

УДК 669.295:621.785.34

## ТЕРМОДИFUЗІЙНЕ НАСИЧЕННЯ ПОВЕРХНІ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ VT22 З КОНТРОЛЬОВАНОГО КИСЕНЬАЗОТОВМІСНОГО ГАЗОВОГО СЕРЕДОВИЩА НА СТАДІЇ СТАРІННЯ

В. М. ФЕДІРКО<sup>1</sup>, І. М. ПОГРЕЛЮК<sup>1</sup>, О. Г. ЛУК'ЯНЕНКО<sup>1</sup>,  
С. М. ЛАВРИСЬ<sup>1</sup>, М. В. КІНДРАЧУК<sup>2</sup>, О. І. ДУХОТА<sup>2</sup>,  
О. В. ТІСОВ<sup>2</sup>, В. В. ЗАГРЕБЕЛЬНИЙ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> Національний авіаційний університет, Київ

Оцінено можливість забезпечення регламентованого рівня поверхневого зміцнення оксидуванням, азотуванням та оксинітруванням з контрольованого газового середовища в температурно-часовому діапазоні старіння титанового сплаву VT22 ( $T = 600 \dots 650^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 2 \dots 8$  h). Установлена ефективність оксинітрування в динамічному вакуумі з натіканням у реакційну камеру активної газової суміші складу  $25\% \text{O}_2 + 75\% \text{N}_2$ . Оптимізовано газодинамічні параметри оксинітрування.

**Ключові слова:** титановий сплав VT22, термічна обробка, старіння, оксидування, азотування, оксинітрування, зміцнення поверхні.

Оскільки властивості металу визначає фазово-структурний стан його поверхневих шарів, то, змінюючи структуру, морфологію та хімічний склад поверхневих шарів титанових сплавів, тобто, модифікуючи поверхню, можна істотно впливати на зносо-, фретинго- та корозійну тривкість, втомну довговічність тощо [1, 2]. Інструментарієм для такої модифікації служать різноманітні методи інженерії поверхні, у тому числі хіміко-термічна обробка (ХТО) [3, 4]. Для підвищення зносо-, фретинго- та корозійної тривкості за збереження регламентованої структури та рівня міцності доцільно сумістити старіння в межах зміцнювальної обробки двофазного титанового сплаву VT22 з ХТО [5–7].

Як варіант такої ХТО розглянемо низькотемпературне дифузійне насичення елементами втілення (кисень, азот) з контрольованого газового середовища. Мета роботи – оцінити можливість забезпечення регламентованого рівня поверхневого зміцнення оксидуванням, азотуванням та оксинітруванням з контрольованого розрідженого газового середовища в температурно-часовому діапазоні старіння сплаву VT22.

**Матеріали та методики досліджень.** Досліджували зразки сплаву VT22 (Ti–5Al–4,75Mo–4,75V–1Cr–1Fe), який належить до сильно легованих високоміцних сплавів ( $\alpha+\beta$ )-класу, а за вмістом  $\beta$ -стабілізуючих елементів близький до другої критичної концентрації ( $K_\beta \sim 1,0$ ) [8].

Загартовані зразки старили ( $T = 600 \dots 650^\circ\text{C}$ ,  $t = 2 \dots 8$  h) з одночасним модифікуванням поверхні металу в атмосфері азоту (азотування) чи повітря (оксидування), а також у динамічному вакуумі з натіканням активних газових сумішей ( $25\% \text{O}_2 + 75\% \text{Ar}$  – оксидування;  $25\% \text{O}_2 + 75\% \text{N}_2$  – оксинітрування) у реакційну камеру.

---

Контактна особа: І. М. ПОГРЕЛЮК, e-mail: irynapohrelyuk@gmail.com

Досліджували мікроструктуру модифікованих шарів титанових сплавів на “прямих” та “косих” шліфах з використанням металографічного мікроскопа “НЕОРНОТ-2”.

Мікротвердість вимірювали приладом ПМТ-3М за навантаження на індентор 0,49 та 0,98 Н.

Фазовий склад поверхневого шару сплаву ВТ22 після ХТО визначали аналізом дифрактограм, знятих з поверхні зразків на рентгенівському дифрактометри-дифрактографі ДРОН-3.0 в монохроматичному  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні з фокусуванням за Бреггом–Брентано. Напруга на аноді рентгенівської трубки становила 30 кV за струму через трубку 10  $\mu\text{A}$ .

Шорсткість поверхні визначали профілометром моделі 170621, вимірюючи середнє арифметичне відхилення профілю  $R_a$ .

**Результати та їх обговорення.** Структура сплаву ВТ22 у стані постачання – це нерівновісна структура, орієнтована в напрямку переважного плину металу під час гарячого деформування (рис. 1а). Мікротвердість сплаву в стані постачання – 2970 МПа. Після гартування (820°C, 15 min, вода) структура представлена дрібними частинками  $\alpha$ -фази на фоні  $\beta$ -матриці (рис. 1b–d). Мікротвердість сплаву після гартування  $H_{0,49} / H_{0,98} = 3360 / 3340$  МПа, після старіння (645°C, 8 h) у вакуумі  $1 \cdot 10^{-3}$  Па – 4270 / 4200 МПа.

