

УДК 669.017

## Подготовка поверхности заготовок титановых сплавов для последующих технологических операций

М.В. Константинова<sup>а</sup>, Е.А. Гусева<sup>б</sup>, Л.В. Шведкова<sup>с</sup>

НИ «Иркутский государственный технический университет», ул. Лермонтова 83, Иркутск, Россия

<sup>а</sup>mavikonst@mail.ru, <sup>б</sup>el.guseva@rambler.ru, <sup>с</sup>shvedkoyal-87@yandex.ru

Статья поступила 14.01.2013, принята 03.05.2013

*Благодаря своим уникальным свойствам титановые сплавы являются одними из наилучших современных металлических материалов. К их недостаткам можно отнести высокую активность по отношению к газам, в частности, к кислороду. При проведении операций, связанных с длительным нагревом заготовок и деталей из титановых сплавов при высокой температуре в атмосфере воздуха (таких как горячая деформация, термообработка), происходит образование на поверхности изделия окисной, а также газонасыщенных (альфированных) слоев. Это приводит к резкому снижению свойств сплавов и работоспособности деталей. Очистка поверхности от окисной и удаление альфированного слоя – важнейшие операции при изготовлении изделий из титановых сплавов. Достигается это проведением механической и (или) химической обработки. Химическая обработка состоит из стадий щелочного рыхления и кислотного травления. В настоящей работе использовались образцы листовых заготовок из титанового сплава VT20 в состоянии поставки и прошедших нагрев при деформации при высоких температурах. Были проведены испытания, позволяющие оценить влияние на процесс химической обработки различных факторов. Получены зависимости убыли массы и глубины травления от продолжительности обработки в щелочном и кислотном растворах. Расчет этих показателей производился на основании определения массы образцов до и после травления. Глубина удаленного слоя также фиксировалась по результатам непосредственного измерения толщины образцов до и после обработки. Установлены режимы, обеспечивающие удаление окисной и альфированного слоя на определенную глубину.*

**Ключевые слова:** титановые сплавы, альфированный слой, химическая обработка, кислотное травление, скорость травления.

## Pre-treatment of titanium alloys blanks surface for further processing

M.V. Konstantinova<sup>а</sup>, E.A. Guseva<sup>б</sup>, L.V. Shvedkova<sup>с</sup>

National Research Irkutsk State Technical University, 83 Lermontov st., Irkutsk, Russia

<sup>а</sup>mavikonst@mail.ru, <sup>б</sup>el.guseva@rambler.ru, <sup>с</sup>shvedkoyal-87@yandex.ru

Received 14.01.2013, accepted 03.05.2013

*Titanium alloys are considered to be one of the best modern metal materials due to their unique properties. One of their disadvantages is high activity in relation to gases, namely oxygen. Performing operations connected with prolonged heating at high temperature in the atmospheric air (when performing hot deformation or thermal treatment), the surface of details made of titanium alloys is covered with scale and gas saturated layers ( $\alpha$ -layers). It leads to fall-off in alloys properties and to work capacity lowering. The surface cleaning from scale and removing gas-saturated layers are the most important operations in the process of titanium alloys products manufacturing. It can be achieved by means of some treatment, for example, mechanical and (or) chemical one. Chemical treatment consists of the alkali treatment stage and acid etching stage. In the given research, there have been used some samples made of titanium alloy blanks of two different kinds: at as-delivered state and those undergone heating at high temperature deformation. The investigation, which allows estimating how different factors influence the chemical treatment process, was conducted. The dependencies demonstrating mass and etching depth loss on the treatment time in alkali and acid solutions have been obtained. The calculations were made using the results of weighing the samples before their chemical treatment and after it. The removed layer depth was fixed according to the result of direct measurement of samples thickness before and after chemical treatment as well. The conditions providing the removal of scale and gas-saturated layers at specified depth have been stated.*

**Keywords:** titanium alloys,  $\alpha$ -layer, chemical treatment, acid etching, etching rate

**Введение.** По совокупности физико-химических свойств титан и его сплавы являются одними из важнейших конструкционных материалов современности. Они характеризуются высокой удельной прочностью, хорошей технологической пластичностью, коррозионной стойкостью, превышающей стойкость нержавеющей сталей в морской воде и ряде агрессивных сред, а также другими ценными свойствами. Благодаря полиморфизму и протекающему при ускоренном охлажде-

нии мартенситному превращению, двухфазные титановые сплавы можно эффективно упрочнять термообработкой. При нагревании титан и его сплавы активно поглощают газы – кислород, азот, водород, образуя газонасыщенные слои со структурой твердого раствора внедрения, а при содержании выше предельного – соответствующие соединения. Включения этих соединений значительно повышают твердость и резко снижают

ударную вязкость и способность к пластической деформации [1].

