

УДК 621.785.53+546.82

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT23 ПОСЛЕ ЗАКАЛКИ В ВОДЕ И ПОТОКЕ АЗОТА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

©2024 г. **Б.Е. Винтайкин, А.И. Алейникова, В.А. Ельчанинова,  
А.Е. Смирнов, А.И. Плохих**

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва  
E-mail: vintaikb@mail.ru*

*Поступила в редакцию 4 апреля 2023 г.*

*После доработки 14 ноября 2023 г. принята к публикации 8 декабря 2023 г.*

Методами рентгенофазового анализа и дополнительного улучшения разрешения рентгенограмм исследовано фазовое состояние поверхности сплава VT23 после закалки в двух разных средах. После закалки в воде в поверхностных слоях сплава выявлены твердый раствор кислорода в фазе на основе  $\alpha$ -титана и диоксид титана  $TiO_2$  (рутил), образовавшиеся как при нагреве под закалку и выдержке в окислительной среде, так и при закалке в воде. После закалки в потоке азота высокого давления в поверхностных слоях сплава выявлены твердый раствор азота в фазе на основе  $\alpha$ -титана и нитриды  $TiN$ ,  $Ti_2N$ , образовавшиеся как при нагреве под закалку и выдержке в вакууме со следовым количеством молекулярного азота, так и при закалке в потоке азота высокого давления. Благодаря улучшению разрешения дифрактограмм выявлены дифракционные максимумы, отвечающие  $Ti_3N_2$ ,  $Ti_4N_3$ .

*Ключевые слова: сплавы на основе титана; термическая обработка; закалка; рентгеновская дифракция; рентгенофазовый анализ; структура поверхностных слоев.*

Титановые сплавы — универсальные материалы для изготовления разного рода деталей в конструкциях ракетно-космической и авиационной техники, судостроении, системах атомной энергетики и в ряде других отраслей промышленности. Широкое применение сплавов на основе титана обусловлено хорошим сочетанием высокой коррозионной стойкости и механических свойств. Они жаропрочны и устойчивы к воздействию большинства агрессивных сред, а также обладают высокими показателями удельной прочности [1].

Для увеличения срока службы деталей необходимо улучшение показателей износостойкости, прочности и твердости поверхностных слоев материала, из которых они изготовлены. Достигнуть требуемых значений названных характеристик можно путем его термической и химико-термической обработки. Одним из видов термической обработки (ТО) титановых сплавов является закалка [2]. Исследования структуры сплава VT23 после закалки из области ( $\alpha+\beta$ ) в воде, выполнен-

ные с использованием оптической микроскопии [3], показали, что она состоит из мартенситной  $\alpha''$ -фазы, метастабильной  $\beta_m$ -фазы и остаточной  $\alpha$ -фазы. Однако при закалке в воде отмечаются окисление сплава при нагреве, нежелательные изменения формы и механических свойств детали [4]. Поэтому нагрев под закалку лучше проводить в высоком вакууме (при давлении не более  $10^{-3}$  Па), а в качестве среды закалки выбирать поток газа особой степени чистоты при высоком его давлении. В роли такого газа следует выбирать аргон или азот, которые широко применяют в качестве защитных сред. Азот обладает более высокой охлаждающей способностью и удобен для использования в термическом производстве [5]. Однако в процессе закалки в среде азота высокого давления возможно насыщение тонкого слоя поверхности сплава атомами азота, а далее при закалке в воде в поверхностный слой прикают атомы кислорода. Все это оказывает влияние на фазовый состав и механические свойства поверхностного слоя.

В результате один из наиболее эффективных способов исследования структуры поверхности сплава после ТО — рентгенофазовый анализ часто сильно осложняется появлением в картине дифракции пиков сложной формы [6], которые являются следствием наложения близко расположенных один к другому дифракционных максимумов разных фаз. Для решения этой проблемы проводят улучшение разрешения экспериментально полученных дифракционных линий, которое основано на решении интегрального уравнения Фредгольма методом регуляризации акад. А.Н. Тихонова [7—9].

Цель настоящей работы — получить информацию о фазовом составе поверхностного слоя образцов титанового сплава ВТ23 после закалки в воде в среде азота высокого давления с применением математических методик улучшения разрешения экспериментально полученных рентгеновских дифрактограмм.

