

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-I-63-75>

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЖАРОПРОЧНОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT41

© Олег Салаватович Кашапов*, Лилия Павловна Решетило, Сергей Александрович Наприенко, Павел Николаевич Медведев

НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ (ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов НИЦ «Курчатовский институт»), Россия, 105005, Москва, улица Радио, д. 17; *e-mail: olegkashapov@yandex.ru

Статья поступила 23 мая 2022 г. Поступила после доработки 22 июля 2022 г. Принята к публикации 29 сентября 2022 г.

Статья посвящена исследованию влияния окисления поверхности образцов из жаропрочного титанового сплава VT41 при кратковременных выдержках в диапазоне температур от 300 до 900 °С в печи с воздушной атмосферой, а также окисления образцов после вакуумного отжига на их механические свойства. Объектом исследования являлись прутки диаметром 23 мм и листы толщиной 1,0 мм в отожженном состоянии. Механические свойства при комнатной температуре определяли посредством испытаний на растяжение стандартных образцов с рабочей частью шириной 5 мм и испытаний на изгиб. Исследования поверхности образцов и изломов проводили методом растровой электронной микроскопии. Экспериментальные данные позволили сопоставить изменение цветов побежалости с характеристиками пластичности, а также с величиной охрупченного альфирированного слоя. Установлено, что существенное изменение характеристик пластичности образцов при испытаниях на растяжение происходит после нагрева до температур более 500 °С (голубой цвет с металлическим блеском). Появление выраженных цветов побежалости приводит к увеличению дисперсии значений кратковременной прочности и угла изгиба. Угол изгиба листовых образцов существенно снижается с повышением температуры воздействия до 800 °С. Точное определение толщины газонасыщенного (альфирированного) слоя при относительно небольших температурах воздействия методами металлографии и фрактографии существенно затруднено, поэтому с практической точки зрения о глубине альфирированного слоя можно судить по цветам побежалости. Появление цветов побежалости светло-желтого оттенка с металлическим блеском не приводит к существенным изменениям механических свойств.

Ключевые слова: жаропрочные титановые сплавы; альфирированный слой; газонасыщенный слой; окисление; оксидная пленка; рутил; механические свойства.

EFFECT OF OXIDATION ON MECHANICAL PROPERTIES AND SURFACE CONDITION OF HEAT-RESISTANCE TITANIUM ALLOY VT41

© Oleg S. Kashapov*, Liliya P. Reshetilo, Sergey A. Naprienko, Pavel N. Medvedev

National Research Center “Kurchatov institute” — VIAM, 17, Radio ul., Moscow, 105005, Russia; *e-mail: olegkashapov@yandex.ru

Received May 23, 2022. Revised July 22, 2022. Accepted September 29, 2022.

The present article dedicated to influence of oxygen affected zone of VT41 heat-resistant titanium alloy's samples. The samples were made of Ø23 mm rods and 1 mm thick sheets and processed by short term heat treatment at 300 – 900°C in atmosphere furnace. Mechanical properties of samples were measured at room temperature by straining (rods) and bending (sheets) Surface of fractured samples were studied by means of TEM. The results of the present work gave an opportunity to match the temper colors of the samples with the temperature of heat-treatment, mechanical properties and the depth of fragile oxygen affected zone. The dependencies of relative strain and reduction area versus heat-treatment temperatures were determined. It was defined that a critical changing of plasticity's characteristics appears at heat-treatment temperature above 500°C. The appearance of bright temper colors leads to enlarging of dispersion of ultimate stress and critical bending angle. When temperature of annealing goes up to 800°C the bending angle of sheet-samples decrease significantly at room temperature. As accurate measuring of the depth of oxygen affected zone and thickness of TiO₂ layer by means of optical metallography and fractography at low temperatures is seriously complicated than one could qualify a depth of oxygen affected

zone on the spot by determining an annealing colors. The appearance of bright yellow annealing colors with metal shining didn't bring any critical changes of mechanical properties.