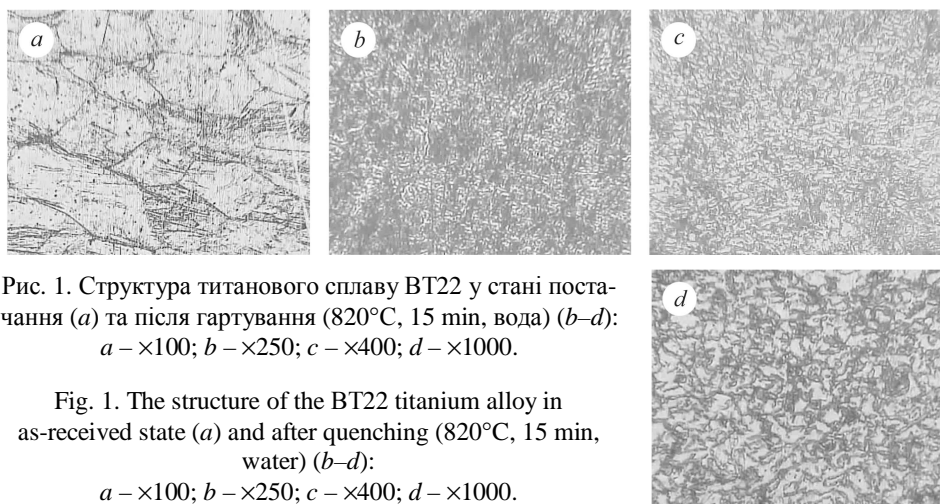


Рис. 1. Структура титанового сплаву ВТ22 у стані постачання (а) та після гартування (820°C, 15 min, вода) (b–d): а –  $\times 100$ ; b –  $\times 250$ ; c –  $\times 400$ ; d –  $\times 1000$ .

Fig. 1. The structure of the BT22 titanium alloy in as-received state (a) and after quenching (820°C, 15 min, water) (b–d): a –  $\times 100$ ; b –  $\times 250$ ; c –  $\times 400$ ; d –  $\times 1000$ .

Шорсткість поверхні  $R_a$  підготовлених до досліджень зразків відповідає 10 класу шорсткості й після гартування погіршується на клас. Після старіння шорсткість поверхні зразків має тенденцію до зростання, але її значення зберігається в межах цього класу шорсткості.

Експериментально встановлено, що на титанових сплавах градієнтні модифіковані елементами втілення (кисень, азот) зміцнені шари, сформовані термодифузійним насиченням з контрольованого газового середовища, завтовшки не менше 30  $\mu\text{m}$  з оксидною, нітридною чи оксинітридною плівкою на поверхні й поверхневою мікротвердістю вище 6000 МПа, мають задовільний опір зносу, фретингу та корозійному руйнуванню. За суміщення операцій модифікування та старіння для сплаву ВТ22 задані конкретні параметри термообробки (старіння:  $T_{\text{ag}} = 600 \dots 650^\circ\text{C}$ ,  $t = 2 \dots 8$  h), які забезпечують високу міцність сплаву. Оцінимо можливість формування регламентованих зміцнених поверхневих шарів за термодифузійного насичення з контрольованого кисеньазотовмісного газового середовища.

**Азотування.** Після насичення сплаву в температурно-часовому діапазоні старіння ( $T_{ag} = 600^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4$  h) в атмосфері азоту ( $p_{\text{N}_2} = 10^5$  Pa) (ХТО-1) формується поверхневий зміцнений шар, до складу якого входить нітридна плівка й зона  $\alpha$ -твердого розчину азоту в титані. Про формування нітридної плівки свідчить ледь золотисте забарвлення поверхні та рефлекс (111) нітриду нижчої валентності  $\text{Ti}_2\text{N}$  (найсильніша реперна лінія) на дифрактограмі (рис. 2а).

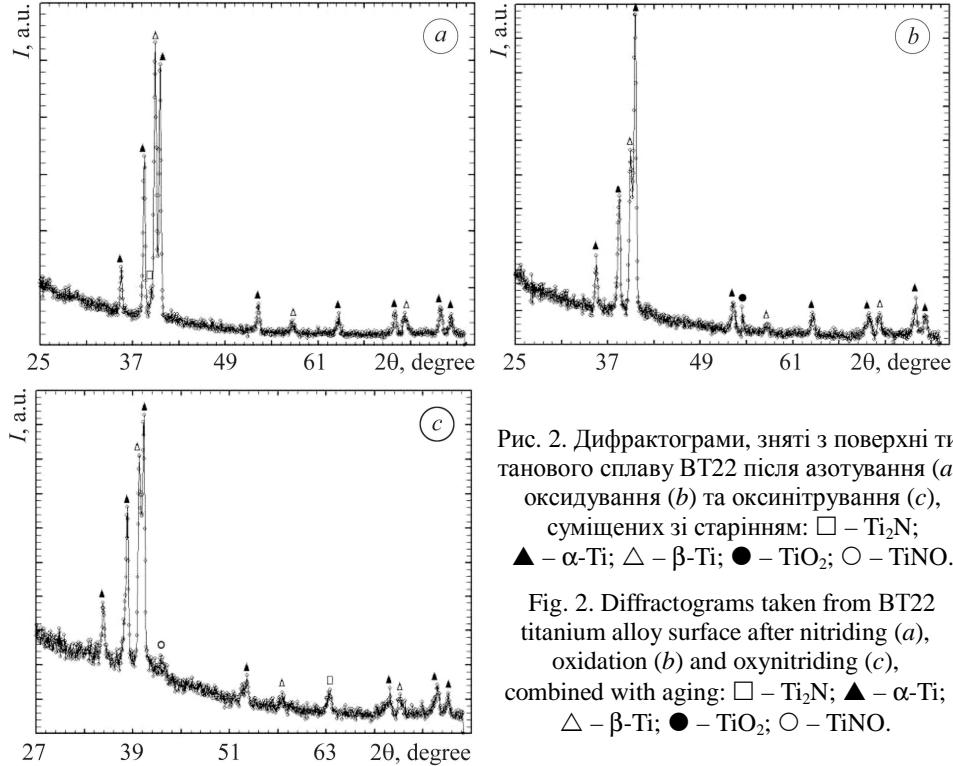


Рис. 2. Дифрактограми, зняті з поверхні титанового сплаву BT22 після азотування (а), оксидування (b) та оксинітрування (c), суміщених зі старінням: □ –  $\text{Ti}_2\text{N}$ ; ▲ –  $\alpha$ -Ti; △ –  $\beta$ -Ti; ● –  $\text{TiO}_2$ ; ○ –  $\text{TiNO}$ .