При проведении операций, связанных с длительным нагревом заготовок и деталей из титановых сплавов в атмосфере воздуха (таких как горячая деформация, термообработка), на поверхности изделия происходит образование окалины. Также происходит диффузия кислорода вглубь металла. Образующийся при этом под окалиной хрупкий газонасыщенный слой металла вызывает значительное снижение работоспособности деталей, в том числе из-за уменьшения предела выносливости. Глубина газонасыщенного слоя может меняться в значительных пределах в зависимости от температуры и времени нагрева полуфабрикатов или заготовок, а также химического и фазового состава сплава. В случае горячедеформированных полуфабрикатов она не превышает 50-70 мкм [2]. Кислород стабилизирует в титане  $\alpha$ -фазу [1, 3], в связи с чем насыщенные кислородом слои называют альфированными.

Оксисленные и газонасыщенные слои не только резко снижают механические и эксплуатационные свойства, но могут также затруднять проведение различных технологических операций. Так, для осуществления диффузионной сварки в вакууме требуется тщательная подготовка заготовок [4], обеспечивающая создание ювенильных поверхностей – свежесформированных поверхностей металла, свободных от оксидов и загрязнений. Титановые сплавы рассматриваются как весьма перспективные при изготовлении деталей деформированием в режиме сверхпластичности [5]. Перед проведением этого процесса также следует подготовить поверхность.

Оксисленные и газонасыщенные слои не образуются при нагреве заготовок в печах с защитной атмосферой или в вакууме. Применение при нагревах в воздушной среде защитных обмазок позволяет снизить глубину газонасыщенного (альфированного) слоя, но не исключает полностью его образование.

Однако часто при производстве заготовок и деталей из титановых сплавов защитных мер не предпринимается. Очевидно, в случае нагрева деталей и заготовок в воздушной среде перед проведением последующих операций требуется очистить поверхность от окалины и удалить альфированный слой. Поэтому при производстве изделий из титановых сплавов важную роль играют различные технологические процессы, позволяющие выполнить эту задачу. Окалина состоит в основном из оксидов металлов различной степени окисления. Химическая стойкость оксидов титана значительно превосходит стойкость самого металла. Эти оксиды практически не растворимы во многих агрессивных средах, поэтому удаление их представляет большие трудности [6].

В зависимости от структуры окалины и глубины альфированного слоя их удаление осуществляется с помощью комплексной обработки поверхности, включающей химическую обработку, состоящую из рыхления в щелочных растворах или расплавах и последующего кислотного травления. Иногда требуется предварительная механическая обработка – пескоструйная или гидропескоструйная [7, 8].

**Материалы и методы исследований.** В настоящей работе химической обработке подвергались образцы титанового деформируемого псевдо-альфа сплава ВТ20, изготовленные из горячедеформированных (нагрев до 700 °С) листовых заготовок в состоянии поставки и после их дальнейшего деформирования при 900 °С.

Сплав ВТ20 имеет следующий химический состав, % (ГОСТ 1987-74): 5,5-7,0 Al, 0,5-2,0 Mo, 0,8-2,5 V, 1,5-2,5 Zr. Плотность сплава 4,45 г/см<sup>3</sup> [5].

При удалении окисленных слоев, образующихся при температуре до 700 °С, соблюдался следующий порядок операций: разрыхление окалины в щелочном растворе, промывка в теплой воде, промывка в холодной воде, травление в кислотном растворе, промывка в холодной проточной воде, сушка.

