $\delta$ -нітридом  $TiN_x$ .

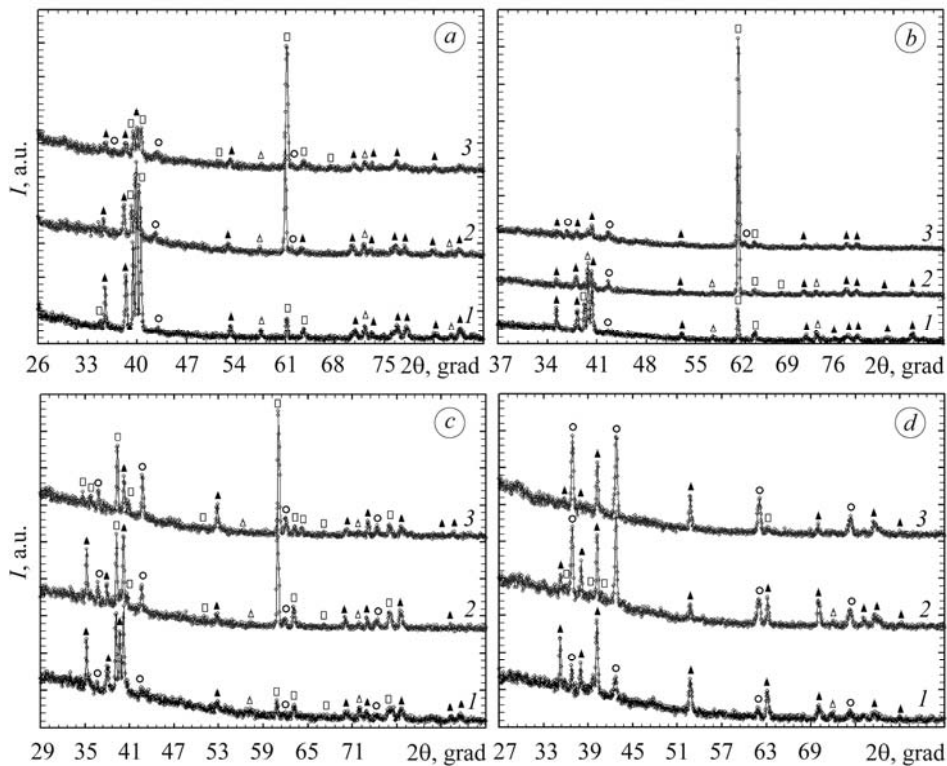


Рис. 3. Дифрактограми, зняті з поверхні зразків сплаву BT22 після термодифузійного насичення в азоті (1 atm  $N_2$ ) за температур 800°C (a); 850 (b); 900 (c) і 950°C (d) упродовж 1 (1), 5 (2) та 10 h (3): ○ –  $TiN_x$ ; □ –  $Ti_2N$ ; ▲ –  $\alpha$ -Ti; △ –  $\beta$ -Ti; ◇ –  $TiO_2$ .

Fig. 3. Diffraction patterns, obtained from the surface of BT22 titanium alloy specimens after thermodiffusion saturation in nitrogen (1 atm  $N_2$ ) for temperatures 800°C (a), 850 (b), 900 (c) and 950°C (d) for 1 (1), 5 (2) and 10 h (3): ○ –  $TiN_x$ ; □ –  $Ti_2N$ ; ▲ –  $\alpha$ -Ti; △ –  $\beta$ -Ti; ◇ –  $TiO_2$ .

Результати рентгеноструктурного аналізу підтверджують, що у сформованій нітридній зоні максимумами інтенсивності ідентифікованих фаз перерозподіляються. В дифракційному спектрі нітриду  $TiN_x$  домінують лінії (111) і (200), а фаза, в

основному, впорядкована в напрямку [111] (табл. 2), що характерно для матеріалів з кубічною структурою [13]. З підвищенням температури азотування текстура  $TiN_x$  у цьому напрямку послаблюється, проте з'являється переважальна орієнтація у напрямку [200], про що свідчить збільшення коефіцієнта текстури площини (200)  $T_{(200)}$ . Це саме фіксуємо і зі збільшенням часу.