Fig. 2. Diffractograms taken from BT22 titanium alloy surface after nitriding (a), oxidation (b) and oxynitriding (c), combined with aging: □ –  $\text{Ti}_2\text{N}$ ; ▲ –  $\alpha$ -Ti; △ –  $\beta$ -Ti; ● –  $\text{TiO}_2$ ; ○ –  $\text{TiNO}$ .

Для інтенсифікації дифузійних процесів підвищували температуру старіння та забезпечували циклічну її зміну [9]. Зі зміною температурно-часового діапазону старіння до  $T_{ag} = 650^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 2$  h (ХТО-2), як і в умовах термоцикування за  $T_{ag} = 600 \pm 50^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4$  h (ХТО-3), відносна інтенсивність рефлексу (111) нітриду  $\text{Ti}_2\text{N}$  збільшується (від 186 до 280 та 237 а.о. відповідно), що опосередковано, разом з інтенсивнішим забарвленням поверхні, свідчить про потовщення поверхневої нітридної плівки як у першому, так і в другому випадку.

Періоди ґратки  $\alpha$ -титану, які характеризують ступінь насичення елементами втілення твердого розчину, після обробки з термоцикуванням менші ( $a = 0,2921$  nm;  $c = 0,4675$  nm), ніж за ізотермічних умов ( $a = 0,2924$  nm;  $c = 0,4682 \dots 0,4683$  nm).

Такий перерозподіл азоту між поверхневою плівкою і дифузійним шаром залежно від умов насичення (ізотермія, термоцикування) обумовлює рівень інтегральної мікротвердості поверхневих шарів сплаву  $H_{0,49} / H_{0,98} = 4000 \dots 4430 / 3990 \dots 4070$  і  $4000 / 4035$  МПа відповідно. Шорсткість поверхні зразків зі сплаву BT22 як після ХТО-1, ХТО-2, так і після ХТО-3 відповідає 9 класу шорсткості (0,205...0,208  $\mu\text{m}$ ). Розмір зміцненого шару 10...15  $\mu\text{m}$ .

Таким чином, азотування в режимі старіння ( $T_{ag} = 600 \dots 650^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 2 \dots 4$  h) сплаву BT22 не забезпечує достатнього поверхневого зміцнення.

**Окисдування.** Окисдування титанових сплавів, відповідно до технологічних інструкцій, здійснюють, витримуючи зразки у вакуумній печі за залишкового тиску 1,33 Па та температури 700...1050°C упродовж 0,3...7 h з подальшим регламентованим охолодженням (150...200°C/h). За таких параметрів насичення розмір окисдованого шару змінюється від 30 до 100  $\mu\text{m}$ , а твердість поверхні – від 8900 до 9800 МПа [10]. Розглянемо ефективність окисдування сплаву ВТ22 в температурно-часовому режимі старіння ( $T_{\text{ag}} = 600...650^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 2...8$  h).

*Вакуумне окисдування з регламентованою зміною газодинамічних параметрів (ХТО-4).* Згідно з результатами термодинамічного аналізу, за температури 600...650°C у вакуумі  $P = 1,33$  Па на поверхні титанових сплавів дуже швидко утворюється тонка оксидна плівка, яка відіграє роль дифузійного бар'єра для подальшого газонасичення та формування поверхневого дифузійного зміцненого шару з підвищеною твердістю [11]. Для послаблення цього ефекту реалізовували старіння, суміщене з окисдуванням з розрідженого середовища, за умов регламентованої зміни газодинамічних параметрів (з поступовим збільшенням тиску та швидкості натікання хімічно активного середовища (повітря) у реакційну камеру) (рис. 3а). Такий підхід дає змогу забезпечити кращі умови для формування газонасиченого шару (на перших етапах обробки поверхнева концентрація кисню зростає поступово), не призводячи до формування суцільної оксидної плівки, яка відіграє роль дифузійного бар'єра.

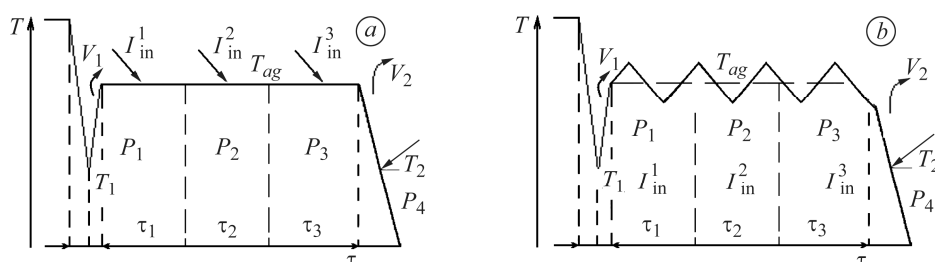


Рис. 3. Схеми окисдування сплаву ВТ22 за режимами ХТО-4 (а) та ХТО-6 (б).

Fig. 3. Schemes of BT22 alloy oxidation by TChT-4 (a) and TChT-6 (b) modes.

ХТО-4 ( $T_{\text{ag}} = 600^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4$  h) здійснювали в динамічному вакуумі з натіканням лабораторного повітря в реакційну камеру (приєднана до відкачувальної вакуумної системи ампула з нержавної сталі Х18Н10Т), яка розташована в печі електроопору, тобто зразки нагріваються від зовнішньої гарячої стінки.