Состав щелочного раствора для предварительного рыхления окалины, г/л:

едкий натр NaOH \_\_\_\_\_ 600;  
азотнокислый натрий NaNO<sub>3</sub> \_\_\_\_\_ 200;  
азотистокислый натрий NaNO<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ 50.

Разрыхленный слой удалялся последующим кислотным травлением в растворе кислот следующего состава, мл/л раствора:

серная кислота H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>) \_\_ 55;  
фтористоводородная кислота HF (плотностью 1,13 г/см<sup>3</sup>) \_\_ 60.

Приготовление щелочного раствора для рыхления производилось взвешиванием необходимого количества твердых реагентов на аналитических весах, с последующим растворением их в определенном количестве дистиллированной воды в соответствии с требуемой концентрацией.

Приготовление растворов для кислотного травления осуществлялось растворением в дистиллированной воде отмеренного необходимого объема концентрированных кислот.

Образцы были разделены на несколько групп. Взвешивание образцов производилось до и после испытания на аналитических весах с точностью до четвертого знака. Исходная площадь поверхности образцов прямоугольной формы рассчитывалась на основании определенных с использованием штангенциркуля размеров образцов до травления, мм: длины L, ширины В, толщины Н. Для сравнения толщина образцов до и после травления определялась также с помощью ультразвукового толщиномера.

Продолжительность выдержки в щелочном растворе составляла 30 мин., 1 час, 1,5 часа, 2 часа для образцов в состоянии поставки, образцы после предварительного нагрева выдерживались в течение 2 часов. Время кислотного травления составляло 2, 4, 6, 8, 10 мин.

Щелочное рыхление производилось при температуре 130 °С. Образцы размещались в растворе вертикально и выдерживались в течение необходимого времени. Затем они вынимались и промывались. Последующее кислотное травление проводили при комнатной температуре, размещая образцы вертикально в растворе кислот.

**Обработка результатов испытаний, обсуждение и выводы.** Результаты испытаний представлены в таблице 1. По результатам испытаний построили графиче-

ские зависимости для оценки влияния времени выдержки в щелочном и кислотном растворе на убыль массы и на расчетную глубину травления (рис. 1, 2).

Определение скорости травления по массе (массовый показатель  $K_m$ ) осуществлялось гравиметрическим методом, на основании расчета убыли массы образца, приведенной к единице площади поверхности и единице времени:

$$K_m = \frac{\Delta m}{St}, \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}, \quad (1)$$

где  $\Delta m = m_0 - m_1$  – убыль массы, г;  $m_0$  и  $m_1$  – масса образцов до и после испытаний, г;  $S$  – площадь образца,  $\text{м}^2$ ;  $t$  – время испытаний, час.

Таблица 1

Результаты химической обработки образцов в состоянии поставки

Время щелочного рыхления, час.	Время кисл. травления, мин.	Площадь, $\text{м}^2 \cdot 10^{-6}$	Убыль массы, г	Скорость травления, массовый показатель $K_m$ , г/м <sup>2</sup> час	Скорость травления, глубинный показатель $K_h$ , мкм/мин	Расчетная глубина травления, $\Delta h$ , мкм	Убыль толщины, $\Delta H$ , мкм	Глубина травления по результатам прямых измерений, $\Delta h_1$ , мкм
0,5	2	9,98465	0,0375	1126,7	4,22	8,4	20	10
	4	11,7149	0,0764	978	3,75	15	50	25
	6	10,8864	0,1500	1377,8	5,17	31	60	30
	10	15,22485	0,3551	1366,3	5,1	51	70	35
1,0	2	9,4386	0,0266	845	3,05	6,3	10	5
	4	11,0031	0,0586	799	3	12	20	10
	6	11,1573	0,0846	758	2,8	17	40	20
	8	13,9178	0,1408	759	2,88	23	0	20
	10	15,273	0,1905	748	2,8	28	10	30
1,5	2	15,5898	0,0276	530	2	4	40	0
	4	15,393	0,0522	509	2	8	60	5
	6	18,7618	0,0961	512	1,8	11	20	10
	8	19,0323	0,1274	502	1,9	15	30	15
	10	22,4736	0,1846	493	1,8	18	30	15
2,0	2	20,47	0,0538	788	3	6	20	10
	4	21,536	0,1140	704	2,5	10	20	10
	6	24,5159	0,1661	677	2,5	15	35	15-20
	8	24,1315	0,2150	668	2,5	20	40	20
	10	26,0433	0,2841	654	2,5	25	50	25