**Таблиця 2. Відносна інтенсивність ліній (111) і (200) фази  $TiN_x$  на дифрактограмах, знятих з поверхні зразків сплаву VT22 після азотування, та коефіцієнт текстури її площини (200)  $T_{(200)}$ \***

Параметри азотування	Рефлекси $TiN_x$ (hkl)	$I$ , у. а.	$I_{(111)} / I_{(200)}$	$T_{(200)}$
800°C, 1 h	(111)	–	–	–
	(200)	87		
800°C, 5 h	(111)	165	1,0510	0,4876
	(200)	157		
800°C, 10 h	(111)	155	1,0690	0,4893
	(200)	145		
850°C, 1 h	(111)	–	–	–
	(200)	140		
850°C, 5 h	(111)	142	0,9726	0,5069
	(200)	146		
850°C, 10 h	(111)	199	1,0642	0,4845
	(200)	187		
900°C, 1 h	(111)	221	1,105	0,4751
	(200)	200		
900°C, 5 h	(111)	244	1,0209	0,4948
	(200)	239		
900°C, 10 h	(111)	258	0,8165	0,5505
	(200)	316		
950°C, 1 h	(111)	286	1,1349	0,4684
	(200)	252		
950°C, 5 h	(111)	522	0,9272	0,5189
	(200)	563		
950°C, 10 h	(111)	511	0,9865	0,5034
	(200)	518		

$$*T_{(200)} = I_{(200)} / (I_{(200)} + I_{(111)}) [12].$$

У дифракційному спектрі нітриду  $Ti_2N$  домінують лінії (111) і (002) (табл. 3), інтенсивності яких свідчать про переважальну орієнтацію  $\epsilon$ -нітриду в напрямку [111] після годинної експозиції у всьому досліджуваному температурному діапазоні. Зі збільшенням часу до 5 h в інтервалі 800... 900°C його текстурованість змінюється: домінує орієнтація по площині [002] (табл. 3 і рис. 3), яка з часом посилюється. При 950°C фаза  $Ti_2N$  впорядковується в напрямку [111]. При цьому фактор часу дещо послаблює цю текстуру.

Нітридна плівка, яка утворюється на поверхні зразків сплаву після хіміко-термічної обробки, має характерний рельєф, який зі збільшенням температурно-часових параметрів азотування стає виразнішим (рис. 4). Витримка 1...5 h при 800 та 850°C та 1 h при 900 °C суттєво слабше впливає на формування рельєфу, ніж 10 h при 800 і 850°C та 5...10 h при 900°C. При 950°C на поверхні внаслідок інтенсивного фазоутворення виникають нарости, що нагадують зеренну матричну структуру, тобто новоутворені фази нагромаджуються на межах зерен сплаву.

**Таблиця 3. Відносна інтенсивність ліній (111) і (002) фази Ti<sub>2</sub>N на дифрактограмах, знятих з поверхні зразків сплаву VT22 після азотування**

Параметри азотування	Рефлекси Ti <sub>2</sub> N (hkl)	I, у.а.	I <sub>(111)</sub> / I <sub>(200)</sub>
800°C, 1 h	(111)	430	2,9861
	(002)	144	
800°C, 5 h	(111)	268	0,4401
	(002)	609	
800°C, 10 h	(111)	249	0,3522
	(002)	707	
850°C, 1 h	(111)	345	1,1616
	(002)	297	
850°C, 5 h	(111)	139	0,1154
	(002)	1205	
850°C, 10 h	(111)	–	–
	(002)	2006	
900°C, 1 h	(111)	493	4,0410
	(002)	122	
900°C, 5 h	(111)	406	0,7719
	(002)	526	
900°C, 10 h	(111)	440	0,7666
	(002)	574	
950°C, 1 h	(111)	–	–
	(002)	91	
950°C, 5 h	(111)	216	1,1676
	(002)	185	
950°C, 10 h	(111)	–	–
	(002)	212	

З посиленням рельєфності з підвищенням температурно-часових параметрів азотування внаслідок інтенсифікації нітридоутворення, формування і росту поверхневої нітридної плівки погіршується якість азотованої поверхні. Макроструктурні дослідження корелюють з профілометричними. Загалом температура і час збільшують її шорсткість. Зокрема, середнє арифметичне відхилення профілю поверхні  $R_a$  зростає (рис. 5).

