

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.72.Ff, 62.20.Qp, 65.40.De, 68.60.Dv, 81.05.Mh, 81.65.Mq

## **Підвищення жаростійкості ступу ВТ6 формуванням оксидних композитних шарів за ультразвукового ударного оброблення**

В. В. Могилко, А. П. Бурмак, М. М. Ворон\*, І. А. Владимирський,  
С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, Б. М. Мордюк\*\*

*Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,  
просп. Перемоги, 37,  
03056 Київ, Україна*

*\*Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України,  
бульв. Академіка Вернадського, 34/1,  
03142 Київ, Україна*

*\*\*Інститут металофизики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,  
бульв. Академіка Вернадського, 36,  
03142 Київ, Україна*

Проведено модифікацію поверхневого шару титанового ступу ВТ6 ультразвуковим ударним обробленням (УЗУО) із додаванням у деформаційну зону порошків  $Al_2O_3$  та  $Cr_2O_3$ . Методами рентгеноструктурної фазової аналізу, оптичної та растрової електронної мікроскопії показано, що за умов інтенсивної пластичної деформації впродовж УЗУО формуються композитні поверхневі шари, мікротвердість яких у  $\cong 2$  рази вища, ніж у матричного ступу. Високотемпературне окиснення композитних шарів, які містять частинки  $Cr_2O_3$  та суміш  $Cr_2O_3 + Al_2O_3$ , веде до зміцнення ша-

Corresponding author: Bohdan Mykolayovych Mordyuk  
E-mail: mordyuk@imp.kiev.ua

*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',  
37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine*

*\*Physico-Technological Institute of Metals and Alloys, N.A.S of Ukraine,  
34/1 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

*\*\*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: V. V. Mohylko, A. P. Burmak, M. M. Voron, I. A. Vladymyrskiy, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and B. M. Mordyuk, Enhancement of Heat Resistance of Ti6Al4V Titanium Alloy by Formation of Oxide Composite Layers Using Ultrasonic Impact Treatment, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 11: 1521–1537 (2018) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.40.11.1521.

рів стопу під ними за рахунок формування твердого розчину Оксигену в  $\alpha$ -фазі, що не спостерігається у випадку шару/покриття, сформованого із додаванням  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . За даними гравіметричної аналізи зразків впродовж циклічного високотемпературного окиснення на повітрі (20 циклів по 5 годин за температури  $550^\circ\text{C}$ ) зроблено висновок про найвищу жаростійкість композитного шару/покриття, насиченого частинками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Це обумовлено близькими значеннями коефіцієнтів термічного розширення покриття  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та стопу ВТ6 на противагу поведінці необробленого стопу й інших композитних шарів, які руйнуються в процесі циклічного нагрівання–охолодження.

**Ключові слова:** ультразвукове ударне оброблення (УЗУО), композитні шари, оксидні порошки, покриття, мікротвердість, жаростійкість.

A modification of the surface layer of a Ti6Al4V titanium alloy is carried out using ultrasonic impact treatment (UIT) with addition of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  powders to the deformation zone. As shown by means of x-ray diffraction phase analysis, optical and scanning electron microscopies, the surface layers of composite are formed during the UIT induced severe plastic deformation. The microhardness of the composite layers is 2 times higher than that of the matrix alloy. The high-temperature oxidation of composite layers containing  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  particles and the  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  mixture leads to strengthening the underlying layers due to the formation of a solid solution of oxygen in the  $\alpha$ -phase, which is not observed in the case of a layer/coating formed with addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . According to the gravimetric analysis of samples during the cyclic high-temperature oxidation in air (20 cycles for 5 hours at a temperature of  $550^\circ\text{C}$ ), it is concluded that the composite layer/coating saturated with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles have the highest heat resistance. This is due to the close values of the thermal expansion coefficients of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating and Ti6Al4V alloy, as opposed to the behaviour of the rough alloy and other composite layers, which are destroyed during the cyclic heating–cooling process.

**Key words:** ultrasonic impact treatment (UIT), composite layers, oxide powders, coating, microhardness, heat resistance.

Проведена модифікація поверхностного слоя титанового сплава ВТ6 ультразвуковою ударною обробкою (УЗУО) з додаванням в деформационну зону порошків  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Методами рентгеноструктурного фазового аналізу, оптичної і растрової електронної мікроскопії показано, що при інтенсивній пластическій деформації в течение УЗУО формуються композитні поверхностні шари, мікротвёрдсть котрих в  $\cong 2$  рази вище, чем у матричного сплава. Високотемпературне окислення композитних слоїв, содержащих частицы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и смесь  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , ведёт к упрочнению слоїв сплава под ними за счёт формирования твёрдого раствора кислорода в  $\alpha$ -фазе, что не наблюдается в случае слоя/покрытия, сформированного с добавлением  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . По данным гравиметрического анализа образцов в течение циклического высокотемпературного окисления на воздухе (20 циклов по 5 часов при температуре  $550^\circ\text{C}$ ) сделан вывод о самой высокой жаростойкости композитного слоя/покрытия, насыщенного частицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это обусловлено близкими значениями коэффициентов термического расширения покрытия

$Al_2O_3$  и сплава ВТ6 в противовес поведению необработанного сплава и других композитных слоёв, которые разрушаются в процессе циклического нагрева–охлаждения.

**Ключевые слова:** ультразвуковая ударная обработка (УЗУО), композитные слои, оксидные порошки, покрытия, микротвёрдость, жаростойкость.

*(Отримано 17 червня 2018 р.)*

## 1. ВСТУП

Завдяки комплексу високих фізико-механічних властивостей титановий стоп ВТ6 знайшов широке використання в авіабудуванні. Однак, через низьку жаростійкість, робочі температури застосування виробів з даного стопу не перевищують  $450^{\circ}C$  [1].

Проблема підвищення жаростійких властивостей титанових стопів може бути вирішена шляхом нанесення захисних покриттів, наприклад, вакуумним йонно-плазмовим напорошенням [2], хромоалітуванням [3] або формуванням інтерметалідних сполук на поверхні [4], які запобігатимуть швидкому проникненню Оксигену вглиб матеріалу, що розпочинається за температур вище  $400^{\circ}C$  [5] і згодом веде до формування та відлущування оксидних шарів.