**Материалы и методика эксперимента.** Объектом исследований выбран титановый сплав ВТ23 химического состава по ОСТ 1 90013—81, мас. %: Al 4—6,3; V 4—5; Mo 1,5—2,5; Cr 0,8—1,4; Fe 0,4—1; Zr ≤0,3; Ti — основа. Это деформируемый среднелегированный ( $\alpha+\beta$ )-сплав.

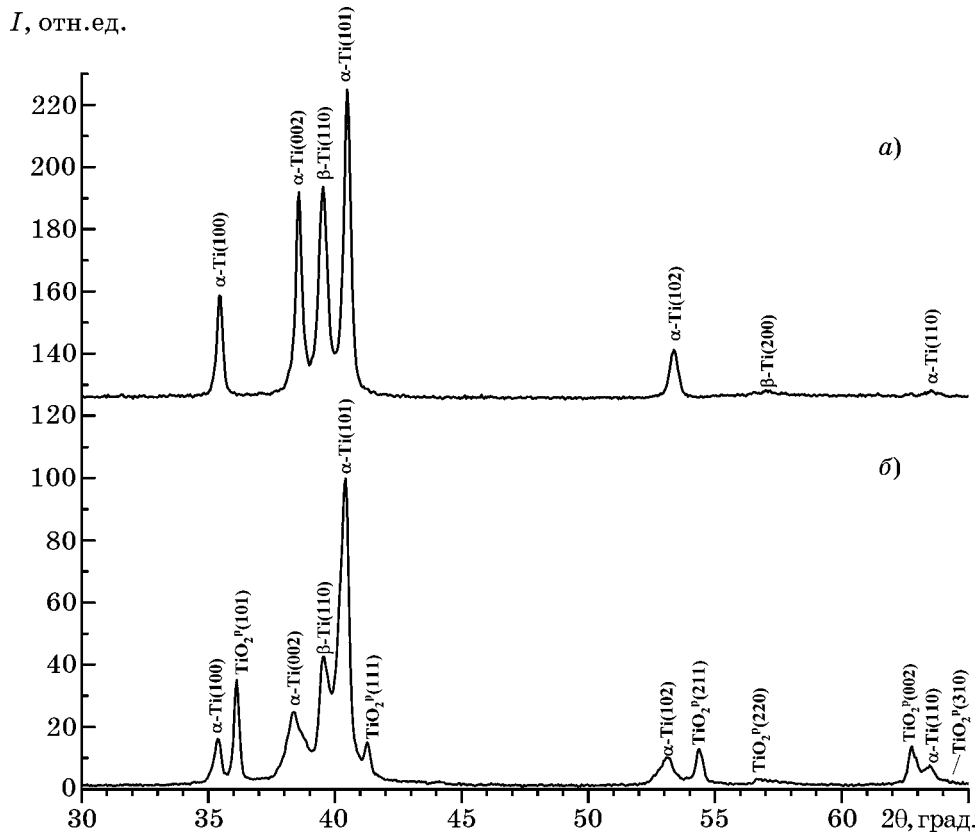
Проведено исследование образцов данного сплава после закалки в воде и азоте высокого давления. Закалку осуществляли с температуры 850 °С, которая для сплава ВТ23 не превышает температуру его полиморфного превращения. Нагрев под закалку в воде осуществляли в окислительной атмосфере под слоем графита в печи типа СНОЛ. Для нагрева под закалку в азоте высокого давления использовали вакуумную печь 10.0VPT-4020/24N производства компании SECO/WARWICK SA (Польша). Печь оснащена теплоизоляцией из углеграфитового войлока, который может адсорбировать молекулярный азот, используемый для заполнения нагревательной камеры при разгерметизации, а затем десорбировать его при откачке и нагреве.