Реалізовували процес за такої послідовності.

Загартовані зразки сплаву ВТ22 від  $T_1 = 450^\circ\text{C}$  нагрівали до температури старіння ( $T_{\text{ag}} = 600^\circ\text{C}$ ) у вакуумі  $P = 1,33 \cdot 10^{-4}$  Па зі швидкістю  $V_1 = 150...200^\circ\text{C/h}$ . Нагрівання зразків у глибокому вакуумі дозволяє усунути адсорбовані гази з поверхні зразків, частково розчинити тонкі поверхневі оксидні плівки і, таким чином, активувати поверхню металу [11, 12].

За температури старіння підвищували тиск у реакційній камері печі до  $P = 1,33 \cdot 10^{-3}$  Па, зменшуючи швидкість відкачування вакуумним насосом.

Ізотермічну витримку (вакуумне окисдування) здійснювали в динамічному вакуумі з натіканням лабораторного повітря в реакційну камеру за три етапи по 80 min кожний. Етапи різнилися газодинамічними умовами й характеризувалися поступовим зростанням швидкості натікання ( $I_{\text{in}}$ ) за сталої швидкості відкачування, що призводило до збільшення залишкового тиску ( $P$ ) у реакційній камері вакуумної печі. Відлік часу витримки починали за досягнення в робочій камері вакуумної печі заданої температури  $600^\circ\text{C}$ :

етап I –  $T_{ag} = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_1 = 80 \text{ min}$ ,  $P_1 = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $I_{in}^1 = 10 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  
 етап II –  $T_{ag} = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_2 = 80 \text{ min}$ ,  $P_2 = 1,33 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ ,  $I_{in}^2 = 20 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  
 етап III –  $T_{ag} = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_3 = 80 \text{ min}$ ,  $P_3 = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ ,  $I_{in}^3 = 1300 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Закінчивши вакуумне оксидування, камеру зі зразками охолоджували до температури  $500^{\circ}\text{C}$  зі швидкістю  $V_2 = 150 \dots 250^{\circ}\text{C/h}$ . Далі до температури  $T_2 = 300^{\circ}\text{C}$  швидкість охолодження довільна. За температури  $270 \dots 300^{\circ}\text{C}$  у робочу камеру напускали повітря до атмосферного тиску.

Вакуумне оксидування за різних тисків та швидкості натікання хімічно активного середовища забезпечує кращі умови для формування газонасиченого шару. На перших двох етапах обробки, які характеризуються малою швидкістю натікання, поверхнева концентрація кисню зростає поступово, не призводячи до формування суцільної оксидної плівки. Це сприяє інтенсивнішому термодифузійному насиченню поверхневих шарів домішкою втілення (киснем) та збільшенню глибини дифузійної (газонасиченої) зони. На третьому етапі обробки швидкість натікання повітря зростає суттєво (майже на два порядки), що спричиняє формування суцільної оксидної плівки та її подальше потовщення. Наведено (табл. 1) питомий приріст маси зразків сплаву ВТ22 після вакуумного оксидування та характеристики зміцнених (газонасичених) шарів, які формуються в поверхневому шарі металу.

**Таблиця 1. Питомий приріст маси зразків сплаву ВТ22 та характеристики зміцнених шарів, сформованих за різних режимів оксидування**

Режим ХТО	$\Delta m/S$ , $\text{g/cm}^2$	Мікротвердість поверхні $H_{0,49}$ , МПа		Розмір зміцненого (газонасиченого) шару, $\mu\text{m}$
		до ХТО	після ХТО	
ХТО-4	0,00015	$3240 \pm 50$	$5400 \pm 30$	25...30
ХТО-5	0,00020		$5700 \pm 50$	30...35
ХТО-6	0,00025		$6500 \pm 60$	35...40
ХТО-7	$> 0,00007$		$5250 \pm 40$	$\leq 25$

Після оксидування за режимом ХТО-4 на поверхні металу формується тонка інтерференційно забарвлена оксидна плівка світло-жовтого кольору завтовшки  $> 0,01 \mu\text{m}$ , а методами дюрометрії зафіксовано газонасичений шар глибиною  $25 \dots 30 \mu\text{m}$ .

*Вакуумне оксидування зі збільшеною швидкістю натікання (ХТО-5).* Для досягнення більшої поверхневої твердості металу та товщини оксидної плівки підвищували швидкість натікання хімічно активного середовища (повітря) в реакційну камеру за сталої швидкості відкачування, що автоматично призводить до зростання тиску хімічно активної складової в реакційній камері. Такий підхід реалізовано за ХТО-5.

Послідовність реалізації режиму ХТО-5 є такою ж, як і за ХТО-4. Відмінність режиму ХТО-5 від ХТО-4 полягає в збільшених ( $\sim 1,5$  рази) швидкості натікання повітря в робочу камеру та залишкового тиску в реакційній камері:

етап I –  $T_{ag} = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_1 = 80 \text{ min}$ ,  $P_1 = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $I_{in}^1 = 15 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  
 етап II –  $T_{ag} = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_2 = 80 \text{ min}$ ,  $P_2 = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ ,  $I_{in}^2 = 30 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  
 етап III –  $T_{ag} = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_3 = 80 \text{ min}$ ,  $P_3 = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ ,  $I_{in}^3 = 1900 \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Завдяки підвищенню швидкості натікання та залишкового тиску в реакційній камері вакуумне оксидування інтенсифікується: питомий приріст маси зраз-

ків збільшився на 30%, поверхнева твердість досягнула 5700 МПа, а глибина зміцненої (газонасиченої) зони зросла на 5  $\mu\text{m}$  (табл. 1). Змінився колір поверхневої оксидної плівки – з жовтого на синій, що свідчить про зростання її товщини до 0,02...0,03  $\mu\text{m}$ .