Іншим чином синтеза захисних композиційних шарів/покриттів на поверхні стопу ВТ6 може бути здійсненою за допомогою метод інтенсивної пластичної деформації та наступного контрольованого термооброблення. З точки зору можливості формування на поверхні металів і стопів нанокристалічних і композитних шарів з високою міцністю та зносостійкістю інтерес представляє ультразвукове ударне оброблення (УЗУО) [6]. За умов інтенсивного ударного впливу можлива ініціалізація процесів аномального масоперенесення та фазоутворення навіть за кімнатних температур [7]. Метод УЗУО з додаванням у зону інтенсивної деформації поверхневого шару зміцнювальних порошків донині був успішно використаний переважно для модифікації поверхні алюмінію [8] та його стопів Д16 [9] та АМг6 [10,11]. Так, у роботі [9], наприклад, досліджено можливість синтезу композиційних покриттів методом УЗУО шляхом втілення у поверхню алюмінійового стопу Д16 дисперсних частинок порошків  $Al_2O_3$ ,  $V_4C$ ,  $VN$  та багатостінних вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що за допомогою даної методики можливо синтезувати зміцнені відповідними порошками композитні шари товщиною 30–100 мкм. Микротвердість вихідного стопу Д16 внаслідок УЗУО із використанням дисперсних частинок порошків зростає з 2 ГПа до 9,5 ГПа, а його зносостійкість — до 7 разів. Для зміцнення поверхні стопу Al–6Mg в [10] використовувалися квазикристалічні частинки AlCuFe, а у [11] — квазикристалічні (AlCuFe і AlCrFeTi) та криста-

лічні (SiC) частинки, які істотно підвищували зносостійкість матричного стопу.

Зважаючи на вищевикладене, інтерес представляє застосування методики УЗУО із додаванням порошків для модифікації поверхні титанових стопів. На сьогодні УЗУО стопів титану з різним фазовим складом вже достатньо апробована [6]. До прикладу, в роботі [12] досліджено вплив ультразвукового ударного оброблення на структуру та властивості поверхневого шару титанового стопу ВТ1-0 з ГЦП-ґратницею. Виявлено, що УЗУО на повітрі спричиняє насичення поверхневого шару киснем (до 40 ат.%), а в рідкому азоті — азотом (до 21 ат.%) та киснем (до 24 ат.%), а також відбувається механохімічна синтеза нітридів та оксинітридів титану, що приблизно втричі підвищує мікротвердість шарів.

Механохімічні процеси на поверхні двофазного стопу ВТ6 досліджувались за умов УЗУО у різних середовищах [13–15]. УЗУО на повітрі веде до формування аморфного композитного шару оксидів  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  і  $V_2O_3$  [13, 14]. Показано, що товщина оксидного шару збільшується лінійно із збільшенням тривалості оброблення та досягає максимального значення  $\cong 12$  мкм після УЗУО впродовж 120 с. Оброблення в атмосфері рідкого азоту [15] супроводжується утворенням дисперсних фаз нітриду титану та оксинітриду  $TiN_xO_y$ ; інші компоненти вихідного стопу також взаємодіють з азотом, що обумовлює одночасне формування нітридів алюмінію та ванадію у приповерхневих шарах. Крім того, фіксується твердий розчин азоту в  $\alpha$ -Ti. Мікротвердість і структура поверхневих шарів, а також втомні властивості обробленого УЗУО стопу ВТ6 також вивчалися в [13, 16].

Композити з титановою основою, армовані оксидними частинками  $Al_2O_3$  із застосуванням методів порошкової металургії, досліджувались у роботах [17, 18]. Показано, що додавання наночастинок оксиду алюмінію  $Al_2O_3$  в процесі формування композитного матеріалу підвищує його мікротвердість [17]. За даними [18] максимальна твердість композиту з титановою матрицею досягається у випадку додавання 15% мас. частинок  $Al_2O_3$ , а збільшення вмісту обумовлює зменшення твердості внаслідок їх кластеризації. У той же час, питання поліпшення жаростійкості титанових стопів на даний час пов'язують з такими методами, як плазмове осадження, електроосадження захисних покриттів або алюмінізація [3–5, 19, 20]. При цьому, серед значної кількості досліджень окиснення титанових стопів [3–5, 21, 22] зовсім мало робіт, які стосуються аналізу жаростійкості за циклічного окиснення [23], хоча такі умови більш наближені до умов промислового використання.

Метою даної роботи є дослідження можливостей методу ультразвукового ударного оброблення із додаванням у зону деформації порошків оксидів  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  для формування захисних поверхневих

шарів на титановому стопі ВТ6 з підвищеною жаростійкістю за умов циклічного окиснення.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Хемічний склад промислового стопу ВТ6 подано у табл. 1. Зразки були виготовлені у формі дисків діаметром 13 мм і товщиною 5 мм різанням прутків перпендикулярно до напрямку прокатки на. Перед обробленням було проведено рекристалізаційний відпал зразків (750°C впродовж 1 год.) для знеміцнення після прокатки, нівелювання внутрішніх напружень та підвищення пластичності.

Ультразвукове ударне оброблення проводилось на установці УЗГ-300 на повітрі за раніше описаною методикою [6, 9, 12]. Частота ультразвукового генератора становила 21,5 кГц, частота ударів бойка  $\cong 2$  кГц, амплітуда коливань ударного бойка  $\cong 25$  мкм, а енергія удару  $\cong 18$  мДж. Тривалість оброблення становила 300 с. Для збільшення контактної площі та збільшення ефективності нанесення покриттів виготовлено ударний бойок зі сталі ШХ15 діаметром 13 мм та циліндричну сталеву шайбу для надійної фіксації зразків під час оброблення. У зону деформаційної дії проміжного ударного елемента (бойка), що отримував кінетичну енергію від ультразвукового концентратора, додавались порошки  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  та їх суміш.

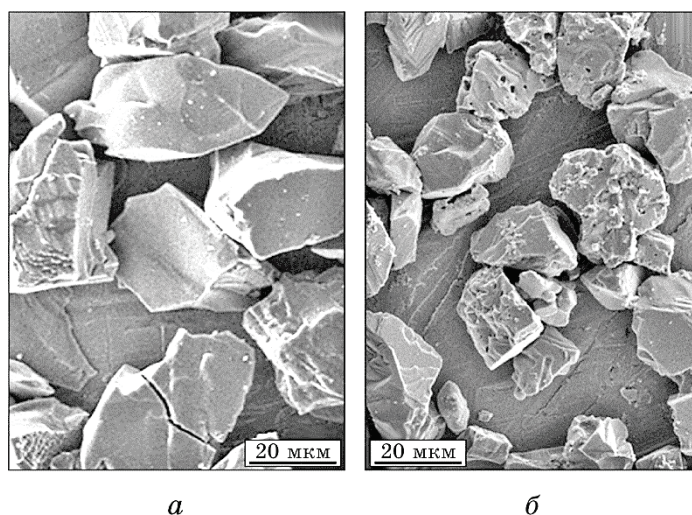
Середній розмір порошинок  $Cr_2O_3$  та  $Al_2O_3$  становив  $\cong 20$  мкм і  $\cong 50$  мкм, відповідно (рис. 1). Вибір порошків  $Al_2O_3$  та  $Cr_2O_3$  обумовлений високими значеннями мікротвердості (табл. 2), що повинно сприяти їх проникненню вглиб матричного стопу за умов інтенсивної деформації під час УЗУО. В таблиці 2 також наведені дані щодо величин критичного коефіцієнта інтенсивності напружень  $K_{IC}$ , які характеризують схильність до руйнування у полі зовнішніх імпульсних напружень (у процесі УЗУО).