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на рентгеновском дифрактометре X'pert PANalytical. Использовали  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение при регистрации числа импульсов детектора по точкам с шагом 0,05° по шкале  $2\theta$  в режиме сканирования  $\theta/2\theta$  в диапазоне углов 30—120° с применением схе-

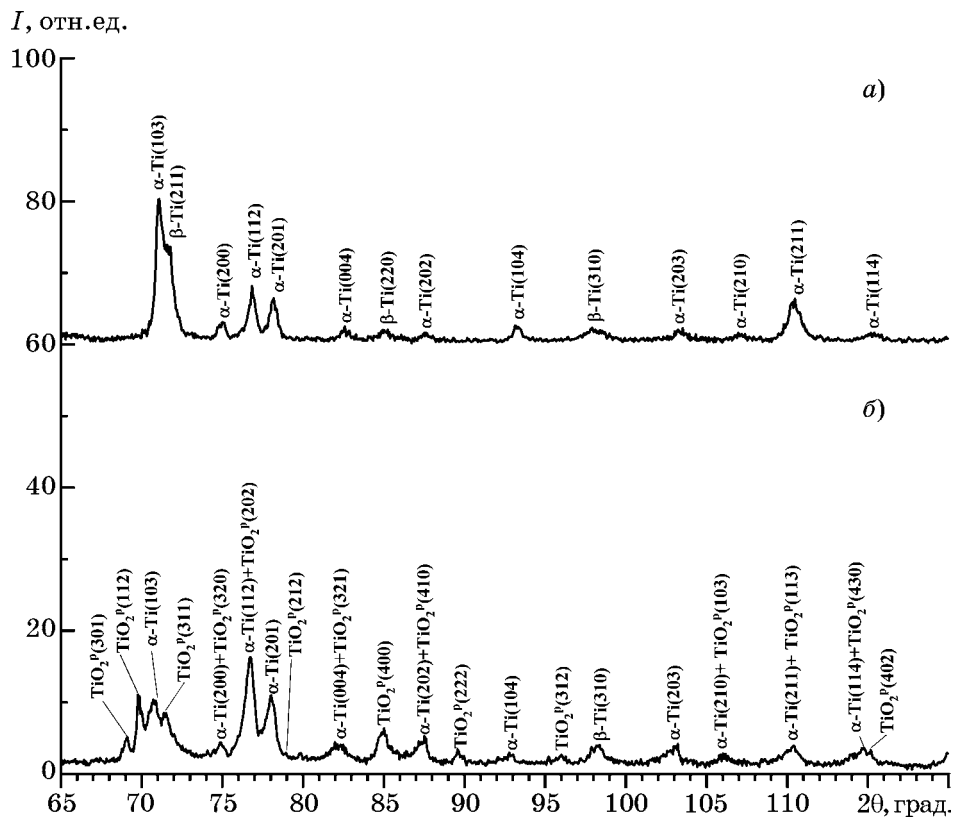
мы фокусировки по Бреггу—Брентано и монохроматора, установленного между образцом и детектором. Эффективная глубина проникновения  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения составляла порядка 5 мкм [10], что позволило исследовать фазовый состав слоев такой толщины в данной работе. Рентгенограммы образцов нормировали методом «по максимуму». Анализ пиков сложной формы осуществлен с помощью методики улучшения разрешения, основанной на математическом методе регуляризации акад. А.Н. Тихонова [7—9], после чего улучшенный профиль был разложен на составляющие  $K_\alpha$ -дублеты методом наименьших квадратов [7, 9].

**Результаты исследований и их обсуждение.** Фазовый состав сплава ВТ23 до ТО (фиг. 1, а; фиг. 2, а) представлен твердыми растворами легирующих элементов на основе титана двух полиморфных модификаций:  $\alpha$  — твердый раствор с ГПУ решеткой ( $\alpha$ -Ti) и  $\beta$  — твердый раствор с ОЦК решеткой ( $\beta$ -Ti) [1]. Из анализа рентгенограммы сплава ВТ23 в исходном состоянии следует, что относительная доля  $\alpha$ -фазы значительно больше доли  $\beta$ -фазы. Из расположения максимумов для фазы  $\alpha$ -Ti по углу  $2\theta$  следует, что параметры решетки твердого раствора меньше, чем параметры решетки чистого  $\alpha$ -Ti при комнатной температуре [10]. Это объясняется содержанием в сплаве значительного количества алюминия, который очень хорошо растворяется в  $\alpha$ -Ti, приводя к уменьшению его периода решетки [11]. Кроме того, из расположения максимумов, соответствующих  $\beta$ -Ti, следует, что период решетки  $\beta$ -твердого раствора легирующих элементов в данном сплаве меньше, чем параметр решетки чистого  $\beta$ -Ti (известен при температуре 900 °С [10]), что согласуется с приведенными в работе [11] данными о влиянии  $\beta$ -стабилизаторов на решетку  $\beta$ -фазы.