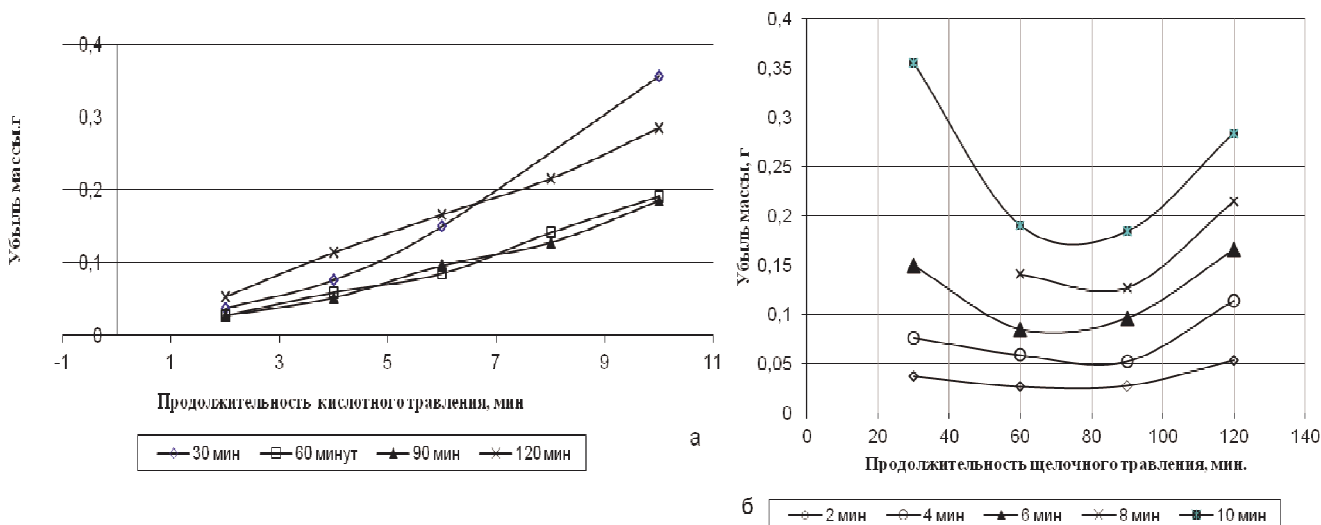


Рис. 1. Зависимость убыли массы образцов от продолжительности обработки: а – от продолжительности кислотного травления для различных по продолжительности случаев щелочного рыхления; б – от продолжительности щелочного рыхления для различных по продолжительности случаев кислотного травления

Зная убыль массы образца, его площадь и плотность сплава, можно определить расчетную глубину травления образца  $\Delta h$ :

$$\Delta h = \Delta m / S \rho, \quad (2)$$

где  $S$  – площадь образца,  $m^2$ ;  $\rho$  – плотность,  $g/cm^3$ .