У таблиці 3 наведено фізичні властивості оксидів  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , титанового стопу ВТ6, а також діоксиду титану. Завдяки високим значенням температури топлення оксидів, їх застосування для підвищення жаростійкості матричного стопу можна вважати цілком доцільним. Однак важливим чинником є також різниця коефіціє-

ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний склад стопу ВТ6 (% ваг.).

TABLE 1. Chemical composition of Ti6Al4V alloy (% wt.).

Ti	Al	V	Fe	C	Si	N	Zr	O	H
86,45– 90,9	5,3– 6,8	3,5– 5,3	до 0,5	до 0,1	до 0,1	до 0,05	до 0,3	до 0,2	до 0,015



**Рис. 1.** Зовнішній вигляд порошків  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) і  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (б), використаних для формування композитів.

**Fig. 1.** Appearance of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a) and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (b) powders used to form composites.

нтів термічного розширення в різних температурних інтервалах, яка може слугувати причиною відшарування захисних плівок/шарів.

Структурні дослідження сформованих композитних покриттів/шарів проведені за допомогою оптичної мікроскопії (на мікроскопі МІМ8-М), растрової електронної мікроскопії (РЕМ-106) та рентгеноструктурної фазової аналізи за допомогою дифрактометра Rigaku Ultima IV у випромінненні  $\text{CuK}_\alpha$ . Зйомка проводилася в інтервалі кутів ( $2\theta$ )  $10^\circ$ – $100^\circ$  з кроком  $0,04^\circ$  та тривалістю експозиції 1 с в кожній точці.

Мікротвердість ступу ВТ6 у вихідному стані та після УЗУО визначалась за стандартною методикою із використанням мікротвердоміра ПМТ-ЗМ при навантаженні 150 г (на поверхні) та 25 г (в по-

**ТАБЛИЦЯ 2.** Механічні властивості застосованих матеріалів [17, 24].

**TABLE 2.** Mechanical properties of the materials used [17, 24].

Матеріал	$HV$ , ГПа	$K_{1C}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\cong 20$	3,9
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\cong 20$	3,9
$\text{TiO}_2$ (рутил/анатаз)	7,9/3,5	2,4–3,3
ВТ6	2,9	300

**ТАБЛИЦЯ 3.** Фізичні властивості застосованих матеріалів:  $T_{\text{топ}}$  — температура топлення,  $\alpha_T$  — коефіцієнт термічного розширення (КТР),  $^*T_{\text{фп}}$  — температура фазового перетворення [24, 25].

**TABLE 3.** Physical properties of the materials used:  $T_{\text{топ}}$ —melting temperature,  $\alpha_T$ —coefficient of thermal expansion (CTE),  $^*T_{\text{фп}}$ —phase transition temperature [24, 25].

Матеріал	$T_{\text{топ}}, ^\circ\text{C}$	$\alpha_T \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$ у діапазоні температур ( $^\circ\text{C}$ )				
		0–100	100–200	200–300	300–400	400–500
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2046	8,5	8,9	9,2	10,2	10,9
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	2435	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
$\text{TiO}_2$	1843	8,2	8,2	8,2	8,2	8,2
ВТ6	800*	8,4	8,7	9,0	10,0	11,0–12,0

перечному перерізі).

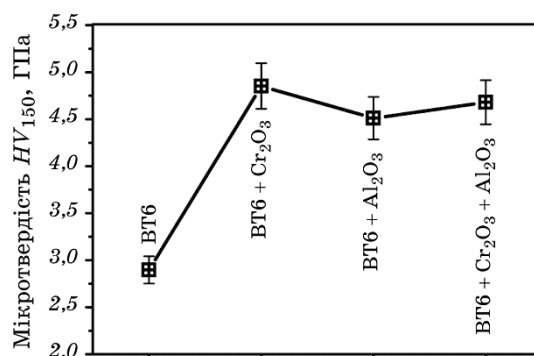
Для виявлення рівня жаростійкості ступу ВТ6 після оброблення проведено циклічне високотемпературне окиснення зразків на повітрі у наступному режимі: «нагрівання–ізотермічна витримка за температури  $550 \pm 25^\circ\text{C}$ –охолодження». Швидкість нагрівання складала  $12^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Тривалість кожної ізотермічної витримки складала 5 годин, а сумарна тривалість термооброблення складала 100 годин. Охолодження проводилось з піччю (швидкість  $\cong 1^\circ\text{C}/\text{с}$ ). Після кожного циклу проводилася гравіметрична аналіза із точністю  $\pm 0,5$  мг. Висновки щодо рівня жаростійкості матеріалу робилися за зміною маси зразків після кожного циклу «нагрівання–витримка–охолодження».

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Мікротвердість поверхні зразків титанового ступу ВТ6 у вихідному стані та після УЗУО із додаванням порошоків оксидів наведено на рис. 2. Виявлено значне підвищення мікротвердості поверхні, що свідчить про інтенсивне деформаційне зміцнення та проникнення порошоків углиб матричного ступу в процесі УЗУО. Цілеспрямовано обране досить велике навантаження на індентор дозволило отримати інтегральні дані щодо мікротвердості власне композитного шарів, величина якої зростає в середньому на 50% ( $\cong 4,7 \pm 0,25$  ГПа) і приблизно однакова для оброблених поверхонь незалежно від використаних зміцнювальних порошоків.

Переконливим свідченням формування на поверхні оброблених УЗУО зразків композитних шарів, зміцнених порошками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , є дані рентгеноструктурної фазової аналізи, наведені на рис. 3.

Окрім дифракційних максимумів від  $\alpha$ -Ti, після оброблення на



**Рис. 2.** Мікротвердість поверхні титанового ступу ВТ6 у вихідному стані та після УЗУО з різними порошками.

**Fig. 2.** The surface microhardness of Ti6Al4V titanium alloy in the initial state and after UIT with various powders.

усіх дифрактограмах фіксуються також рефлекси від  $Al_2O_3$  (рис. 3, а),  $Cr_2O_3$  (рис. 3, б), а також одночасно від  $Al_2O_3$  та  $Cr_2O_3$  (рис. 3, в). Проведені на основі порівняння інтегральної інтенсивності відповідних рефлексів оцінки об'ємної частки зміцнювальних фаз свідчать, що у сформованих композитних шарах міститься 26% частинок  $Al_2O_3$ , 11% частинок  $Cr_2O_3$  та при додаванні суміші оксидів — 21%  $Al_2O_3$  і 6%  $Cr_2O_3$ .