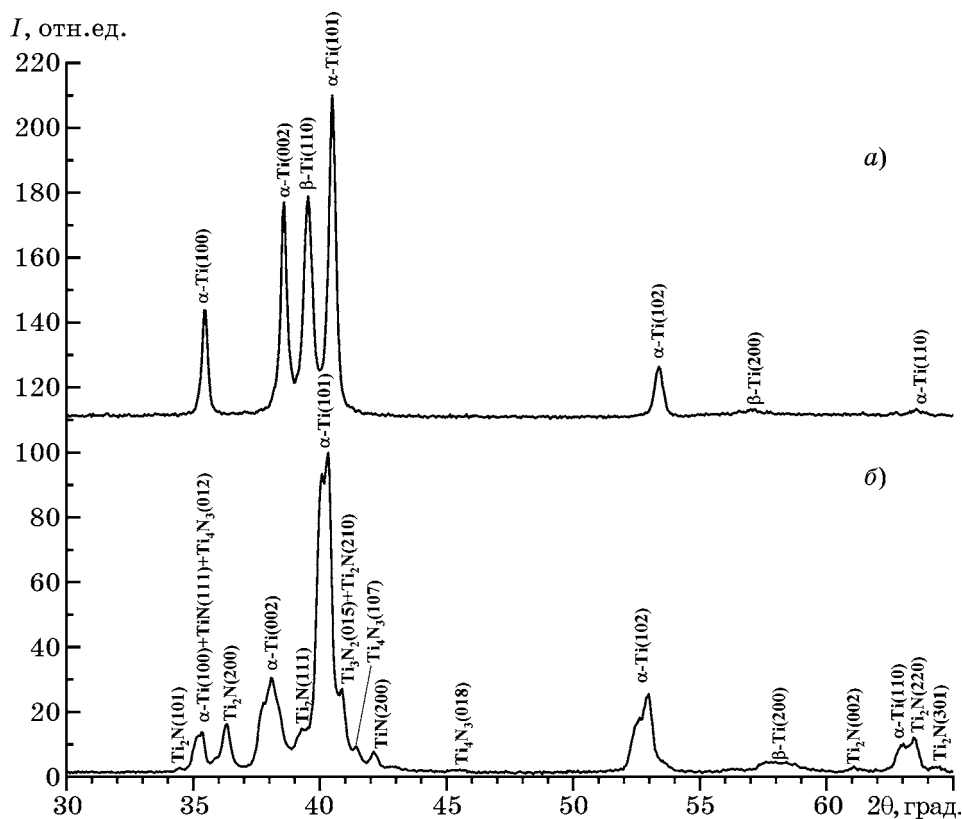
Наибольшую относительную интенсивность у образца после нагрева и выдержки под закалку в графите и последующей закалки в воде имеют пики, соответствующие  $\alpha$ -твердому раствору легирующих элементов и кислорода на основе титана (фиг. 1, б; фиг. 2, б). Внедрение атомов кислорода в решетку  $\alpha$ -Ti ведет к ее искажению, вследствие чего появляются небольшие уширения у профилей дифракционных максимумов  $\alpha$ -фазы. Насыщение  $\alpha$ -твердого раствора на основе титана атомами кислорода приводит к пре-