Профілометричними дослідженнями виявлено, що азотування за вказаних температурно-часових параметрів погіршує якість поверхні на 2–3 класи (серед-

ня висота мікронерівностей  $R_a$  профілю поверхні зразків сплаву до азотування  $0,05 \mu\text{m}$ , що відповідає 11 квалітету чистоти згідно з ГОСТ 2789 – 73). Причому в діапазоні  $800 \dots 850^\circ\text{C}$  параметр  $R_a$  хоча і зростає з підвищенням температури насичення та з тривалістю експозиції, проте залишається в межах одного квалітету чистоти (дев'ятий клас), як і за росту температури від  $800$  до  $950^\circ\text{C}$  упродовж однакового часу насичення (1 h). За  $900^\circ\text{C}$  якість поверхні погіршується на клас після 10 h експозиції, а при  $950^\circ\text{C}$  – після 5 h.

Під час високотемпературної взаємодії титану з азотом на поверхні утворюється нітридна зона і, крім того, азот дифундує вглиб титанової матриці, формуючи шар, який ідентифікують як  $\alpha$ -титан зі збільшеними параметрами кристалічної ґратки, тобто як твердий розчин азоту в  $\alpha$ -титані.

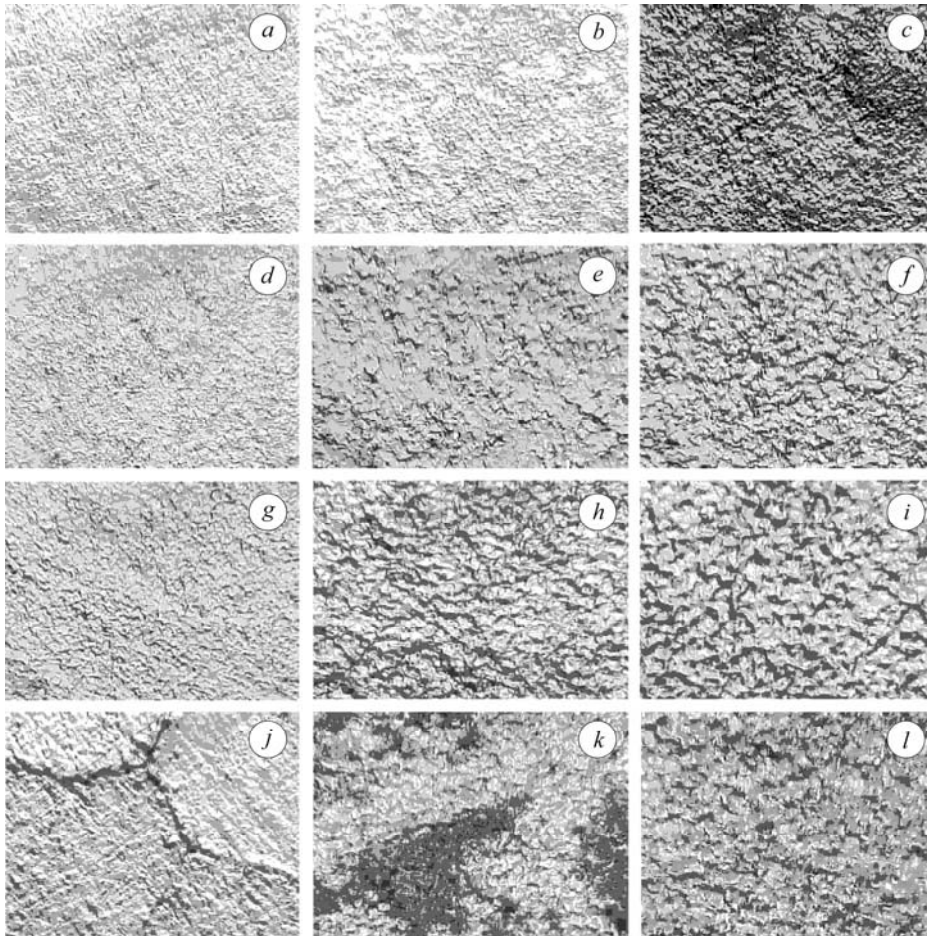


Рис. 4. Поверхня зразків сплаву BT22 після термодифузійного насичення в азоті ( $1 \text{ atm N}_2$ ) при  $800^\circ\text{C}$  (a–c),  $850$  (d–f),  $900$  (g–i) і  $950^\circ\text{C}$  (j–l) упродовж 1 h (a, d, g, j), 5 (b, e, h, k) та 10 h (c, f, i, l);  $\times 400$ .