Важливими характеристиками поверхневих шарів є також одержані з рентгенівських даних величини розміру областей когерентного розсіювання  $D_\alpha$  та мікрODEформацій у кристалічній ґратниці  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$   $\alpha$ -фази матричного ступу. Розрахунки свідчать, що  $D_\alpha$  у поверхневому шарі після оброблення складає  $\cong 22\text{--}29$  нм, а  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$  знаходиться у межах 0,12–0,39%. Таким чином, у процесі УЗУО з додаванням у зону деформації зміцнювальних порошків відбувається деформаційно індукване подрібнення структурних елементів (субзерен і зерен  $\alpha$ -фази), а поява мікрODEформацій у кристалічній ґратниці  $\alpha$ -фази матричного ступу може бути в певній мірі викликана втіленими частинками та проникненням Оксигену в  $\alpha$ -фазу і формуванням його твердого розчину в ній. Дані про механохімічне окиснення в умовах УЗУО раніше були одержані при дослідженні поверхневих шарів різних ступів на основі кобальту [26], цирконію [27], титану [12] та досліджуваного в даній роботі ступу ВТ6 [13, 14].

Електронно-мікроскопічні дослідження за допомогою РЕМ поперечних перерізів оброблених зразків титанового ступу ВТ6 також підтверджують утворення після УЗУО композитних шарів, зміцнених доволі рівномірно розподіленими частинками порошків  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  чи їх сумішшю (рис. 4, а, в, д). Звертає на себе увагу різна то-



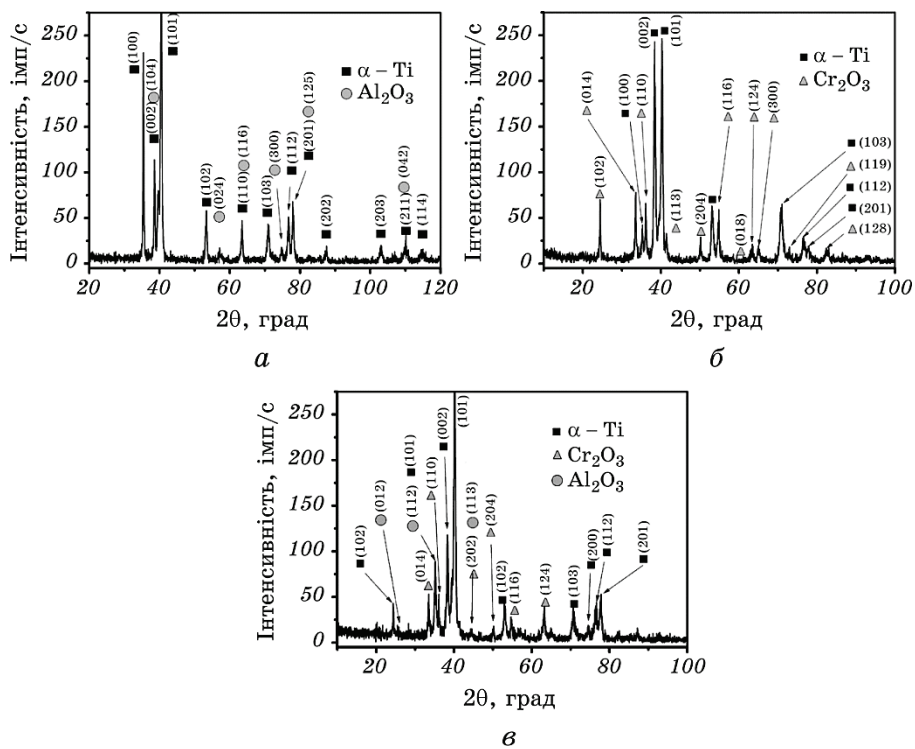


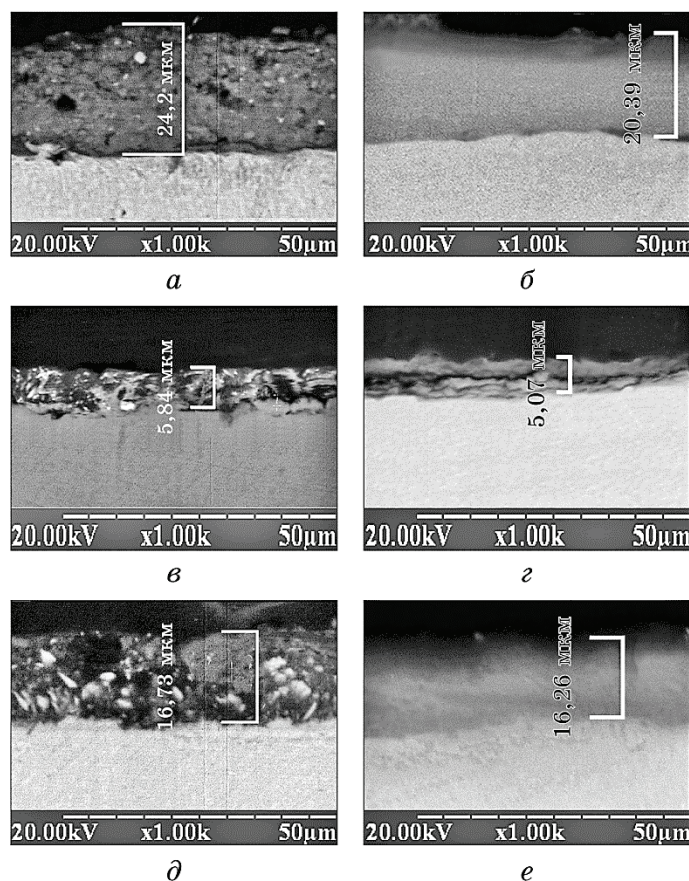
Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми ступу ВТ6 після УЗУО з додаванням у зону деформації порошоків  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (б) та їх суміші (в).

Fig. 3. X-ray diffractograms of Ti6Al4V alloy after UIT with addition to the deformation zone of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (b) and their mixture (c).