Keywords: heat resistant titanium alloys; oxidation; oxygen affected zone; gas-saturated layer; oxygen layer; rutile; mechanical properties.

Введение

На поверхностях механически обработанных деталей из титановых сплавов возникает тонкая оксидная пленка, состоящая из оксида титана TiO_2 в различных кристаллографических модификациях (рутил, анатаз, брукит) [1]. Модификация оксидной пленки определяется конкретными условиями ее образования. Толщина пленки, образованной на воздухе при комнатной температуре, составляет 2–6 нм. Оксидный слой химически связан с основным металлом и состоит из сплошного слоя, прилегающего к металлу, и несплошного внешнего слоя. Внешний слой имеет структуру рутила, подслоя, находящийся в аморфном состоянии, в результате воздействия температуры приобретает структуру анатаза. При нагреве стехиометрический состав и толщина пленок изменяются, в результате чего цвет поверхности меняется, переходя от серого, имеющего металлический блеск, к светло-желтому и золотистому (при температурах воздействия до 300 °C). При достижении некоторой критической толщины оксидной пленки происходит изменение механических свойств образцов — снижаются характеристики пластичности, ударной вязкости и угол изгиба α листовых образцов. Увеличение толщины пленки происходит с возрастанием температуры и времени выдержки, под пленкой образуется переходный диффузионный слой, представляющий собой твердый раствор кислорода в α -титане, который принято называть «альфированным слоем» [2]. Надежность работы деталей из титановых сплавов, длительно работающих при повышенных температурах (свыше 350 °C), с оксидным и (или) альфированным слоями, как правило, оценивают по механическим свойствам образцов после длительной изотермической выдержки (от 100 до 1000 ч) при рабочих температурах [3]. В результате выдержек при температурах более 700 °C на поверхности жаропрочных титановых сплавов, кроме оксида титана, образуется соединение Ti_3AlN [4]. Часто в качестве критерия жаростойкости принимают увеличение массы образцов (привес) после выдержек при повышенных температурах [5, 6], выражаемое отношением приращения массы к площади и измеряемое в mg/cm^2 (гравиметрический метод). Полученные таким образом данные характеризуют объем поглощенного газа, но не описывают влияние поверхностного слоя на механические и технологические свойства матери-

ла. Оксидная пленка и альфированный слой или хрупкое защитное покрытие, диффузионно связанное с основой, оказывают значительное влияние на характеристики пластичности и угол изгиба образцов при толщинах от ~10 мкм [7, 8]. Наличие на деталях и сборочных единицах, воспринимающих изгибающие нагрузки, альфированного слоя большей толщины может приводить к образованию трещин. В практике имеются случаи, когда поверхностные трещины в жаропрочных титановых сплавах образуются в процессе вакуумного отжига или сразу после его окончания. Такие случаи происходят при производстве тонкостенных сварных корпусов из жаропрочных титановых сплавов, когда в сборочной единице вследствие поворота (пластической деформации) возникают напряжения свыше 715 МПа [9]. Альфированный слой — следствие многооперационных промежуточных вакуумных отжигов, а также недостаточной местной защиты поверхностей сборочных единиц, примыкающих к зоне термического влияния при аргонодуговой сварке.

Окисление, рассматриваемое как приращение толщины альфированного слоя в промышленных малолегированных двухфазных и псевдо- α -сплавах при нагреве на воздухе, а также при «низком» и «среднем» вакууме при температурах нагрева до 650 °C, подчиняется параболическому закону [10, 11], при температурах 700 и 750 °C на воздухе — параболическо-кубическому закону, при больших температурах — кубическому [12, 13]. В то же время привес по массе в широком интервале температур подчиняется параболическому закону. Для зарубежных титановых сплавов Ti6-4 и Ti6242S определены закономерности изменения толщины альфированного слоя в зависимости от температуры и времени выдержки при окислении на воздухе [14]. Наибольшую сложность в исследовании процесса окисления титановых сплавов представляет точное определение локального содержания кислорода на поверхности или непосредственно в материале из-за большой растворимости газов в твердом α -растворе и наличия градиента концентраций, формируемого по диффузионному механизму. Исходя из опубликованных в нашей стране результатов исследований, единственным из доступных методов, обеспечивающих высокую точность в локальном определении кислорода, является метод ядерных реакций (Институт физики