*Вакуумне оксидування з регламентованою зміною газодинамічних параметрів та циклічною зміною температури (ХТО-6).* Для подальшої інтенсифікації дифузійних процесів виконували вакуумне оксидування титанового сплаву ВТ22 за умов циклічної зміни температури (рис. 3b). Відомо, що термоциклування сприяє інтенсифікації як термодифузійних процесів, так і фазоутворення [13–15]. Окрім цього, термоциклування під час старіння сприяє повнішому його проходженню та отриманню стабільнішого фазово-структурного стану. Саме тому режим ХТО-6 реалізовували за умов циклічної зміни температури ( $T_{\text{ag}} = 600 \pm 50^\circ\text{C}$ ,  $t = 4 \text{ h}$ , 7 повних циклів):

етап I –  $T_{\text{ag}} = 600 \pm 50^\circ\text{C}$ ,  $\tau_1 = 80 \text{ min}$ ,  $P_1 = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ,  $I_{\text{in}}^1 = 15 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$  (2,33 цикли);

етап II –  $T_{\text{ag}} = 600 \pm 50^\circ\text{C}$ ,  $\tau_2 = 80 \text{ min}$ ,  $P_2 = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ ,  $I_{\text{in}}^2 = 30 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$  (2,33 цикли);

етап III –  $T_{\text{ag}} = 600 \pm 50^\circ\text{C}$ ,  $\tau_3 = 80 \text{ min}$ ,  $P_3 = 9,3 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ ,  $I_{\text{in}}^3 = 1900 \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$  (2,33 цикли).

Термоциклування дало змогу підвищити твердість поверхні металу до 6500 МПа, збільшити глибину зміцненої зони до 35...40  $\mu\text{m}$  (табл. 1), а товщину оксидної плівки до 0,07  $\mu\text{m}$ .

*Оксидування на повітрі (ХТО-7).* Внаслідок відпалу на повітрі в печі електроопору із закритою спіраллю ( $T_{\text{ag}} = 600^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4 \text{ h}$ ) за атмосферного тиску повітряного середовища сформувалися товста оксидна плівка та недостатній рівень поверхневого зміцнення. На дифрактограмі оксидна плівка подана реперною лінією рутилу (211) невисокої відносної інтенсивності (див. рис. 2b).

Таким чином, вакуумне оксидування з регламентованою зміною газодинамічних параметрів та циклічною зміною температури в режимі старіння сплаву ВТ22 ( $T_{\text{ag}} = 600^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4 \text{ h}$ ) забезпечує достатній рівень поверхневого зміцнення, проте складність реалізації режиму в промислових умовах вимагає пошуку альтернативи.

**Оксидитрування.** Оксидитрування титанового сплаву ВТ22 здійснювали в динамічному вакуумі з натіканням у реакційну камеру активної газової суміші складу 25%  $\text{O}_2 + 75\% \text{N}_2$  в температурно-часовому діапазоні старіння сплаву ( $T_{\text{ag}} = 600^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4 \text{ h}$ ) (ХТО-8). Розрідження в камері вакуумної електропечі на етапах нагрівання до температури старіння, ізотермічної витримки та охолодження становило  $P = 1,33 \dots 5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ . Швидкість натікання газової суміші в реакційну камеру  $I_{\text{in}} \leq 0,001 \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Товщина оксинітридної плівки, сформованої в цих умовах, згідно з її забарвленням,  $\sim 0,01 \dots 0,03 \mu\text{m}$ . Окрім рефлексу (200) оксинітридної фази, на дифрактограмі присутній рефлекс (311) нітриду нижчої валентності  $\text{Ti}_2\text{N}$  (див. рис. 2c).

Після оксинітрування в умовах термоциклування ( $600 \pm 50^\circ\text{C}$ ) (ХТО-9) кількість та інтенсивність рефлексів оксинітридної фази не змінюється, а нітрид нижчої валентності поданий лініями (101) та (111).

Ступінь насичення дифузійного шару (твердого розчину азоту, кисню в  $\alpha$ -титані) за оксинітрування порівняно з азотуванням зростає, про що свідчить збільшення періодів ґратки  $\alpha$ -титану ( $a$  – з 0,2924 до 0,2927 nm;  $c$  – з 0,4683 до 0,4688 nm). Після насичення за умов термоциклування цей ефект посилюється: параметри ґратки збільшуються:  $a$  – з 0,2921 до 0,2926 nm;  $c$  – з 0,4675 до 0,4700 nm.

Означені закономірності розподілу елементів проникнення (кисню, азоту) у поверхневих модифікованих шарах обумовлюють рівень поверхневого зміцнення. Інтегральна мікротвердість поверхневих шарів  $H_{0,49} / H_{0,98}$  становить 4820 / 4740 МПа та 5910 / 5050 МПа після оксинітрування в ізотермічних умовах та термоциклування відповідно. Шорсткість поверхні сплаву після оксинітрування відповідає 9 класу шорсткості (0,203...0,207  $\mu\text{m}$ ).

Для посилення поверхневого зміцнення в умовах оксинітрування, суміщеного зі старінням, підвищували температуру та подовжували тривалість останнього. Реалізовували такі режими оксинітрування: ХТО-10 –  $T_{\text{ag}} = 620^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 7$  h; ХТО-11 –  $T_{\text{ag}} = 630^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 4$  h; ХТО-12 –  $T_{\text{ag}} = 645^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 8$  h. Параметри поверхневого зміцнення наведено в табл. 2. Отримані результати свідчать, що підвищення температури старіння сприяє збільшенню рівня поверхневого зміцнення (як поверхневої мікротвердості  $H_{0,49}$ , градієнта твердості  $H_{0,49} / H_{0,98}$ , так і глибини зміцненої зони). Старіння з оксинітруванням та формуванням тонкої оксинітридної плівки менше впливає на шорсткість поверхні металу, ніж вакуумне старіння ( $R_a = 0,285 \mu\text{m}$ ). Це пов'язано з тим, що одночасна дія високих температур та глибокого вакууму сприяють активації сублимації та поверхневої дифузії, що негативно впливає на стан поверхні виробів з титанових сплавів та хімічний склад поверхневих шарів металу [11, 12].