вщина сформованих композитних шарів. У випадку додавання порошку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і суміші порошоків  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  вона ( $\cong 7-24$  мкм) в  $\cong 3,5$  рази більша ніж у випадку додавання порошку  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\cong 6$  мкм). Це, напевно слід пов'язувати з гіршою здатністю до проникнення у матричний стоп порошку меншого розміру ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

На цьому ж рисунку наведені зображення поперечних перерізів зразків після високотемпературного окиснення (рис. 4, б, з, д). Товщина покриттів дещо зменшується. Видно, що у випадку композитних шарів з частинками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і суміші  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  витримка за температур  $550^\circ\text{C}$  веде до формування доволі однорідних покриттів, які міцно зв'язані з матричним стопом. Лише в деяких місцях на краю зразків можна спостерігати невеликі тріщини (рис. 4, б).

Інший вигляд має поверхневий шар, який містить порошок  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Тут на поперечному перерізі спостерігаються повністю відшаровані частини та значно більші тріщини, розташовані уздовж поверхні (рис. 4, з). Появу великої кількості розкритих тріщин

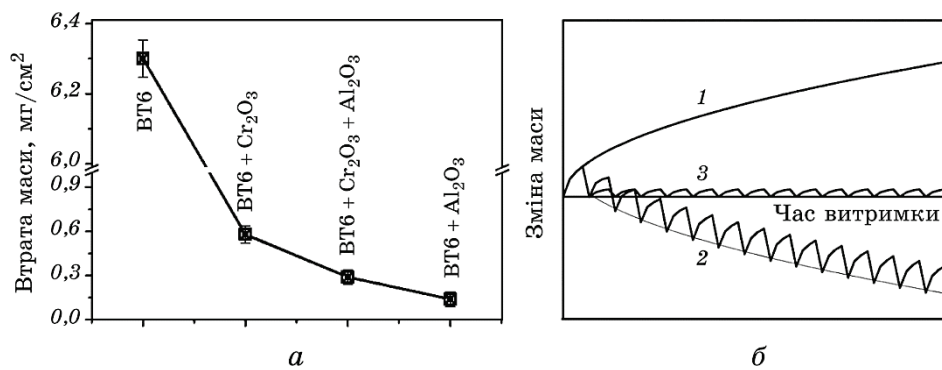


**Рис. 4.** РЕМ-зображення поперечних перерізів зразків сплаву ВТ6 після УЗУО з порошками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а, б),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (в, г) та їх суміші (д, е).

**Fig. 4.** SEM images of cross-sections of the Ti6Al4V alloy samples after UIT with of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a, б),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (в, г) powders and their mixture (д, е).

слід пов'язувати із значною різницею у коефіцієнтах термічного розширення (КТР)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\alpha_T = 8,0 \text{ K}^{-1}$ ) та сплаву ВТ6 ( $\alpha_T = 8,5\text{--}12 \text{ K}^{-1}$ ) (див. табл. 3). Дійсно, в процесі багаторазового нагрівання–охолодження сформовані композитні та оксидні шари будуть відшаровуватися значно швидше у випадку великої різниці між  $\alpha_T$  поверхневого шару та матричного сплаву ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і ВТ6), а у випадку вихідного зразка — між матричним сплавом і шаром оксиду  $\text{TiO}_2$  ( $\alpha_T = 8,2 \text{ K}^{-1}$ ) (табл. 3).

Цими причинами можна пояснити і дані гравіметричної аналізи (рис. 5, а). Видно, що всупереч літературним даним щодо збільшення маси зразків титанових сплавів за рахунок проникнення Оксиге-



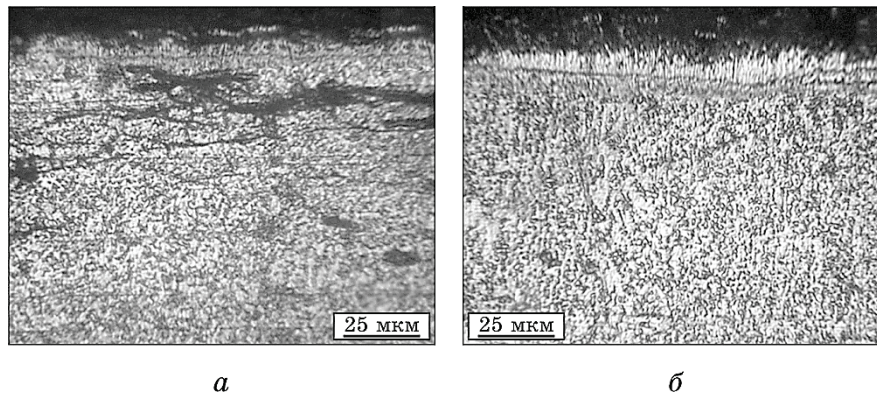
**Рис. 5.** Дані гравіметричної аналізи (а) та схема (б) зміни маси вихідного та оброблених УЗУО зразків стопу ВТ6 після циклічних високотемпературних витримок впродовж 100 годин.

**Fig. 5.** Data of gravimetric analysis (a) and scheme (b) of the mass changes of the original and UIT-processed Ti6Al4V alloy samples after cyclic high-temperature exposure for 100 hours.

ну та утворення оксидних шарів за умов окиснення при неперервному нагріванні до високих температур [4, 5, 22, 28] у нашому випадку за циклічних випробувань спостерігається втрата маси зразків. Ці експериментальні дані корелюють з результатами досліджень поведінки стопу Ti-6Al-4V за циклічного окиснення [23]. Найбільш суттєва втрата маси експериментально зафіксована у випадку вихідного необробленого зразка стопу ВТ6. Формування ж композитних шарів на поверхні під час УЗУО на порядок сповільнює величину втрати маси при наступних циклічних високотемпературних витримках, що пов'язано із захисною дією суцільних покриттів (рис. 4, б, е), сформованих за умов високотемпературної витримки утворених впродовж УЗУО композитних шарів. Близькі значення КТР для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і ВТ6 обумовлюють відсутність термічних напружень на відміну від випадків з Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і TiO<sub>2</sub>, коли термонапруження, викликані швидкою зміною температури від T<sub>к</sub> до 550°C, спричиняють утворення та розповсюдження тріщин вздовж контакту між поверхневим шаром і матричним стопом, а також поступове відшарування покриттів/шарів.

На рисунку 5, б наведено схематичні криві зміни маси зразків підданих високотемпературному окисненню за умов неперервної витримки (крива 1) та циклічного тестування у режимі «нагрівання-витримка-охолодження» у випадку необробленого зразка (крива 2) та зразка із композитним шаром, насиченим частинками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (крива 3).