металлов, г. Екатеринбург) [15]. Из-за технической сложности точного определения локального содержания кислорода чаще всего определяют толщину альфированного слоя — по изменению твердости (микротвердости). По содержанию стабильной β -фазы в отожженном состоянии (3–4 %) наиболее близким к рассматриваемому жаропрочному титановому сплаву марки VT41 является зарубежный сплав Ti6242S [16, 17]. При этом сплав VT41 более жаропрочный и жаростойкий благодаря большему содержанию кремния и добавке ниобия [18]. Другим близким аналогом, видимо, более жаростойким из-за меньшего содержания стабильной β -фазы, является жаропрочный псевдо- α -сплав Ti834 [19]. Для малых времен изотермической экспозиции различиями в химическом составе сплавов Ti6242S, Ti834 и VT41 можно пренебречь и использовать имеющиеся для жаропрочных титановых сплавов типа Ti6242S и Ti834 с относительно небольшим количеством β -фазы зависимости для расчета величины альфированного слоя на сплаве VT41. Оценка работоспособности тонкостенной детали после окисления на воздухе приведена в работе [20] для псевдо- α -сплава VT20. Показано, что критическая величина альфированного слоя для тонкостенных изделий составляет около 25 мкм. Наличие альфированного слоя любой толщины снижает уровень выносливости материала. Вместе с этим для повышения работоспособности титановых деталей, работающих в условиях контактных нагрузок, применяют операции оксидирования [21–23], азотирования и другие химико-термические и электрохимические процессы [24–27], направленные на получение оксидных пленок на поверхности деталей. Одним из вариантов снижения отрицательного влияния альфированного слоя и упрочнения поверхности является диффузионное растворение оксидной пленки и альфированного слоя в приповерхностном слое материала путем вакуумного отжига [28, 29] при температурах начала рекристаллизации. Однако для жаропрочных титановых сплавов такой подход требует дополнительного изучения, так как нагрев при указанных температурах влечет снижение уровня механических свойств основного материала.

Повышение рабочих температур корпусных деталей требует применения наиболее жаропрочных титановых сплавов типа VT18У, VT41, являющихся менее технологичными в сборочно-сварочном производстве по сравнению с традиционными сплавами серии OT4, VT5 и VT20.

Цель работы — исследование влияния кратковременных выдержек при температурах от 350 до 900 °С на механические свойства образцов из жаропрочного титанового сплава VT41. Прове-

ден фрактографический анализ поверхности излома после испытаний на изгиб и растяжение.

Полученные при проведении исследований результаты — неотъемлемая часть работ, выполняемых в интересах Минпромторга РФ в рамках государственного контракта.

Материалы и методы исследования

Исследовали опытные полуфабрикаты из сплава марки VT41 — прутки диаметром 23 мм после двойного отжига и листы толщиной 1,0 мм после одноступенчатого отжига, изготовленные из слитка одной плавки. Химический состав сплава, выраженный в структурных эквивалентах по содержанию алюминия и молибдена [30], а также содержание в нем алюминия и кремния приведены в табл. 1. Испытания на растяжение проводили при комнатной температуре согласно ГОСТ 1497, на изгиб — по ГОСТ 14019. Структурные и металлофизические характеристики определяли методами оптической и растровой электронной микроскопии. Рентгеноструктурный фазовый анализ поверхности образцов проводили на рентгеновском дифрактометре в монокроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении в геометрии Брегга – Брентано. Дифрактограммы регистрировали на рентгеновском дифрактометре в монокроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении в геометрии Брегга – Брентано. Дифрактограммы расшифровывали с помощью специализированной программы HighScore и структурной базы данных PDF-2. Рентгеновскую съемку проводили в диапазоне углов $2\theta = 30 - 145^\circ$.