Fig. 4. The surface of BT22 titanium alloy specimens after thermodiffusion saturation of nitrogen ( $1 \text{ atm N}_2$ ) at  $800^\circ\text{C}$  (a–c),  $850$  (d–f),  $900$  (g–i) and  $950^\circ\text{C}$  (j, k, l) for 1 h (a, d, g, j), 5 (b, e, h, k) and 10 h (c, f, i, l);  $\times 400$ .

Газонасичення органічно пов'язане з нітридоутворенням і залежить від температурно-часових параметрів азотування сплаву. Про зміцнення поверхні сплаву після азотування свідчить підвищена твердість зразків  $H_\mu^p$ , де  $\mu$  – навантаження на індентор мікротвердоміра. У вихідному стані  $H_{0,198}^p = 3,8 \text{ GPa}$ ;  $H_{0,49}^p = 3,7 \text{ GPa}$ ;

$H_{0,981}^s = 3,8$  GPa. Тобто рівень навантаження на індентор не впливає на її значення, що опосередковано засвідчує незмінність характеристик по глибині поверхневого шару.

Зі збільшенням параметрів хіміко-термічної обробки поверхнева твердість сплаву підвищується (рис. 6), причому за різних навантажень на індентор, що вказує на зростання ефекту зміцнення внаслідок активізації процесів фазоутворення та газонасичення. Загалом за досліджуваних температурно-часових параметрів насичення поверхнева мікротвердість сплаву знаходиться в межах 6,7...17,6 GPa. Найвідчутніше вона зростає за навантаження на індентор 0,198 N, а з його збільшенням до 0,49 і 0,981 N її приріст дещо знижується. Це зумовлено тим, що поверхнева твердість – інтегральна характеристика, яка залежить від глибини проникнення індентора. Зафіксований характер її зміни свідчить про градієнтність поверхневого зміцнення, яке властиве дифузійним процесам. З глибиною проникнення індентора твердість спадає, оскільки зменшується вміст дифундівного елемента (зокрема, азоту), а отже, і ступінь зміцнення. Зі збільшенням параметрів хіміко-термічної обробки градієнт приросту поверхневої твердості за меншого навантаження різкіший (рис. 7), що зумовлено формуванням твердого тонкого поверхневого шару нітриду титану.

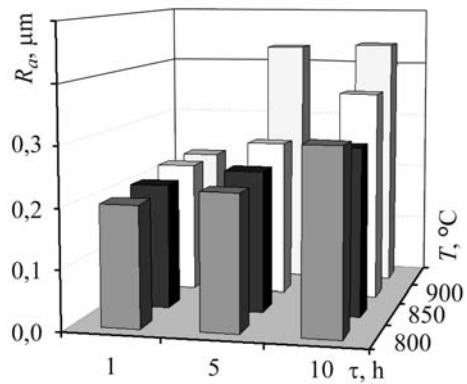


Рис. 5. Шорсткість поверхні титанового сплаву BT22 після азотування.

Fig. 5. Surface roughness of BT22 titanium alloy after nitriding.

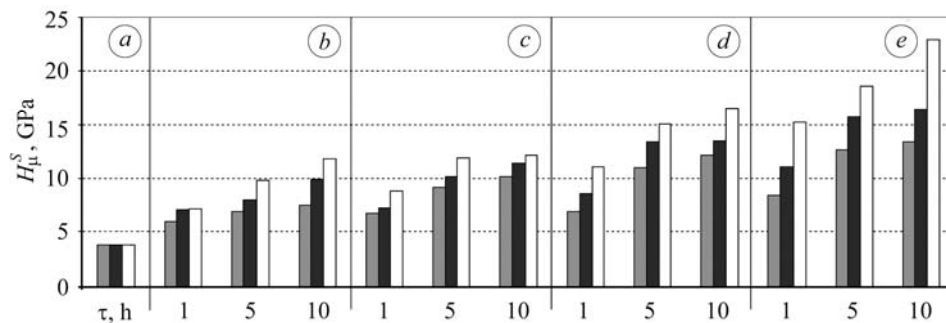


Рис. 6. Поверхнева мікротвердість зразків титанового сплаву BT22 у вихідному стані (a) та після азотування за температур 800°C (b); 850 (c); 900 (d) та 950°C (e) під навантаженням 0,198 N (світлі стовпчики); 0,49 N (темні) та 0,981 N (сірі).