Рисунок 6, а демонструє тріщини поблизу поверхні необробленого зразка, утворені після кількох циклів високотемпературних ви-

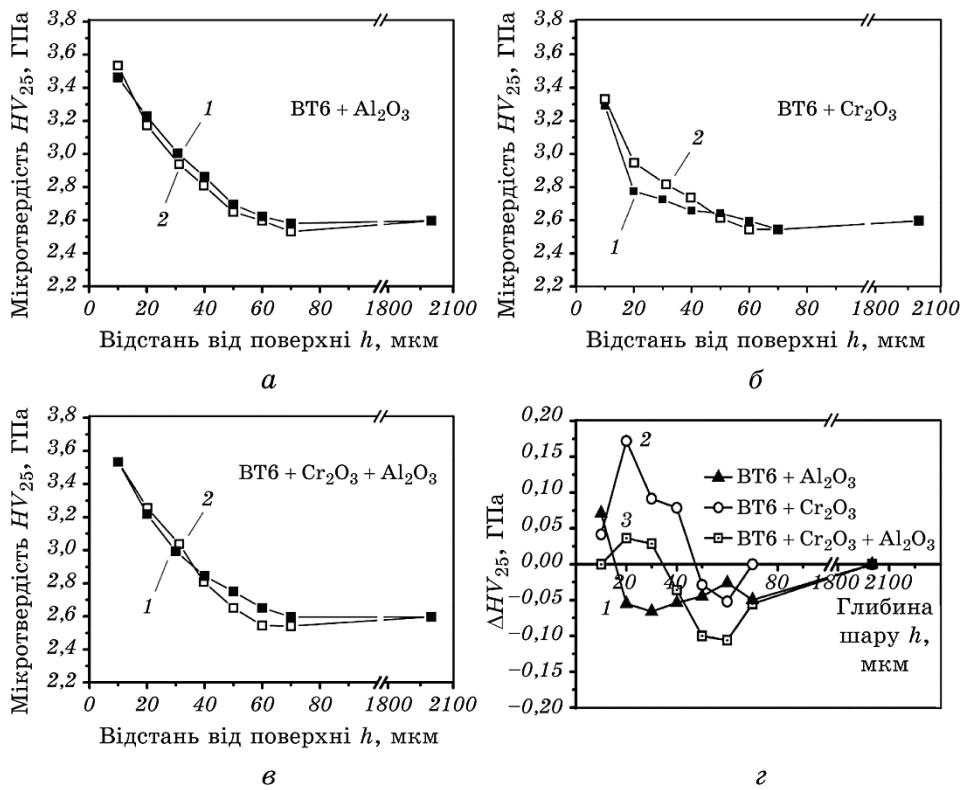


**Рис. 6.** Оптичні зображення поперечних перерізів вихідного (а) та обробленого УЗУО з порошком  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (б) зразків стопу ВТ6.

**Fig. 6.** Optical images of cross-sections of the Ti6Al4V alloy samples in the original state (a) and after UIT with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  powder (b).

тримок. Крім різниці у КТР оксидних шарів  $\text{TiO}_2$  і  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  та матричного стопу ВТ6, ще одним чинником окрихчення поверхневого шару може бути перенасичення  $\alpha$ -Ті Оксигеном, що проявляється у висвітленні поверхневого шару на оптичному зображенні мікроструктури поперечного перерізу зразка ВТ6 + УЗУО +  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (рис. 6, б), на якому власне композитний шар, напевно, вже відлущився. Тобто, після насичення поверхневого шару Оксигеном у ньому переважно спостерігається  $\alpha$ -фаза (із світлим контрастом) на відміну від глибше розташованих шарів, де наявна двофазна мікроструктура з мережею темних прошарків  $\beta$ -фази між світлими зернами  $\alpha$ -фази.

Наявність описаного ефекту можна також проілюструвати розподілом  $HV$  за поперечним перерізом зразків стопу ВТ6 безпосередньо після УЗУО з різними порошками та після високотемпературних випробувань впродовж 100 годин (рис. 7). Залежності до і після високотемпературної витримки на рис. 7, а, б, в описують градієнт  $HV$  зразків після УЗУО з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і їх суміші відповідно. Більш наочно описує зміну  $HV$  поверхневого шару матричного стопу набір кривих на рис. 7, г. Позитивні значення  $\Delta HV$  у випадках  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і суміші порошків свідчать про слабку захисну дію сформованих композитних шарів/покриттів, які не запобігають проникненню Оксигену вглиб матричного стопу. Навпаки, найбільш ефективним з цієї точки зору є поверхневий шар збагачений  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Від'ємні значення  $\Delta HV$  (зменшення  $HV$ ) у приповерхневому шарі після високотемпературної витримки обумовлені кількома чинниками: сповільненим проникненням Оксигену (відсутністю твердорозчинного зміцнення) та зменшенням дефектності поверхневого шару, спричиненої по-



**Рис. 7.** Профілі мікротвердості (а, б, в) та їх зміни (г) у поперечному перерізі зразків ступу ВТ6 після УЗУО з порошками  $Al_2O_3$  (а),  $Cr_2O_3$  (б) та їх суміші (в) до (1) і після (2) високотемпературної витримки.

**Fig. 7.** Microhardness profiles (a, б, в) and their changes (г) in the cross-sections of the Ti6Al4V alloy samples after UIT with  $Al_2O_3$  (a),  $Cr_2O_3$  (б) powders and their mixture (в) before (1) and after (2) high-temperature exposure.

передньою деформацією в процесі УЗУО, під час високотемпературних витримок, які викликають процеси відпуску (рух і анігіляцію дислокацій, заліковування вакансійних комплексів).

Очевидно, що найбільш істотне підвищення жаростійкості титанового ступу ВТ6 забезпечує покриття, одержане методом ультразвукового ударного оброблення з додаванням порошку  $Al_2O_3$ . Як вже зазначалося, даний оксид має коефіцієнт лінійного термічного розширення близький до того, який є характерним для титанового ступу ВТ6, що обумовлює виникнення меншого рівня термічних напружень в процесі нагрівання, високотемпературних витримок і охолодження. Крім того, на початкових етапах витримки за високих температур матричний стоп у створеному УЗУО композитному шарі починає окиснюватися з утворенням оксидів  $Al_2O_3$  і  $TiO_2$ .

Причому, згідно з роботою [29], за окиснення стопу Ti-6Al-4V шар  $Al_2O_3$  має тенденцію розташовуватися на поверхні, а шар  $TiO_2$  — під ним. Тобто у нашому випадку композитний шар, зміцнений частинками  $Al_2O_3$ , при нагріванні ущільнюється за рахунок утворення на поверхні додаткової плівки  $Al_2O_3$  у місцях виходу матричного стопу на поверхню.

Ще одним чинником ущільнення оксидного покриття  $Al_2O_3$  є його часткове легування атомами Титану [30] (можливо з формуванням деякої частки комплексного оксиду  $Al_2TiO_5$ ).