**Таблиця 2. Параметри зміцненого шару сплаву ВТ22 після різних режимів ХТО**

Режим ХТО	Шорсткість поверхні, $R_a, \mu\text{m}$	Твердість поверхні, МПа		Розмір зміцненої зони, $\mu\text{m}$
		$H_{0,49}$	$H_{0,98}$	
ХТО-1	0,20	4000 $\pm$ 30	3990 $\pm$ 30	10...15
ХТО-2	0,20	4430 $\pm$ 30	4070 $\pm$ 30	10...15
ХТО-3	0,20	4000 $\pm$ 30	4035 $\pm$ 30	10...15
ХТО-4	0,29	5400 $\pm$ 30	5200 $\pm$ 30	25...30
ХТО-5	0,27	5700 $\pm$ 50	5500 $\pm$ 30	30...35
ХТО-6	0,29	6500 $\pm$ 60	6300 $\pm$ 30	35...40
ХТО-7	0,20	5250 $\pm$ 40	5100 $\pm$ 30	$\leq 25$
ХТО-8	0,20	4820 $\pm$ 30	4740 $\pm$ 30	25...30
ХТО-9	0,20	5910 $\pm$ 40	5050 $\pm$ 40	30...35
ХТО-10	0,20	4750 $\pm$ 50	4500 $\pm$ 40	20...25
ХТО-11	0,23	6500 $\pm$ 40	5500 $\pm$ 30	30...35
ХТО-12	0,20	6900 $\pm$ 60	6100 $\pm$ 50	35...40

Відомо, що в умовах термодифузійного насичення залишковий тиск є динамічною рівновагою між потоками газів, що відкачуються й натікають ззовні. Тоді швидкість натікання слід регламентувати, оскільки збільшення потоку газів, що напускаються, впливає на кінетику взаємодії подібно підвищенню тиску [11, 12].

Для коригування газодинамічних параметрів оксинітрування оптимізували швидкості натікання газової суміші (25%  $\text{O}_2$  + 75%  $\text{N}_2$ ) у робочу камеру вакуумної печі для досягнення заданих параметрів оксинітрованого шару на виробках з титанового сплаву ВТ22. Розраховували для площі поверхні садки  $S \approx 1800 \text{ cm}^2$ . Попередньо загартовані зразки старили ( $T_{\text{ag}} = 630 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 4$  h) з одночасним модифікуванням поверхні металу в динамічному вакуумі  $P = 1,33 \dots 5 \cdot 10^{-2}$  Па. Швид-

кість натікання газової суміші змінювали в діапазоні  $I_{in} = (10...500) \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ . Після оксидірування визначали твердість поверхні, глибину зміцненої зони та товщину поверхневої плівки (рис. 4).

Рис. 4. Розподіл мікротвердості в газонасиченому шарі титанового сплаву BT22 після оксидірування ( $T_{ag} = 630 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $t = 4 \text{ h}$ ), суміщеного зі старінням, залежно від швидкості натікання азотокисневої суміші в реакційну камеру вакуумної печі:

1 –  $I_{in} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

2 –  $I_{in} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

3 –  $I_{in} = 100 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

4 –  $I_{in} = 500 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ .

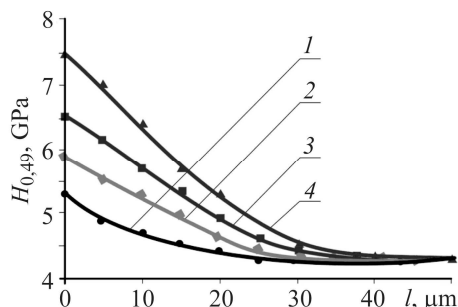


Fig. 4. Distribution of microhardness in the gas-saturated layer of BT22 titanium alloy after oxynitriding ( $T_{ag} = 630 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $t = 4 \text{ h}$ ) combined with aging, depending on the leakage rate of the nitrogen-oxygen mixture into the reaction chamber of the vacuum furnace:

1 –  $I_{in} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 2 –  $I_{in} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 3 –  $I_{in} = 100 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

4 –  $I_{in} = 500 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ .

За дюрOMETричними дослідженнями встановлені залежності поверхневої твердості (рис. 5a) та розміру зміцненої зони (рис. 5b) зразків сплаву BT22 від швидкості потоку технологічної газової суміші (25%  $\text{O}_2 + 75\% \text{N}_2$ ) у робочу камеру вакуумної печі.