Fig. 6. Surface microhardness of BT22 titanium alloy specimens in initial state (a) and after nitriding for temperatures 800°C (b); 850 (c); 900 (d) and 950°C (e) after loading 0.198 N (light columns); 0.49 N (dark) and 0.981 N (grey).

Про ефект поверхневого зміцнення після термодифузійного насичення свідчить і глибина азотованого шару, яку визначали і прямим методом (металографічно) за структурними змінами у поверхневих шарах, і як зону, що перевищує твердість осердя зразка на 0,2 GPa. За різних способів вимірювань залежності глибини азотованого шару від температурно-часових параметрів азотування корелюють між собою (табл. 4). Металографічні вимірювання фіксують менші глибини проникнення азоту в титан, що підтверджує думку про те, що другий метод точніше відтворює протікання дифузійних процесів у титановій матриці [10].



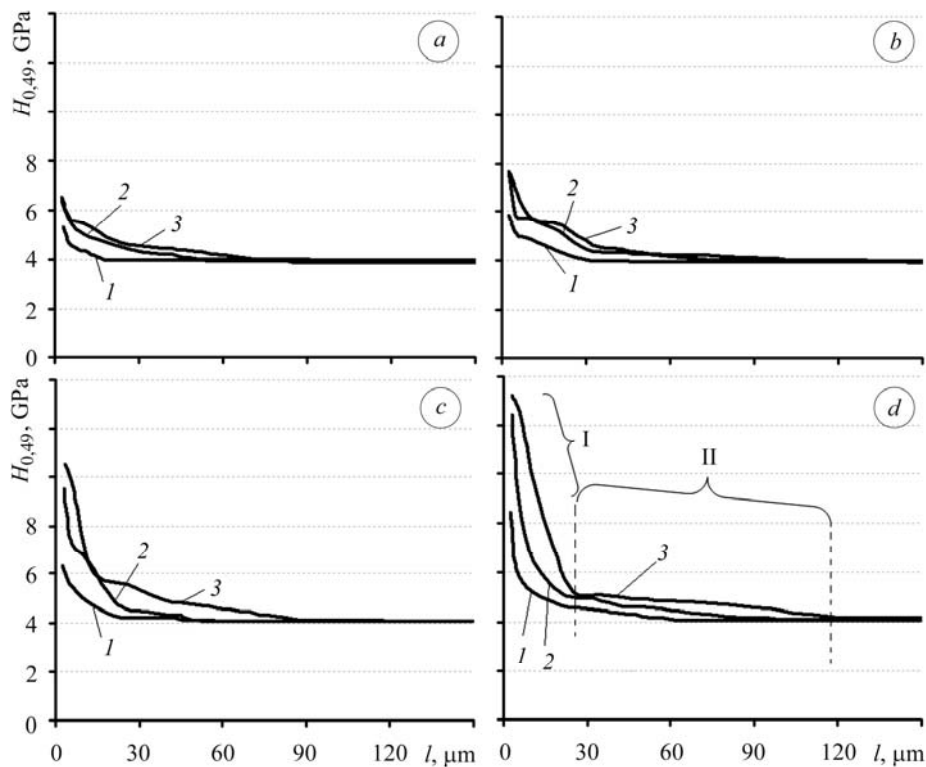


Рис. 7. Розподіл мікротвердості по перерізу поверхневих шарів зразків сплаву BT22 після азотування: *a* – 800°C; *b* – 850; *c* – 900; *d* – 950°C (I, II – шари  $\alpha_N$  і  $\alpha_N + \beta_N$ ). Криві 1–3 – 1; 5; 10 h.

Fig. 7. Distribution of microhardness across the section of surface layers of BT22 titanium alloy specimens after nitriding: *a* – 800°C; *b* – 850; *c* – 900; *d* – 950°C (I, II – layers  $\alpha_N$  and  $\alpha_N + \beta_N$ ). Curves 1–3 – 1; 5; 10 h.