Таким чином, формування захисного оксидного покриття на титановому стопі VT6 за умов використаного оброблення може відбуватися за наступним механізмом. В першу чергу, за рахунок інтенсивної пластичної деформації поверхневого шару матричного стопу формується композитний шар з великою об'ємною часткою зміцнювальних порошоків. За умов підвищення температури матричний стоп починає окиснюватися, формуючи на поверхні суцільний оксидний шар  $Al_2O_3$ , мікролегований титаном ( $Al_2TiO_5$ ). На суцільність і міцність зв'язку захисного шару/покриття із матричним стопом впливають фізичні властивості складових композиту (а саме, величина коефіцієнта термічного розширення  $\alpha_T$  у порівнянні з  $\alpha_T$  матричного стопу), швидкість нагрівання/охолодження, температура окиснення. Жаростійке покриття може бути сформоване за умови вибору оптимально обраного наповнювача (у даному дослідженні — частинки  $Al_2O_3$ ) та оптимального термочасового режиму первинних стадій окиснення.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Показано можливість синтезу композитних покриттів за допомогою ультразвукового ударного оброблення поверхні титанового стопу VT6 з додаванням у зону деформації порошоків оксидів та наступного нагрівання до температур, достатніх для окиснення матричного стопу.

2. Методами рентгеноструктурної фазової аналізи, оптичної та растрової електронної мікроскопії показано, що за умов інтенсивної пластичної деформації стопу VT6 впродовж УЗУО з додаванням у зону деформації порошоків оксидів  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  та їх суміші мікротвердість сформованих таким чином композитних поверхневих шарів у  $\cong 2$  рази вища ніж мікротвердість матричного стопу.

3. Встановлено, що стоп VT6 демонструє найвищу жаростійкість за циклічного нагрівання, витримки за температури  $\cong 550^\circ C$  і охолодження у випадку попереднього формування на його поверхні композитного шару, насиченого частинками  $Al_2O_3$ , що обумовлено близькими значеннями коефіцієнтів термічного розширення покриття  $Al_2O_3$  та стопу VT6.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. А. Ильин, Б. А. Колачев, И. С. Польшкин, *Титановые сплавы: состав, структура, свойства* (Москва: ВИЛС-МАТИ: 2009).
2. N. S. Mashovets, I. M. Pastukh, and S. M. Voloshko, *Appl. Surf. Sci.*, **392**: 356 (2017).
3. І. Я. Смокович, І. С. Погребова, Т. В. Лоскутова, В. Г. Хижняк, *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*, № 1: 84 (2013).
4. I. Gurrappa and A. K. Gogia, *Mater. Sci. Technol.*, **17**: 581 (2001).
5. J. Unnam, R. N. Shenoy, and R. K. Clark, *Oxidation of Metals*, **26**: 249 (1986).
6. Г. І. Прокопенко, Б. М. Мордюк, М. О. Васильєв, С. М. Волошко, *Фізичні основи ультразвукового ударного зміцнення металевих поверхонь* (Київ: Наукова думка: 2017).
7. Д. С. Герцрикен, В. Ф. Мазанко, В. М. Тышкевич, В. М. Фальченко, *Массоперенос в металлах при низких температурах в условиях внешних воздействий* (Киев: РИО ИМФ: 1999).
8. B. N. Mordyuk, V. V. Silbershmidt, G. I. Prokopenko, M. O. Iefimov, and Yu. V. Nesterenko, *Mater. Characterization*, **61**: 1126 (2010).
9. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, М. В. Кіндрачук, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 4: 545 (2016).
10. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Yu. V. Milman, M. O. Iefimov, K. E. Grinkevych, A. V. Sameljuk, and I. V. Tkachenko, *Wear*, **319**: 84 (2014).
11. B. N. Mordyuk, Yu. V. Milman, M. O. Iefimov, and K. E. Grinkevych, *J. Manufact. Technol. Res.*, **9**, Nos. 3–4: 121 (2017).
12. М. А. Васильєв, Б. Н. Мордюк, Д. В. Павленко, Л. Ф. Яценко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 1: 121 (2015).
13. М. А. Васильєв, В. А. Тиньков, С. М. Волошко, В. С. Филатова, Л. Ф. Яценко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 5: 687 (2012).
14. M. A. Vasylyev, S. P. Chenakin, and L. F. Yatsenko, *Acta Mater.*, **103**: 761 (2016).
15. M. A. Vasylyev, S. P. Chenakin, and L. F. Yatsenko, *Acta Mater.*, **60**: 6223 (2012).
16. A. I. Dekhtyar, B. N. Mordyuk, D. G. Savvakina, V. I. Bondarchuk, I. V. Moiseeva, and N. I. Khripta, *Mater. Sci. Eng. A*, **641**: 348 (2015).
17. H. Özkan Gülsoy, S. Özbey, S. Pazarlioglu, M. Çiftci, and H. Akuyurt, *Int. J. Mater. Mech. Manufact.*, **4**, No. 2: 111 (2016).
18. S. Chabri, S. Chatterjee, S. Pattanayak, H. Chakraborty, N. Bhowmik, and A. Sinha, *J. Mater. Sci. Technol.*, **29**, Iss. 11: 1085 (2013).
19. K. Yang, X. Zhou, H. Zhao, and S. Tao, *Surf. Coat. Technol.*, **206**: 1362 (2011).
20. X. Li, C. Dong, Q. Zhao, Y. Pang, F. Cheng, and S. Wang, *J. Mater. Eng. Perform.*, **27**: 1642 (2018).
21. F. Pitt and M. Ramulu, *J. Mater. Eng. Perform.*, **13**: 727 (2004).
22. D. Poquillon, C. Armand, and J. Huez, *Oxidation of Metals*, **79**: 249 (2013).
23. S. Zeng, A. Zhao, H. Jiang, X. Fan, X. Duan, and X. Yan, *Oxidation of Metals*, **81**: 467 (2014).
24. Л. В. Тихонов, В. А. Кононенко, Г. И. Прокопенко, В. А. Рафаловский, *Механические свойства металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1986).
25. Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова, Т. Н. Знатокова,

- Ю. П. Калошина, А. Ф. Киселева, П. С. Кислый, М. С. Ковальченко, Т. Я. Косолапова, Я. С. Малахов, А. Д. Панасюк, В. И. Славута, Н. И. Ткаченко, *Физико-химические свойства окислов* (Москва: Металлургия: 1978).
26. S. P. Chenakin, V. S. Filatova, I. N. Makeeva, and M. A. Vasylyev, *Appl. Surf. Sci.*, **408**: 11 (2017).
  27. N. I. Khripta, O. P. Karasevska, and B. N. Mordyuk, *J. Mater. Eng. Perform.*, **26**: 5446 (2017).
  28. G. S. Firstov, R. G. Vitchev, H. Kumar, B. Blanpain, and J. Van Humbeeck, *Biomater.*, **23**: 4863 (2002).
  29. H. L. Du, P. K. Datta, D. B. Lewis, and J. S. Burnel-Gray, *Corrosion Sci.*, **63**: 631 (1994).
  30. S.-A. Cho, F. J. Arenas, and J. Ochoa, *Ceramics Int.*, **16**: 301 (1990).