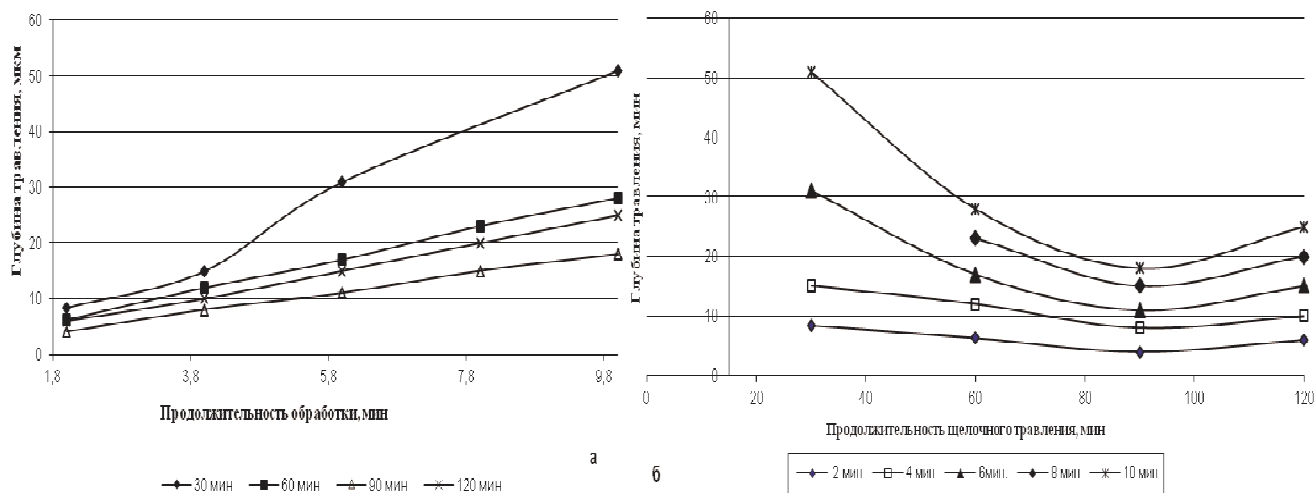
Зная глубину травления, можно рассчитать скорость травления по глубине (глубинный показатель  $K_h$ ):

$$K_h = \Delta h / t \text{ (мкм/мин)}. \quad (3)$$

Для сравнения определяли глубину травления  $\Delta h_1$ , полученную также на основании результатов прямых измерений толщины образцов до и после травления с использованием ультразвукового толщиномера:

$$\Delta h_1 = \Delta H / 2, \quad (4)$$

где  $\Delta H$  – убыль толщины,  $мкм$ .



**Рис. 2.** Зависимость глубины травления от продолжительности обработки: а – от продолжительности кислотного травления для различных по продолжительности случаев щелочного рыхления; б – от продолжительности щелочного рыхления для различных по продолжительности случаев кислотного травления

По мере увеличения продолжительности кислотного травления монотонно увеличиваются и убыль массы и глубина травления (рис. 1а, 2а). На кривых зависимостей этих показателей от времени щелочного травления наблюдается минимум при продолжительности травления 1,5 часа (рис. 1б, 2б). Наибольшая интенсивность травления наблюдалась после предварительного щелочного рыхления в течение 0,5 часа.

После травления поверхность образцов, изготовленных из листов в состоянии поставки, была однородной, светлой, матовой. На поверхности образцов, подвергнутых высокотемпературному нагреву и деформи-

рованию в режиме сверхпластичности, наблюдались радужные пятна. Это свидетельствует о том, что удаление оксидов в полной мере не произошло. Известно, что, в зависимости от химического состава окалина, ее цвет будет меняться. Чем при более высоких температурах сформировались окисленные слои, тем сложнее удалить окалину.

При сравнении результатов травления образцов в состоянии поставки и прошедших высокотемпературный нагрев (таблицы 1, 2) следует, что интенсивность травления последних примерно на порядок ниже.

Таблица 2

Результаты кислотного травления предварительно нагретых образцов (щелочное рыхление в течение 2 час.)

Время кислотного травления, мин	Площадь, $мм^2 \cdot 10^{-4}$	Убыль массы, г	Скорость травления, массовый показатель $K_m$ , $г/м^2$ час	Скорость травления, глубинный показатель $K_h$ , $мкм/мин$	Расчетная глубина травления, $\Delta h$ , $мкм$	Убыль толщины, $\Delta H$ , $мкм$	Глубина травления по результатам прямых измерений $\Delta h_1$ , $мкм$
2	9,001	0,0026	86,66	0,325	0,65	0	0
4	12,820	0,0079	91,26	0,325	1,3	0	0
6	10,5335	0,0052	49,37	0,18	1,1	0	0
8	12,6025	0,0152	90,46	0,338	2,7	0	0
10	11,606	0,0195	100,81	0,38	3,8	0	0
12	9,613	0,0217	112,87	0,425	5,1	0	0
14	9,759	0,0259	113,74	0,428	6,0	0	0
16	11,802	0,0280	88,97	0,33	5,3	5	2,5

Это свидетельствует о неэффективности данной схемы травления для удаления окисной пленки, сформировавшейся при высокотемпературном нагреве.