За розподілом твердості по перерізу азотованих зразків сплаву виявили, що зі збільшенням температурно-часових параметрів хіміко-термічної обробки поверхнєве зміцнення зростає: криві розміщуються в області вищих значень твердості (рис. 7). За високих температур (900...950°C) та тривалих витримок (5...10 h) на кривих розподілу мікротвердості по глибині зміцненого шару можна чітко розрізнити дві зони. Перша I – відносно неглибока, з високим ступенем зміцнення та різким градієнтом твердості по її перерізу, друга II – відчутно глибша, з твердістю, що слабо змінюється по перерізу і ненабагато перевищує твердість матриці. Очевидно, що формування таких зон пов'язано зі структурними перетвореннями у поверхневих зміцнених шарах (рис. 8*h-l*): виникненням  $\alpha_N$  шару  $\beta \rightarrow \alpha$  перетвореної (стабілізованої азотом) структури у вигляді смуги слабого травлення (найбільш насиченої азотом) та перехідного  $\alpha_N + \beta_N$  шару із змішаною ( $\alpha + \beta$ )-структурою. Шар  $\alpha_N$  потовщується як з підвищенням температури насичення, так і з тривалістю ізотермічної витримки (табл. 4).

Після азотування у діапазоні 800...850°C та при 900°C за експозиції 1 h формування шару  $\alpha_N$  малопомітне, а у поверхневій зоні зароджуються зерна  $\alpha$ -фази, які укрупнюються з підвищенням температури та збільшенням часу експозиції. При цьому глибина азотованого шару, порівняно з азотуванням за температур 800 та 950°C, дещо менша (табл. 4) і не пов'язана з методом її оцінювання.

**Таблиця 4. Вплив температурно-часових параметрів азотування на глибину зміцненої зони ( $l$ ,  $\mu\text{m}$ ) сплаву ВТ22, визначену різними методами ( $l_M, l_S$  – за змінами мікротвердості і структури)**

$T$ , $^{\circ}\text{C}$	$\tau$ , h					
	1		5		10	
	$l_M$	$l_S$	$l_M$	$l_S$	$l_M$	$l_S$
800	16	9	46	44	72	58
850	24	20	48	22	54	29
900	17	14	28	21/8	67	58/12
950	33	29/5	57	50/10	96	71/16

\* у знаменнику – товщина шару  $\alpha_N$ .