## REFERENCES

1. A. A. Il'in, B. A. Kolachev, and I. S. Pol'kin, *Titanovye Splavy: Sostav, Struktura, Svoystva* [Titanium Alloys: Composition, Structure, Properties] (Moscow: VILS-MATI: 2009) (in Russian).
2. N. S. Mashovets, I. M. Pastukh, and S. M. Voloshko, *Appl. Surf. Sci.*, **392**: 356 (2017).
3. I. Ya. Smokovych, I. S. Pohrebova, T. V. Loskutova, and V. H. Khyzhnyak, *Naukovi Visti NTUU 'KPI'*, No. 1: 84 (2013) (in Ukrainian).
4. I. Gurrappa and A. K. Gogia, *Mater. Sci. Technol.*, **17**: 581 (2001).
5. J. Unnam, R. N. Shenoy, and R. K. Clark, *Oxidation of Metals*, **26**: 249 (1986).
6. G. I. Prokopenko, B. M. Mordyuk, M. O. Vasyliiev, and S. M. Voloshko, *Fizychni Osnovy Ul'trazvukovogo Udarnogo Zmitsnennya Metalevykh Poverkhon'* [Physical Principles of Ultrasonic Impact Hardening of Metallic Surfaces] (Kyiv: Naukova Dumka: 2017) (in Ukrainian).
7. D. S. Gertsriken, V. F. Mazanko, V. M. Tyshkevich, and V. M. Fal'chenko, *Massoperenos v Metallakh pri Nizkikh Temperaturakh v Usloviyakh Vneshnikh Vozdeystviy* [Masstransfer in Metals at Low Temperatures at External Loads] (Kyiv: RIO IMF: 1999) (in Russian).
8. B. N. Mordyuk, V. V. Silbershmidt, G. I. Prokopenko, M. O. Iefimov, and Yu. V. Nesterenko, *Mater. Characterization*, **61**: 1126 (2010).
9. M. O. Vasyliiev, B. M. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, and M. V. Kindrachuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 4: 545 (2016) (in Ukrainian).
10. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Yu. V. Milman, M. O. Iefimov, K. E. Grinkevych, A. V. Sameljuk, and I. V. Tkachenko, *Wear*, **319**: 84 (2014).
11. B. N. Mordyuk, Yu. V. Milman, M. O. Iefimov, and K. E. Grinkevych, *J. Manufact. Technol. Res.*, **9**, Nos. 3–4: 121 (2017).
12. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, D. V. Pavlenko, and L. F. Yatsenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 1: 121 (2015) (in Russian).
13. M. O. Vasylyev, V. O. Tinkov, S. M. Voloshko, V. S. Filatova, and L. F. Iatsenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 5: 687 (2012) (in Russian).
14. M. A. Vasylyev, S. P. Chenakin, and L. F. Yatsenko, *Acta Mater.*, **103**: 761 (2016).



15. M. A. Vasylyev, S. P. Chenakin, and L. F. Yatsenko, *Acta Mater.*, **60**: 6223 (2012).
16. A. I. Dekhtyar, B. N. Mordiyuk, D. G. Savvakina, V. I. Bondarchuk, I. V. Moiseeva, and N. I. Khripta, *Mater. Sci. Eng. A*, **641**: 348 (2015).
17. H. Özkan Gülsoy, S. Özbey, S. Pazarlioglu, M. Çiftci, and H. Akyurt, *Int. J. Mater. Mech. Manufact.*, **4**, No. 2: 111 (2016).
18. S. Chabri, S. Chatterjee, S. Pattanayak, H. Chakraborty, N. Bhowmik, and A. Sinha, *J. Mater. Sci. Technol.*, **29**, Iss. 11: 1085 (2013).
19. K. Yang, X. Zhou, H. Zhao, and S. Tao, *Surf. Coat. Technol.*, **206**: 1362 (2011).
20. X. Li, C. Dong, Q. Zhao, Y. Pang, F. Cheng, and S. Wang, *J. Mater. Eng. Perform.*, **27**: 1642 (2018).
21. F. Pitt and M. Ramulu, *J. Mater. Eng. Perform.*, **13**: 727 (2004).
22. D. Poquillon, C. Armand, and J. Huez, *Oxidation of Metals*, **79**: 249 (2013).
23. S. Zeng, A. Zhao, H. Jiang, X. Fan, X. Duan, and X. Yan, *Oxidation of Metals*, **81**: 467 (2014).
24. L. V. Tikhonov, V. A. Kononenko, G. I. Prokopenko, and V. A. Rafalovskiy, *Mekhanicheskie Svoystva Metallov i Splavov* [Mechanical Properties of Metals and Alloys] (Kiev: Naukova Dumka: 1986) (in Russian).
25. G. V. Samsonov, A. L. Borisova, T. G. Zhidkova, T. N. Znatokova, Yu. P. Kaloshina, A. F. Kiseleva, P. S. Kislyy, M. S. Koval'chenko, T. Ya. Kosolapova, Ya. S. Malakhov, A. D. Panasyuk, V. I. Slavuta, and N. I. Tkachenko, *Fiziko-Khimicheskie Svoystva Okislov* [Physical-Chemical Properties of Oxides] (Moscow: Metallurgiya: 1978) (in Russian).
26. S. P. Chenakin, V. S. Filatova, I. N. Makeeva, and M. A. Vasylyev, *Appl. Surf. Sci.*, **408**: 11 (2017).
27. N. I. Khripta, O. P. Karasevska, and B. N. Mordiyuk, *J. Mater. Eng. Perform.*, **26**: 5446 (2017).
28. G. S. Firstov, R. G. Vitchev, H. Kumar, B. Blanpain, and J. Van Humbeeck, *Biomater.*, **23**: 4863 (2002).
29. H. L. Du, P. K. Datta, D. B. Lewis, and J. S. Burnel-Gray, *Corrosion Sci.*, **63**: 631 (1994).
30. S.-A. Cho, F. J. Arenas, and J. Ochoa, *Ceramics Int.*, **16**: 301 (1990).