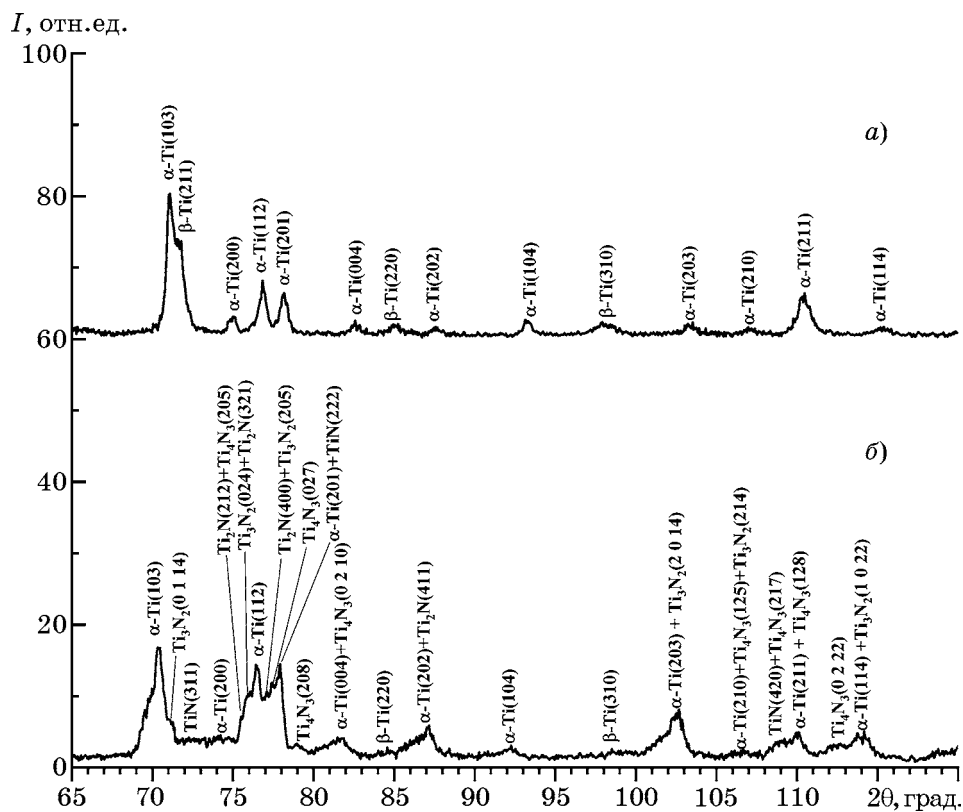
Фиг. 1. Рентгенограммы образцов сплава VT23 в области малых и средних углов: *a* — исходное состояние; *b* — состояние после закалки в воде



Фиг. 2. Рентгенограммы образцов сплава VT23 в области больших углов: *a* — исходное состояние; *b* — состояние после закалки в воде



Фиг. 3. Рентгенограммы образцов сплава VT23 в области малых и средних углов: *a* — исходное состояние; *b* — состояние после закалки в потоке азота высокого давления



Фиг. 4. Рентгенограммы образцов сплава VT23 в области больших углов: *a* — исходное состояние; *b* — состояние после закалки в потоке азота высокого давления

имущественному увеличению параметра его решетки  $c$  [11] и смещению соответствующих максимумов в сторону меньших углов по сравнению с исходным образцом. В образце сплава ВТ23, закаленного в воде, присутствует малое количество  $\beta$ -фазы, о чем свидетельствует наличие ее интенсивного отражения (110) на рентгенограмме (см. фиг. 1, *a*).

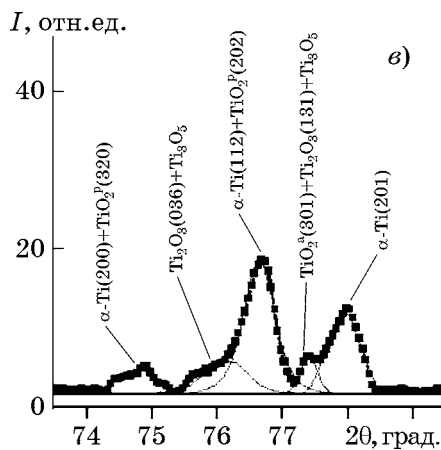
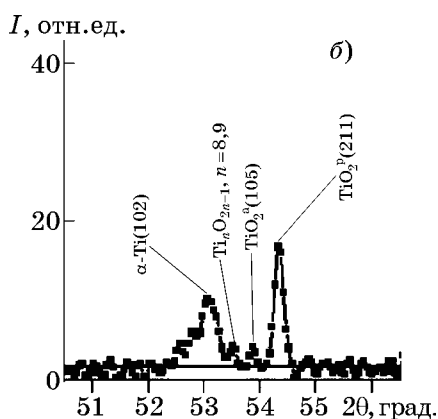
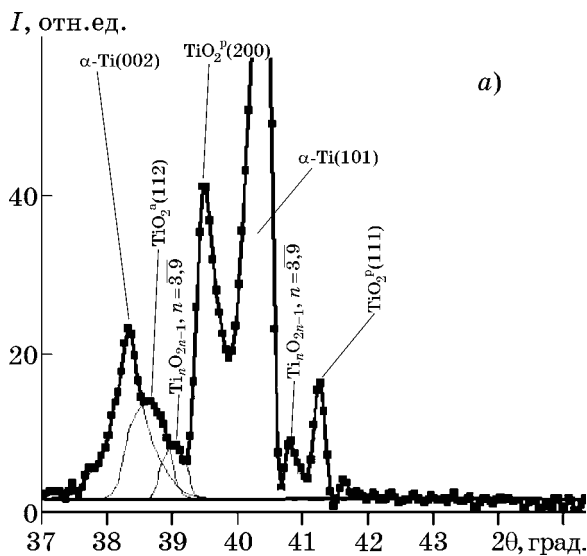
Из анализа рентгенограмм образца сплава ВТ23 (см. фиг. 1, *b*; фиг. 2, *b*) следует, что при нагреве и выдержке под закалку в графите и последующей закалке в воде в поверхностном слое образуется значительное количество диоксида титана  $TiO_2$ . Причем по представленным данным идентифицировать можно только одну из его модификаций, а именно рутил  $TiO_2^p$ , принадлежащий к тетрагональной сингонии. На рентгенограмме (см. фиг. 1, *b*) у оснований отражений рутила наблюдаются так называемые «крылья», которые могут свидетельствовать о наличии в поверхностном слое сплава нестехиометричных оксидов титана. Подобные фазы уже исследовались в работах [12, 13] и были идентифицированы по наличию дополнительных рефлексов у оснований рефлексов рутила. Следует отметить, что с учетом большего по сравнению с углеродом сродства титана к кислороду [14] при таком нагреве карбиды титана не образуются.