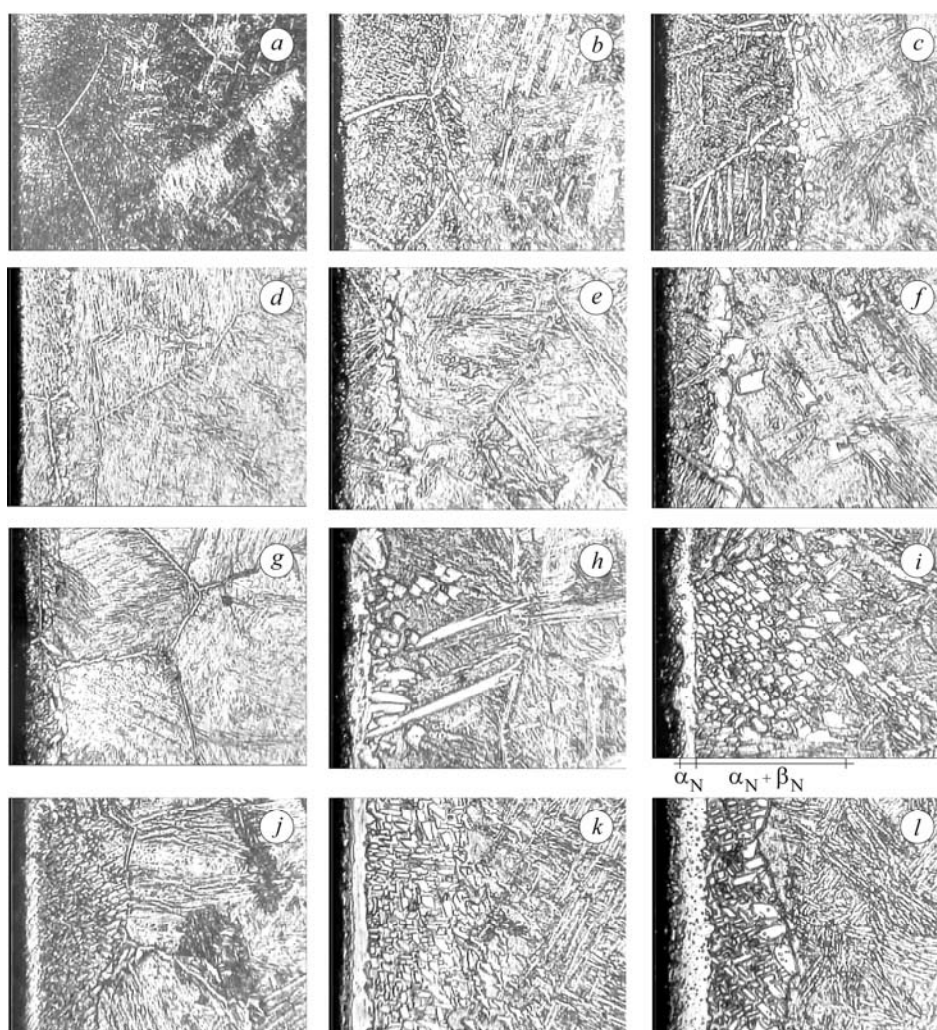


Рис. 8. Мікроструктура поверхневих шарів зразків титанового сплаву ВТ22 після азотування ( $\times 250$ ):  $a-c$  –  $800^{\circ}\text{C}$ ;  $d-f$  –  $850^{\circ}\text{C}$ ;  $g-i$  –  $900^{\circ}\text{C}$ ;  $j-l$  –  $950^{\circ}\text{C}$ ;  $a, d, g, j$  – 1 h;  $b, e, h, k$  – 5 h;  $c, f, i, l$  – 10 h.

Fig. 8. Microstructure of surface layers of BT22 titanium alloy specimens after nitriding ( $\times 250$ ):  $a-c$  –  $800^{\circ}\text{C}$ ;  $d-f$  –  $850^{\circ}\text{C}$ ;  $g-i$  –  $900^{\circ}\text{C}$ ;  $j-l$  –  $950^{\circ}\text{C}$ ;  $a, d, g, j$  – 1 h;  $b, e, h, k$  – 5 h;  $c, f, i, l$  – 10 h.

У діапазоні 850...900°C, який охоплює поліморфне перетворення сплаву (840...880°C) [6], в ( $\alpha+\beta$ )-структурі матриці зростає кількість  $\beta$ -фази, взаємодія якої з азотом контролює формування дифузійної зони. Перетворення  $\beta\rightarrow\alpha$  ускладнюється, оскільки розчинність азоту в  $\beta$ -титані низька, а дифузійні константи високі [14].

Таким чином, можна стверджувати, що швидкість формування азотованого шару лімітується  $\beta\rightarrow\alpha$  перетворенням, яке пов'язане з високою енергією активації [15]. Це гальмує дифузію азоту вглиб, а відтак, товщина газонасиченого шару зменшується. Подібні ефекти фіксували і під час іонного азотування в діапазоні 550...600°C титанових сплавів зі збільшенням у них кількості  $\beta$ -фази від 30 до 100% [16].

## ВИСНОВКИ

На основі результатів термогравіметричних досліджень визначено кінетичні константи азотування зразків титанового сплаву BT22, що дає можливість прогнозувати приріст маси залежно від температурно-часових параметрів процесу.

Нітридна плівка, що формується на поверхні сплаву після азотування, представлена нітридами основного металу  $TiN_x$  і  $Ti_2N$ . У дифракційному спектрі  $TiN_x$  домінують лінії (111) і (200), а в  $Ti_2N$  – лінії (111) і (002). Нітрид  $TiN_x$  впорядкований у напрямку [111], як і  $Ti_2N$ , який утворюється після витримки 1 h при 800...900°C та 950°C на всій досліджуваній часовій базі. З підвищенням температури азотування та збільшенням його тривалості переважальна орієнтація у сполуках  $TiN_x$  та  $Ti_2N$  послаблюється. З тривалістю експозиції за температур насичення 800...900°C формується і посилюється текстура  $Ti_2N$  по площині [002].

З підвищенням температури азотування в діапазоні 800...900°C внаслідок збільшення в ( $\alpha+\beta$ )-структурі матриці кількості  $\beta$ -фази, взаємодія якої з азотом контролює  $\beta\rightarrow\alpha$  перетворення, дифузійні процеси азоту вглиб сповільнюються, а відтак, зменшується товщина дифузійної зони. За температури 950°C насичення сплаву азотом інтенсифікується.