Готовые образцы окисляли в лабораторной печи электросопротивления с воздушной атмосферой, обеспечивающей точность поддержания температуры в рабочей зоне $\pm 5^\circ\text{C}$. Перед окислением поверхность всех образцов обезжиривали ацетоном.

Микроструктура материала прутков и листов в исходном отожженном состоянии приведена на рис. 1, механические свойства — в табл. 2.

Микроструктура прутков (см. рис. 1, а, б) — глобулярно-пластинчатая, соответствует 2-му типу шкалы микроструктур прутков из титановых сплавов 9-типной шкалы (ГОСТ 26492, При-

Таблица 1. Химический состав сплава VT41 в структурных эквивалентах по содержанию алюминия и молибдена и в нем элементов в % масс.

Table 1. The chemical composition of the VT41 alloy (in structural equivalents for the content of aluminum and molybdenum), the content of aluminum and silicon %wt.

Уровень легирования		Содержание элемента, % масс.		
[Al] _{eq} , %	[Mo] _{eq} , %	Al	Si	O
8,05	2,11	5,83	0,28	0,08

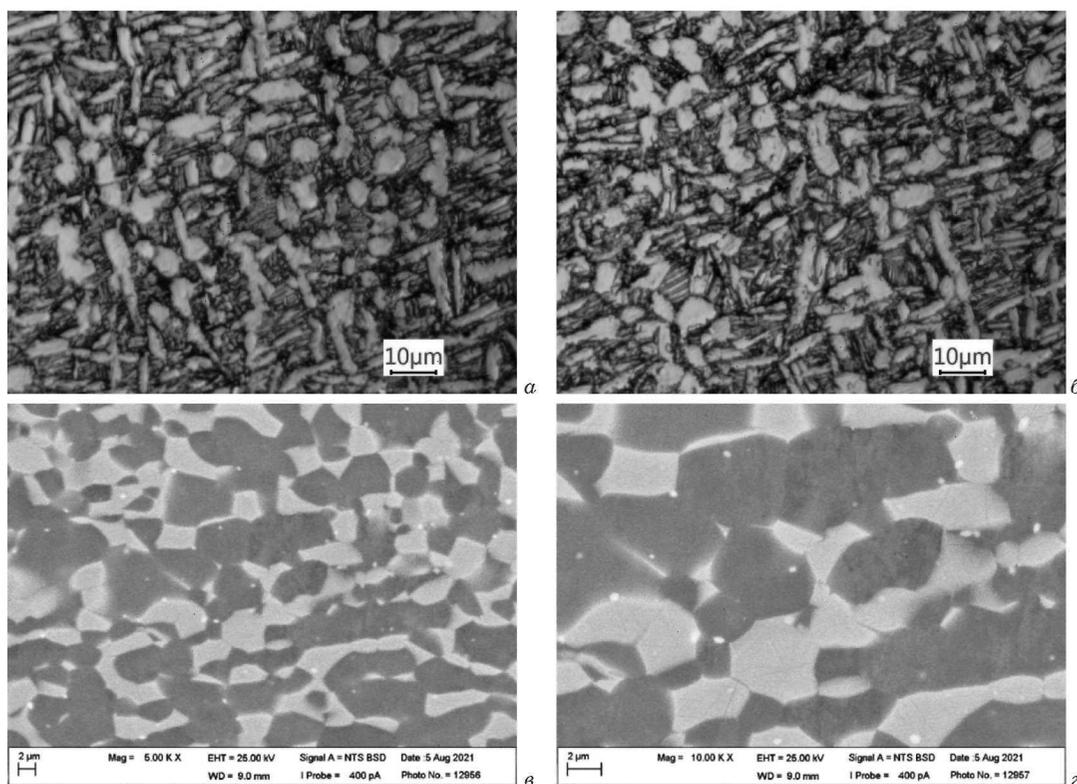


Рис. 1. Микроструктура сплава VT41: *a* — пруток, поперечное сечение, 1/2 радиуса; *b* — пруток, поперечное сечение, центр; *c*, *d* — лист толщиной 1,0 мм

Fig. 1. Microstructure of VT41 alloy: *a* — rod, cross section, 1/2 radius; *b* — bar, cross section, center; *c*, *d* — sheet 1.0 mm thick

ложение 3). Микроструктура листов — глобулярная, с небольшой объемной долей вторичной α -фазы, относится к 1-му типу той же шкалы. В структуре листов наблюдаются частицы силицидов титана — дисперсные светлые частицы размером менее 1 мкм (см. рис. 1, *c*, *d*).