Анализ рентгенограмм образца после нагрева под закалку, выдержки в вакууме со следовым количеством молекулярного азота и последующей закалки в азоте (фиг. 3, *b*; фиг. 4, *b*) показывает, что пики с наибольшей относительной интенсивностью соответствуют  $\alpha$ -твердому раствору азота и легирующих элементов в титане (рентгенограммы исходного состояния сплава на фиг. 3, *a* и фиг. 4, *a* приведены для облегчения анализа результатов насыщения). С азотом  $\alpha$ -Ti образует твердый раствор внедрения, что приводит к преимущественному увеличению параметра его решетки  $c$  [11] и смещению соответствующих пиков в сторону меньших углов по сравнению с исходным образцом. Соответствующие  $\alpha$ -твердому раствору пики имеют широкий профиль или раздвоенные вершины. Уширения дифракционных максимумов как раз подтверждают искажения решетки титана вследствие внедрения атомов азота. Форму максимумов с раздвоенными вершинами можно объяснить тем, что в поверхностном слое образцов присутствуют

вариации твердых растворов легирующих элементов и азота в титане, которые приводят к распределению межплоскостных расстояний. Кроме того, в поверхностном слое образцов, закаленных в среде азота высокого давления, происходит образование нитридов  $TiN$ ,  $Ti_2N$ . После улучшения разрешения рентгенограммы, описанного далее, выявлены также дополнительные дифракционные максимумы фаз  $Ti_3N_2$ ,  $Ti_4N_3$ . Полученный фазовый состав свидетельствует о насыщении азотом поверхности сплава ВТ23 при его нагреве под закалку вследствие десорбции молекулярного азота в нагревательной камере и при его охлаждении потоком азота высокого давления. Такой же набор нитридных фаз был получен в работе [15] при азотировании титанового сплава в плазме тлеющего разряда. В малом количестве обнаруживаются изолированные пики, соответствующие  $\beta$ -твердому раствору замещения легирующих элементов в титане. Из результатов анализа следует, что относительная объемная доля остаточной  $\beta$ -фазы после закалки в азоте меньше, чем после закалки в воде, что объясняется тем, что азот стабилизирует  $\alpha$ -фазу сильнее, чем кислород [11].