Сравнение результатов, полученных при расчете глубины травления на основании убыли массы образцов, с величинами глубины травления, полученными по результатам прямого измерения, демонстрирует хорошую сходимость для образцов в состоянии поставки (таблица 1). Однако в случае травления образцов после высокотемпературного нагрева не удалось зафиксировать заметного изменения толщины образцов, вероятно, по причине невысокой чувствительности толщиномера (таблица 2).

Требуемая глубина удаленного слоя – 50 мкм – была достигнута при следующем режиме химической обработки: щелочное рыхление – 0,5 часа, кислотное травление – 10 мин.

#### Выводы

1. Результаты испытаний показали, что убыль массы и глубина травления увеличиваются с ростом времени кислотного травления (рис. 1а, 2а).

2. Продолжительность щелочного рыхления в случае обработки образцов в состоянии поставки влияет на убыль массы и глубину травления следующим образом: минимальные значения получены при продолжительности 90 мин. (1,5 часа) (рис. 1б, 2б).

3. Получена высокая сходимость результатов глубины травления расчетной  $\Delta h$  и полученной по результатам прямых измерений толщины образцов  $\Delta h_1$ .

4. Результаты обработки образцов, прошедших предварительный нагрев, показывают неэффективность предложенной схемы, поскольку глубина травления незначительная, поверхность неоднородная.

#### Литература

1. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов: моногр.: 2-изд. М.: Металлургия, 1970, 364 с.

2. Горынин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении: моногр. М.: Машиностроение, 1990. 400 с.

3. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справочник. М.: ВИЛС - МАТИ, 2009. 520 с.

4. Казаков Н.Ф. Диффузионная сварка материалов: моногр. М.: Металлургия. 1976. 312 с.

5. Аубакирова Р.А., Пресняков А.А., Ушков С.С., Байдельдинова А.И. Суперпластичность некоторых титановых сплавов: моногр. Алма-Ата: Наука, 1987. 212 с.

6. Янюшкин А.С., Архипов П.В. Атомно-молекулярные процессы в зоне алмазного круга и обрабатываемого материала // Технология металлов. 2010. № 1. С. 25-33.

7. Янюшкин А.С., Медведева О.И., Янюшкин С.А., Попов В.Ю. Физико-химическое взаимодействие инструментального и обрабатываемого материалов при комбинированном электрохимическом шлифовании // Труды Братского государственного университета. Сер. Естественные и инженерные науки – развитию регионов Сибири. 2012. С. 183 – 190.

8. Янюшкин А.С., Попов В.Ю., Баранов А.Н. Совершенствование технологических процессов машиностроительных производств: моногр. Братск: БрГУ, 2006. 302 с.

#### References

1. Mal'tsev M.V. Metallography of non-ferrous metals and alloys. M.: Metallurgiya, 1970. 364 s.

2. Gorynin I.V., Chechulin B.B. Titanium in mechanical engineering. M.: Mashinostroeniye, 1990. 400 s.

3. Il'in A.A., Kolachev B.A., Pol'kin I.S. Titanium-base alloys. Composition, structure, properties. Hand-book. M.: VILS - MATI, 2009. 520 s.

4. Kazakov N.F. Diffusion welding of materials: monogr. M.: Metallurgiya. 1976. 312 s.

5. Aubakirova R.A., Presnyakov A.A., Ushkov S.S., Baydel'dinova A.I. Superplasticity of certain titanium-base alloys. Alma-Ata: Nauka, 1987. 212 s.

6. Yanyushkin A.S., Arkhipov P. V. Atomic and molecular processes in the area of the diamond wheel and worked stock // Tekhnologiya metallov, 2010. № 1. S. 25-33.

7. Yanyushkin A.S., Medvedev O. I., Yanyushkin S.A., Popov V. Yu. Physico-chemical interaction of tooling and worked materials under the combined electrochemical grinding // Trudy Bratskogo gosudarstvennogo universiteta: Ser. Estestvennye i inzhenernye nauki – razvitiyu regionov Sibiri. 2012. S. 183-190.

8. Yanyushkin A.S., Popov V.Yu., Baranov A.N. Improvement of the technological process of machinery production: monogr. Bratsk: BRGU, 2006. 302 s.