Механические свойства образцов после кратковременного отжига в течение 0,5 ч на воздухе в интервале температур от 350 до 900 °C приведены в табл. 3.

Внешний вид изломов образцов после испытаний на изгиб показан на рис. 2. Здесь синими стрелками отмечена поверхность образца, красными — хрупкий тонкий слой на поверхности образца, представляющий собой оксиды титана. Пунктирной линией показана ориентировочная граница между охрупченным слоем вблизи поверхности (газонасыщенный слой) с фасеточным

строением и пластичным основным металлом с мелкоячеистым рельефом.

Для получения более однородного и «глубокого» альфированного слоя часть образцов отожгли в воздушной атмосфере в течение 4 ч при температуре 650 °C. Далее в целях растворения альфированного слоя в основном материале провели отжиг в вакууме $2,3 \cdot 10^{-4}$ при температуре 750 °C в течение 2 ч. Чтобы оценить влияние отжига при 750 °C на основной материал, в садку вакуумной печи поместили также образцы без альфированного слоя (с поверхностью после механической обработки). Результаты испытаний образцов на растяжение приведены в табл. 4.

Внешний вид образцов, изготовленных из прутков, после окисления в воздушной атмосфере представлен на рис. 3.

Таблица 2. Механические свойства материала прутков и листов в исходном отожженном состоянии (средние значения)
Table 2. Mechanical properties of the material of rods and sheets in the initial annealed state (average)

Полуфабрикат (состояние)	Механические свойства			
	σ_B^{20} , МПа	δ , %	ψ , %	α , град
Лист \neq 1,0 мм (одноступенчатый отжиг)	1032	19,1	—	49
Пруток \varnothing 23 мм (двойной отжиг)	1087	15,0	30,6	—