*РЕЗЮМЕ.* Исследована кинетика насыщения титанового сплава BT22 в молекулярном азоте атмосферного давления при температурах 800...950°C. Определены кинетические константы азотирования. Установлено преобладающие ориентации фаз  $TiN_x$  и  $Ti_2N$  в сформированной поверхностной нитридной пленке. Выявлено, что в диапазоне 800...900°C взаимодействие  $\beta$ -фазы с азотом контролирует  $\beta\rightarrow\alpha$  превращение, влияя на диффузию азота вглубь титановой матрицы.

*SUMMARY.* Kinetics of saturation of BT22 titanium alloy in molecular nitrogen of atmospheric pressure in the temperature range of 800...950°C was investigated. The kinetic constants of nitriding were evaluated. The preferred orientations of  $TiN_x$  and  $Ti_2N$  phases in the formed surface nitride film were established. It was shown that the interaction of  $\beta$ -phase with nitrogen controls the  $\beta\rightarrow\alpha$  transformation in the temperature range of 800...900°C affecting the diffusion of nitrogen into the titanium matrix.

1. Балабуев П. В. Титановые сплавы в изделиях АНТК им. О. К. Антонова // Титан. – 1998. – №1(10). – С. 15–19.
2. Титановые сплавы для авиационной промышленности Украины / С. Л. Антонюк, А. Г. Моляр, А. Н. Калинюк, В. Н. Замков // Современная электрометаллургия. – 2003. – № 1. – С. 10–14.
3. Титановые сплавы в самолетах АНТК им. О. К. Антонова / В. А. Трофимов, С. Л. Антонюк, О. М. Ивасишин, А. Г. Моляр // Сб. тр. междунар. конф. Ti-2005 в СНГ. – К.: Ин-т металлофизики НАНУ, 2005. – С. 298–305.
4. Шашков Д. П., Виноградов А. В., Полохов В. Н. Кинетика азотирования и износостойкость титановых сплавов // Изв. АН СССР. Металлы. – 1981. – № 6. – С. 172–177.

5. *Шашков Д. П., Шашков О. Д.* Влияние азотирования на свойства сплавов и соединений на основе титана // Методы поверхностного упрочнения деталей машин и инструмента. – М.: Машиностроение, 1983. – С. 73–81.
6. *Глазунов С. Г., Моисеев В. Н.* Конструкционные титановые сплавы. – М.: Metallurgy, 1974. – 368 с.
7. *Титановые сплавы. Metallographia титановых сплавов / Под ред. С. Г. Глазунова.* – М.: Metallurgy, 1980. – 451 с.
8. *Fedirko V. M. and Pohreliuk I. M.* Some approaches to intensification of thermal diffusion saturation of titanium alloys in molecular nitrogen / Nitriding Technology: Theory@Practice / Ed.: A. Nakonieczny // Proc. 9<sup>th</sup> Int. Seminar Int. Federation for Heat Treatment and Surface Engineering). – Poland, Warsaw: Institute of precision Mechanics, 2003. – P. 197–204.
9. *Войтович Р. Ф., Головкин З. И.* Высокотемпературное окисление титана и его сплавов. – К.: Наук. думка, 1984. – 256 с.
10. *Федірко В. М., Погрелюк І. М.* Азотування титану та його сплавів. – К.: Наук. думка, 1995. – 220 с.
11. *Гольдшмидт Х. Дж.* Сплавы внедрения: в 2-х т. – М.: Мир, 1971. – Т. 1. – 424 с.
12. *High-flux low-energy ( $\approx 20$  eV)  $N_2^+$  ion irradiation during TiN deposition by reactive magnetron sputtering: Effects on microstructure and preferred orientation / L. Hultman, J.-E. Sundgren, J. E. Greene et al. // J. Appl. Phys. – 1995. – 78, № 12. – P. 5395–5404.*
13. *Mori T., Fukura S., and Takemura Y.* Improvement of mechanical properties of Ti/TiN multilayer films deposited by sputtering // Surf. and Coat. Technol. – 2001. – 140, № 2. – P. 122–127.
14. *Цвиккер У.* Титан и его сплавы. – М.: Metallurgy, 1979. – 512 с.
15. *Ильин А. А.* Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. – М.: Наука, 1994. – 304 с.
16. *Формирование наноструктурных градиентных износостойких слоев на поверхности титановых сплавов разных классов при вакуумном ионно-плазменном азотировании / В. С. Спектор, Е. А. Лукина, А. А. Александров, А. А. Шафоростов // Перспективные материалы. – 2010. – № 9. – С. 151–155.*

*Одержано 03.01.2013*