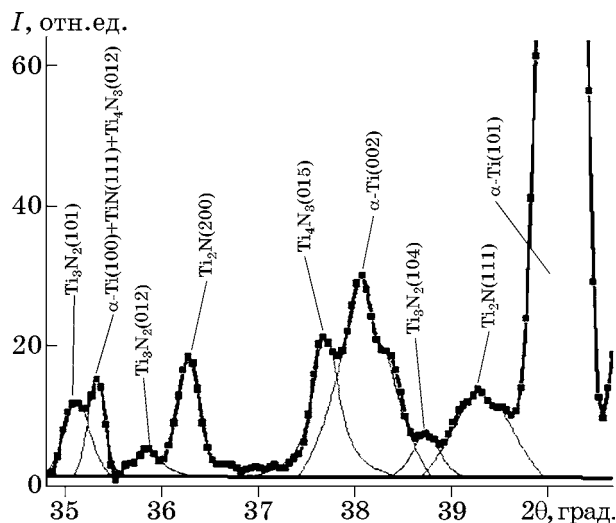
Рентгенограммы титановых сплавов после закалки в рассмотренных средах имеют достаточно сложный вид профилей, что объясняется образованием многофазной структуры в поверхностном слое после проведения данной ТО. В связи с этим затрудненным оказалось выявление изолированных максимумов для некоторых из фаз, что потребовало проведения улучшения разрешения математическими методами. На отдельных участках рентгенограммы закаленного в воде сплава ВТ23 после улучшения разрешения удалось выявить индивидуальные пики, которые могут принадлежать оксиду  $TiO_2^a$  (анатаз), а также смеси оксидов  $Ti_nO_{2n-1}$ , где  $n = 2, 9$  (фиг. 5).

В результате улучшения разрешения рентгенограммы сплава ВТ23, полученной для его образцов после нагрева под закалку, выдержки в вакууме со следовым количеством молекулярного азота и последующей закалки в азоте высокого давления, были выявлены изолированные пики нитридов  $Ti_3N_2$  и  $Ti_4N_3$  (фиг. 6). Число индивидуальных максимумов для  $Ti_3N_2$  и  $Ti_4N_3$  до разрешения составляло соответственно один и три, а после разрешения — по четыре.



Фиг. 5. Фрагменты рентгенограммы образцов сплава ВТ23, закаленного в воде, после улучшения разрешения для диапазона углов 37–45° (а); 51–56° (б) и 74–79° (в)

Из сравнительного анализа профилей дифракционных максимумов  $\alpha$ -фазы после улучшения разрешения следует, что смещение пиков в область малых углов, а также появление уширений после закалки в потоке азота высокого давления больше, чем после закалки в воде. Это хорошо видно при



Фиг. 6. Фрагмент рентгенограммы образца сплава ВТ23, закаленного в потоке азота высокого давления, после улучшения разрешения для диапазона углов 35–40°

сопоставлении профилей одних из наиболее интенсивных отражений (002) и (101) фазы  $\alpha$ -Ti (см. фиг. 5, а и фиг. 6).

Результат анализа угловых смещений отражений и уширения их профилей хорошо согласуется с приведенными в работе [11] данными, согласно которым увеличение параметра решетки  $c$  и неравномерных деформаций при образовании твердого раствора для  $\alpha$ -фазы (с изменяющейся по глубине концентрацией азота) больше после внедрения в решетку  $\alpha$ -Ti атомов азота, радиус которых больше радиуса атомов кислорода.

Таким образом, применение метода улучшения разрешения дифрактограмм дало возможность получить более надежные выводы о фазовом состоянии сплава ВТ23 после закалки в воде и в потоке азота высокого давления. В частности, по большому числу изолированных дифракционных максимумов было обосновано появление фаз  $Ti_3N_2$  и  $Ti_4N_3$  после закалки в потоке азота высокого давления, что не удавалось сделать до данного исследования из-за сильного наложения максимумов.

**Выводы.** 1. Нагрев и выдержка под закалку в графите и последующая закалка в воде титанового сплава ВТ23 приводят к тому, что в его поверхностных слоях кислородом насыщается уже имеющийся в исходном состоянии твердый раствор легирующих элементов в  $\alpha$ -Ti. При этом возрастает параметр его решетки  $c$ , а также образуется диоксид титана  $TiO_2$  (рутил).

2. Нагрев под закалку, выдержка в вакууме со следовым количеством молекулярного азота и последующая закалка в азоте высокого давления приводят к тому, что в поверхностных слоях сплава ВТ23 происходит насыщение азотом уже существующего в исходном состоянии твердого раствора легирующих элементов в  $\alpha$ -Ti, сопровождаемое увеличением параметра его решетки  $c$ . Кроме того, образуются нитриды TiN, Ti<sub>2</sub>N, а также Ti<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (дополнительные дифракционные максимумы последних нитридов удалось обнаружить после улучшения разрешения дифрактограмм).