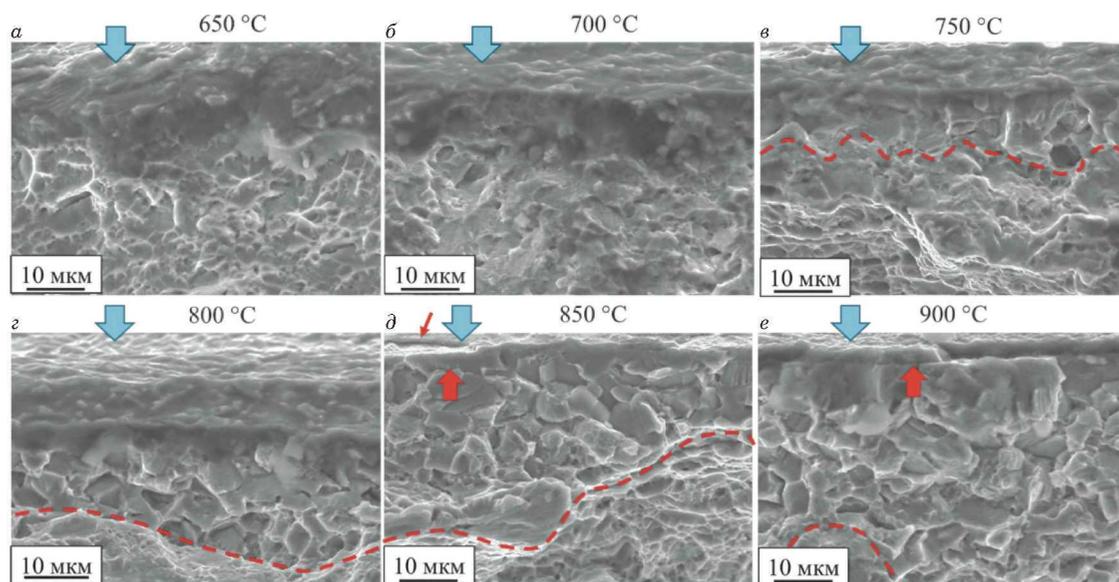


Рис. 2. Изломы образцов из листа толщиной 1 мм после испытания на изгиб

Fig. 2. Fracture of samples from a sheet 1 mm thick after bending test

Образцы после окисления при 650 °С в течение 4 ч с последующим вакуумным отжигом при 750 °С в течение 2 ч показаны на рис. 4.

Результаты фрактографического исследования изломов образцов представлены на рис. 5. Хрупкие фасетки вблизи поверхности соответствуют альфированному слою. При температурах окисления выше 500 °С на шейке образцов наблюдается множественное растрескивание поверхности.

Таблица 3. Механические свойства образцов из прутка и листа из сплава VT41 после окисления (средние значения)

Table 3. Mechanical properties of samples made of VT41 alloy rod and sheet after oxidation (average)

Температура отжига, °С	Пруток, выдержка 0,5 ч			Лист, выдержка 0,5 ч
	$\sigma_{\text{в}}^{20}$, МПа	δ , %	ψ , %	α , град
300	1040	12,1	29,0	—
350	1057	15,6	32,9	—
400	1130	11,0	23,7	—
450	1067	17,2	31,7	—
500	1060	15,3	36,0	—
550	1100	17,2	35,7	—
600	1093	12,5	24,5	—
650	1113	6,1	16,5	41
700	1083	7,7	13,7	41
750	1063	5,0	10,5	37
800	1077	7,4	8,6	32
850	—	—	—	32
900	1047	3,3	6,0	23

На рис. 5 синими стрелками отмечена поверхность образца, красными — микротрещины.

Дифрактограммы, полученные при съемке поверхности листов после окисления на воздухе в течение 0,5 ч, приведены на рис. 6.

В табл. 5 и 6 представлены результаты обработки дифрактограмм для α и β фаз — рассчитаны параметры решетки (a , c и c/a), объем (V) элементарной ячейки решетки, область когерентного рассеяния (ОКР) D и микродеформации решеток ϵ .

Обсуждение результатов

В результате отжига на воздухе на поверхности образцов образуется оксидная пленка. Поверхность приобретает различные оттенки — цвета побежалости, которые представляют собой результат интерференции света в тонких пленках оксида. Как правило, цвета побежалости, помимо режима окисления, определяются состоянием поверхности и жаростойкостью материала. В

Таблица 4. Механические свойства образцов после отжига в воздушной печи при 650 °С в течение 4 ч и в вакуумной печи при 750 °С в течение 2 ч (средние значения)

Table 4. Mechanical properties of samples after annealing in an air furnace at 650 °С for 4 h and in a vacuum furnace at 750 °С for 2 h (average)

Условия окисления на воздухе	Условия обработки в вакуумной печи	$\sigma_{\text{в}}^{20}$, МПа	δ , %	ψ , %
650 °С, 4 ч	—	1130	5,0	7,7
650 °С, 4 ч	750 °С, 2 ч	1072	7,3	11,4
—	750 °С, 2 ч	1024	10,9	20,4



Рис. 3. Вид образцов на растяжение после окисления в воздушной атмосфере в течение 4 ч

Fig. 3. Appearance of tensile samples after oxidation in air for 4 h

работе использованы листы после шлифования и травления, а также цилиндрические образцы на растяжение после шлифования. Съемка поверхности рентгеновским методом для малых углов 2θ (до 40°) предполагает глубину «съемки» под поверхностью на глубине 2 – 4 мкм. На больших



Рис. 4. Вид образцов после окисления на воздухе при 650 °C в течение 4 ч с последующим вакуумным отжигом при 750 °C в течение 2 ч

Fig. 4. Appearance of samples after oxidation in air at 650 °C for 4 h followed by vacuum annealing at 750 °C for 2 h

углах (свыше 100°) глубина съемки увеличивается до 16 – 20 мкм. Анализ рентгенограмм показал наличие оксидной пленки в образцах, окисленных при температурах $\geq 650^\circ\text{C}$. Интересно, что расчетное значение глубины альфированного слоя для сплава Ti6242 составляет чуть более 4,1 мкм. Для оценки данных обстоятельств построены зависимости механических свойств материала от температуры окисления (рис. 7 и 8).