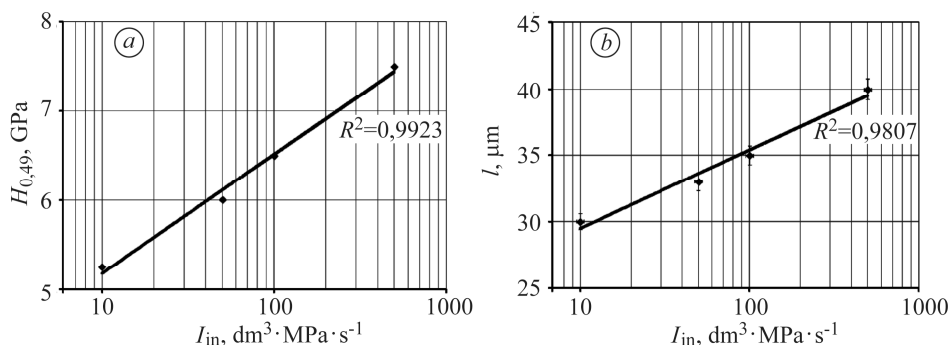


Рис. 5. Вплив швидкості натікання азотокисневої суміші в реакційну камеру вакуумної печі під час оксидірування ( $T_{ag} = 630 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $t = 4 \text{ h}$ ), суміщеного зі старінням, на твердість поверхні (a) та розмір зміцненого шару (b) зразків титанового сплаву BT22.

Fig. 5. Influence of leakage rate of the nitrogen-oxygen mixture into the reaction chamber of the vacuum furnace at oxynitriding ( $T_{ag} = 630 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $t = 4 \text{ h}$ ) combined with aging on the surface hardness (a) and the size of the strengthened layer (b) of BT22 titanium alloy samples.

Таким чином, оксидірування сплаву BT22 за швидкості натікання газової суміші  $I_{in} = 100 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$  дає змогу досягнути таких параметрів оксидірованого шару: поверхнева твердість 6300...6500 МПа, глибина дифузійного шару 30...35  $\mu\text{m}$ , товщина оксидіридної плівки 0,03...0,05  $\mu\text{m}$ , що повністю відповідає оптимальним, з точки зору фретингу та корозійної тривкості, вимогам до поверхні металу. Саме такі параметри технологічного газового середовища: швидкість натікання  $I_{in} = 100 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$  азотокисневої (25%  $\text{O}_2 + 75\% \text{N}_2$ ) газової



суміші за її тиску  $P = 1 \cdot 10^{-2}$  Па у камері вакуумної печі, обрано за базові параметри оксинітрування.

### ВИСНОВКИ

Азотування, як і оксидування на повітрі в режимі старіння ( $T_{ag} = 600 \dots 650^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 2 \dots 4$  h) титанового сплаву VT22 не забезпечує достатнього поверхневого зміцнення (нітридної/оксидної плівки до  $1 \mu\text{m}$ , глибини зміцненого шару не менше  $30 \mu\text{m}$  за поверхневого зміцнення вище  $6000 \text{ MPa}$ ). Проте за таких режимів підвищується його зносотривкість.

Старіння, суміщене з оксидуванням у розрідженому середовищі за умов регламентованої зміни газодинамічних параметрів, дає можливість забезпечити поверхневу твердість  $6500 \text{ MPa}$ , глибину зміцненого шару  $30 \mu\text{m}$  за товщини оксидної плівки  $0,03 \dots 0,05 \mu\text{m}$ . За умов циклічної зміни температури глибина зміцненої зони збільшується до  $35 \mu\text{m}$ , поверхнева твердість до  $7000 \text{ MPa}$ , а товщина оксидної плівки до  $0,1 \dots 0,2 \mu\text{m}$ . Такі параметри поверхневого шару металу підвищують корозійну тривкість сплаву VT22 у окиснювальних середовищах.

Оксинітрування, суміщене зі старінням, сплаву VT22 за температури  $630 \dots 645^\circ\text{C}$  упродовж  $4 \dots 8$  h дозволяє досягнути таких параметрів оксинітрованого шару: поверхнева твердість  $6500 \dots 6900 \text{ MPa}$ , глибина зміцненої зони  $30 \dots 40 \mu\text{m}$ , товщина оксинітридної плівки  $0,01 \dots 0,05 \mu\text{m}$ , що повністю відповідає вимогам до поверхневого модифікування елементами втілення та підвищує опірність фретинг-корозії виробів з цього сплаву. Оптимізовано газодинамічні параметри оксинітрування: ступінь розрідження на етапах нагрівання до температури старіння, ізотермічної витримки та охолодження. Встановлено, що оптимальна швидкість потоку газової суміші ( $25\% \text{ O}_2 + 75\% \text{ N}_2$ ) у робочу камеру становить  $I_{in} = 100 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  за тиску у вакуумній печі  $P = 1 \cdot 10^{-2}$  Па.

*РЕЗЮМЕ.* Оценена возможность обеспечения регламентированного уровня поверхностного упрочнения оксидированием, азотированием и оксинитрированием в контролируемой газовой среде в температурно-временном диапазоне старения титанового сплава VT22 ( $T_{ag} = 600 \dots 650^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 2 \dots 8$  h). Установлена эффективность оксинитрирования в динамическом вакууме с натеканием в реакционную камеру активной газовой смеси состава  $25\% \text{ O}_2 + 75\% \text{ N}_2$ . Оптимизированы газодинамические параметры оксинитрирования.

*SUMMARY.* The possibility of providing a regulated level of surface hardening by oxidation, nitriding and oxynitriding in a controlled gas environment in the temperature-time range of VT22 titanium alloy aging ( $T_{ag} = 600 \dots 650^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 2 \dots 8$  h) is estimated. The efficiency of oxynitriding in a dynamic vacuum of the active gas mixture with the inleakage of  $25\% \text{ O}_2 + 75\% \text{ N}_2$  into the reaction chamber is established. The gas dynamic parameters of oxynitriding are optimized.

1. *Вплив* низькотемпературного оксидування та оксинітрування на фретингостійкість титанового сплаву VT22 / О. І. Духота, І. М. Погрелюк, О. Г. Моляр, А. Т. Пічугін, О. Г. Лук'яненко // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – 48, № 2. – С. 85–90.