3. После закалки титанового сплава ВТ23 в его структуре присутствует  $\beta$ -фаза. Ее объемная доля после закалки в азоте меньше, чем после закалки в воде, так как азот стабилизирует  $\alpha$ -фазу сильнее, чем кислород.

4. Использование улучшения разрешения для дифрактограмм сплава ВТ23, закаленного в потоке азота высокого давления, дало возможность выявить изолированные пики, соответствующие нитридам Ti<sub>3</sub>N<sub>2</sub> и Ti<sub>4</sub>N<sub>3</sub>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин, А.А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства / А.А. Ильин. — М. : Изд-во ВИЛС-МАТИ. 2009. 520 с.
2. Федулов, В.Н. Режимы упрочнения высокопрочного ( $\alpha$ + $\beta$ )-титанового сплава ВТ23 для применения в авиационной технике / В.Н. Федулов // Литье и металлургия. 2018. Т.92. №3. С.141—147.
3. Швецов, О.В. Влияние режимов закалки и старения на эксплуатационные свойства сплава ВТ23 / О.В. Швецов, С.Ю. Кондратьев // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2018. Т.24. №2. С.119—133.
4. Цвиккер, У. Титан и его сплавы / У. Цвиккер ; пер. с нем. — М. : Металлургия, 1979. 512 с.
5. Shevchenko, A.Y. Prospects of hardening of steels and alloys in a high-pressure gas environment / A.Y. Shevchenko, A.E. Smirnov, W.Y. M. Htet [et al.] // Metal Sci. Heat Treatment. 2020. V.62. №1—2. P.139—144.
6. Винтайкин, Б.Е. Влияние предварительной эрозивной резки на процесс химико-термической обработки сплава ВТ6 и структуру диффузионных слоев / Б.Е. Винтайкин, В.А. Ельчанинова, А.Е. Смирнов, А.А. Новиков // Металлы. №5. 2020. С.86—91.— (B.E. Vintaikin, V.A. Elchaninova, A.E. Smirnov, A.A. Novikov, «Effect of preliminary erosive cutting on the thermochemical treatment of a VT6 alloy and the structure of diffusion layers». Russian Metallurgy (Metally). 2020. №9. P.1008—1012.)
7. Кузьмин, Р.Н. Мессбауэровская спектроскопия сплавов / Р.Н. Кузьмин, Б.Е. Винтайкин. — М. : Изд-во МГУ, 1991. 96 с.
8. Винтайкин, Б.Е. Отделение аппаратурных уширений и  $K_{\alpha 2}$  составляющей и  $K_{\alpha}$ -дублета на двухмерных картах распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей прямыми вариационными методами на ЭВМ / Б.Е. Винтайкин, Р.Н. Кузьмин // Кристаллография. 1986. Т.31. Вып.4. С.656—660.
9. Калиткин, Н.Н. Численные методы / Н.Н. Калиткин. — М. : Наука, 1978. 512 с.
10. Гинье, А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика / А. Гинье. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 1961. 604 с.
11. Pearson, W.B. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys / W.B. Pearson. — L. : Pergamon Press, 1958. 1044 p.
12. Василевская, А.К. Формирование наночастиц нестехиометрических оксидов титана (Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>) при термообработке гидроксида титана и наночастиц анатаза в токе водорода / А.К. Василевская, В.И. Попков, А.А. Валеева, А.А. Ремпель // ЖПХ. 2016. Т.89. Вып.8. С.961—970.
13. Абдуев, А.Х. Синтез керамики на основе TiO<sub>x</sub> методом плазменного напыления / А.Х. Абдуев, А.К. Ахмедов, А.Ш. Асваров [и др.] // Теплофизика и аэромеханика. 2017. Т.24. №4. С.639—646.
14. Фромм, Е. Газы и углерод в металлах / Е. Фромм, Е. Гебхардт ; пер. с нем. — М. : Металлургия, 1980. 712 с.
15. Лопатин, И.В. Азотирование образцов титановых сплавов в плазме тлеющего разряда с полым катодом / И.В. Лопатин, Ю.Х. Ахмадеев // Науч. ведомости Белгородского гос. ун-та. Сер. : Математика. Физика. 2011. №5(100). С.180—186.