Окисление сплава ВТ41 на воздухе приводит к некоторому снижению уровня кратковремен-

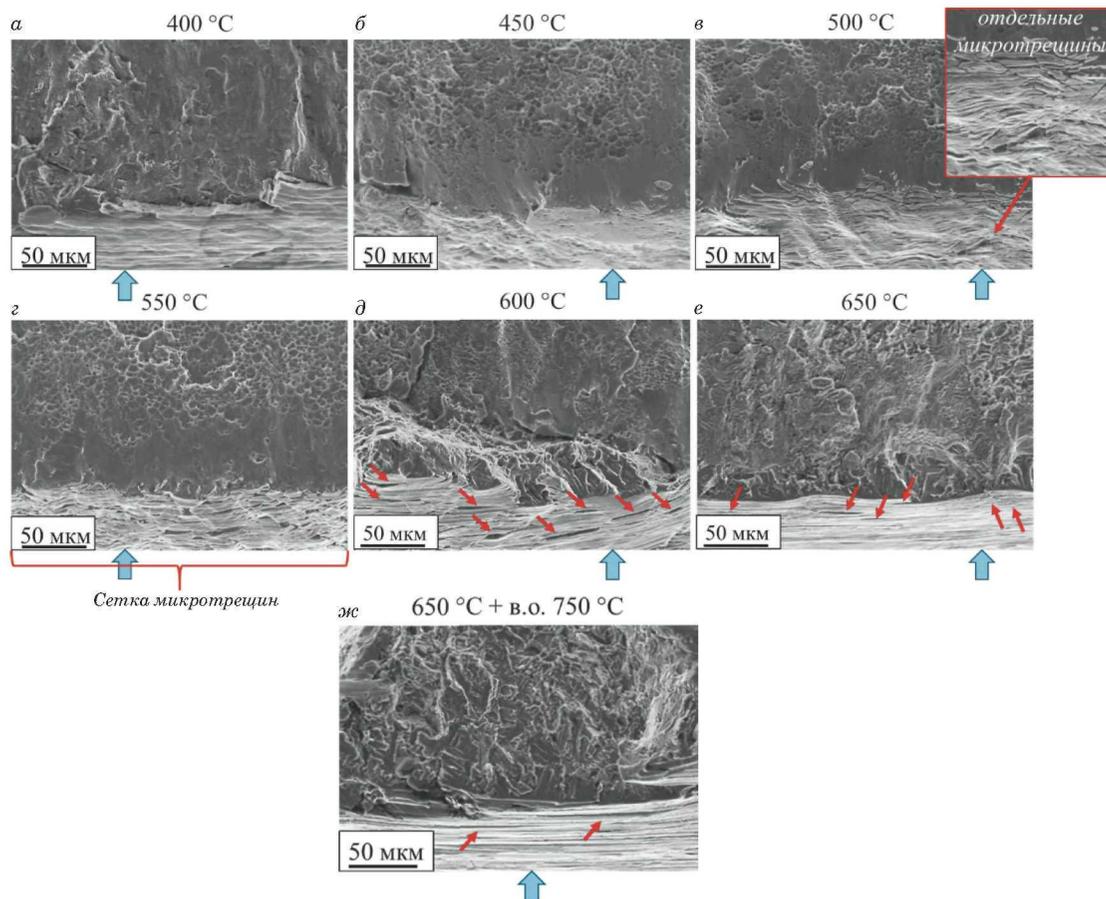


Рис. 5. Изломы образцов после окисления на воздухе и испытаний на растяжение

Fig. 5. Fracture of samples after oxidation in air and after tensile tests

ной прочности образцов при испытании на растяжение при комнатной температуре. С повышением температуры окисления от 500 °С возрастает дисперсия значений, при этом минимальный уровень прочности остается практически неизменным вплоть до температуры отжига 900 °С (см. рис. 7). По мере увеличения температуры окисления характеристики пластичности снижаются, причем относительное сужение — более резко. При этом окисление при температуре 400 °С приводит к большему снижению пластичности материала, чем окисление при температурах 350, 450 и 550 °С. Фрактографическое исследование изломов не дает какого-либо объяснения данному факту. Образование микротрещин в поверхности «шейки» образцов на растяжение начинается от температуры окисления 550 °С (см. рис. 5, з), отдельные микротрещины образуются при 500 °С (см. рис. 5, в). С точки зрения сохранения удовлетворительных характеристик пластичности предельной является температура окисления 600 °С, когда образуется множество микротрещин на поверхности, в зоне интенсивной пластической деформации (см. рис. 5, з, д). При температуре окисления от 650 °С разрушение образцов происходит от первичных трещин

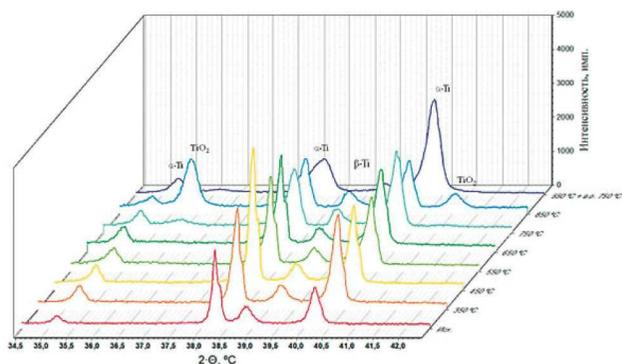


Рис. 6. Диффрактограммы поверхности листов после окисления на воздухе в течение 0,5 ч