(*Effect of low-temperature oxidation and oxynitriding on the fretting corrosion / O. I. Dukhota, I. M. Pohrelyuk, O. H. Molyar, A. T. Pichuhin, O. H. Luk'yanenko // Materials Science. – 2012. – 48, № 2. – P. 213–218.*)

2. *Вплив* термодифузійних покриттів на механічні властивості титанового сплаву VT14 / А. Т. Пічугін, О. І. Яськів, О. Г. Лук'яненко, І. М. Погрелюк // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – 48, № 4. – С. 111–117.

(*Influence of thermodiffusion coatings on the mechanical properties of VT14 titanium alloy / A. T. Pichuhin, O. I. Yas'kiv, O. H. Luk'yanenko, I. M. Pohrelyuk // Materials Science. – 2012. – 48, № 4. – P. 538–545.*)

3. *Федірко В. М., Погрелюк І. М.* Інженерія поверхні титанових сплавів в контрольованих газових середовищах // Фізико-технічні проблеми сучасного матеріалознавства. – К.: Академперіодика, 2013. – С. 576–598.

4. *Еволюція мікроструктури приповерхневого шару титанового сплаву VT1-0 за дифузійного насичення киснем* / В. М. Федірко, А. Т. Пічугін, О. Г. Лук'яненко, В. С. Труш // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – **48**, № 5. – С. 43–47.  
(*Evolution of the microstructure of the subsurface layer of VT1-0 titanium alloy in the process of diffusion saturation with oxygen* / V. M. Fedirko, A. T. Pichuhin, O. H. Luk'yanenko, V. S. Trush // *Materials Science*. – 2013. – **48**, № 5. – P. 601–606.)
5. *Кравчишин Т. М., Погрелюк І. М., Федірко В. М.* Перспектива суміщення термічної і хіміко-термічної обробки двофазних титанових сплавів // Титан-2010: производство и применение: Сборн. тез. докл. 2-ой научн.-техн. конф. молодых ученых и специалистов (Запорожье, 1–2 декабря 2010 г.) / Редкол.: Ю. Н. Внуков (отв. ред.) и др. – Запорожье: АА Тандем, 2010. – С. 55–56.
6. *Погрелюк І. М., Кіндрачук М. В., Лаврись С. М.* Зносотривкість титанового сплаву VT22 після азотування, сумішеного з термічною обробкою // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – **52**, № 1. – С. 56–60.  
(*Wear resistance of VT22 titanium alloy after nitriding combined with heat treatment* / I. M. Pohrelyuk, M. V. Kindrachuk, S. M. Lavrys' // *Materials Science*. – 2016. – **52**, № 1. – P. 56–61.)
7. *Закономірності термодифузійного насичення азотом за суміщення зі штатною термічною обробкою сплаву VT22* / І. М. Погрелюк, В. М. Федірко, С. М. Лаврись, Т. М. Кравчишин // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2016. – **52**, № 6. – С. 87–92.  
(*Regularities of thermal diffusion saturation with nitrogen combined with standard heat treatment of VT22 titanium alloy* / I. M. Pohrelyuk, V. M. Fedirko, S. M. Lavrys', T. M. Kravchyshyn // *Materials Science*. – 2016. – **52**, № 6. – P. 841–847.)
8. *Глазунов С. Г., Моисеев В. Н.* Титановые сплавы. Конструкционные титановые сплавы. – М.: Металлургия, 1974. – 368 с.
9. *Погрелюк І. М.* Азотування титану в неізотермічних умовах // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1998. – **34**, № 2. – С. 75–78.  
(*Pohrelyuk I. M.* Nitriding titanium under nonisothermal conditions // *Materials Science*. – 1998. – **34**, № 2. – P. 226–230.)
10. *Производственная инструкция ВИАМ ПИ 1.2.027-87* Оксидирование деталей из титановых сплавов в кипящем слое и в вакууме. – М.: ВИАМ, 1987. – 16 с.
11. *Термическая обработка титановых и алюминиевых сплавов в вакууме и инертных средах* / Г. Г. Максимович, В. Н. Федирко, Я. И. Спектор, А. Т. Пичугин. – К.: Наук. думка, 1987. – 184 с.
12. *Вакуумный отжиг титановых конструкций* / Б. А. Колачев, В. В. Садков, В. Д. Талалаев, А. В. Фишгойт. – М.: Машиностроение, 1991. – 224 с.
13. *Формування функціональних шарів на титанових сплавах за нестационарних умов* / В. С. Павлина, О. Г. Лук'яненко, А. Т. Пічугін, В. М. Федірко // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2000. – **36**, № 2. – С. 65–75.  
(*Formation of functional layers on titanium alloys under nonstationary conditions* / V. S. Pavlyna, O. H. Luk'yanenko, A. T. Pichugin, V. M. Fedirko // *Materials Science*. – 2000. – **36**, № 2. – P. 230–243.)
14. *Arc-sprayed iron-based coatings for erosion-corrosion protection of boiler tubes at elevated temperatures* / V. Pokhmurskyi, M. Student, Pokhmurska, V. Gvozdeckii, T. Stupnytskyu, O. Student, and B. Wielage // *J. Thermal Spray Technol.* – 2013. – **22**, № 5. – P. 808–819.
15. *Трибологічні властивості комбінованих метало-оксидокерамічних шарів на легких сплавах* / М. М. Студент, В. М. Довгунік, М. Д. Клапків, В. М. Посувайло, В. В. Шмирко, А. Р. Киця // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – **48**, № 2. – С. 55–64.  
(*Tribological properties of combined metal-oxide-ceramic layers on light alloys* / M. M. Student, V. M. Dovhnyuk, M. D. Klapkiv, V. M. Posuvailo, V. V. Shmyrko, A. P. Kytsya // *Materials Science*. – 2012. – **48**, № 2. – P. 180–190.)

Одержано 16.08.2017