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the sheet surface after oxidation in air for 0.5 h

без образования сетки микротрещин вблизи поверхности излома (см. рис. 5, е). Аналогичный характер разрушения наблюдается после окисления при 650 °С и последующего вакуумного отжига (см. рис. 5, ж).

Фрактографическое исследование изломов образцов после испытаний на изгиб (см. рис. 2) позволило выявить хрупкий слой после окисле-

Таблица 5. Параметры решетки α-фазы в зависимости от температуры отжига

Table 5. Lattice parameters of the α-phase depending on the annealing temperature

Состояние, температура окисления, °С	Параметры элементарной ячейки для α-фазы					
	a , Å	c , Å	V , Å ³	c/a	D , Å	ε , %
Без Т/О	2,93419	4,68485	34,93034	1,596642	721	0,096
350	2,93164	4,684701	34,86854	1,59798	433	0,058
450	2,932006	4,684924	34,87891	1,597856	477	0,058
550	2,931729	4,684758	34,87108	1,597951	371	0,031
650	2,932425	4,684391	34,88491	1,597446	262	0,036
750	2,931047	4,686141	34,86515	1,598794	255	0,164
850	2,930327	4,690181	34,87807	1,600566	231	0,175
550 + в.о. 750	2,92822	4,70879	34,96611	1,608072	359	0,252

Таблица 6. Параметры решетки β-фазы в зависимости от температуры отжига

Table 6. Lattice parameters of the β-phase depending on the annealing temperature

Состояние, температура окисления, °С	Параметры элементарной ячейки для β-фазы			
	a , Å	V , Å ³	D , Å	ε , %
Без Т/О	3,26542	34,81907	—	0,219
350	3,245692	34,1918	457	0,198
450	3,246129	34,20561	267	0,227
550	3,247067	34,23527	376	0,255
650	3,253683	34,44496	386	0,206
750	3,256609	34,53797	260	—
850	3,258462	34,59696	586	0,334
550 + в.о. 750	3,23561	33,87416	376	0,32

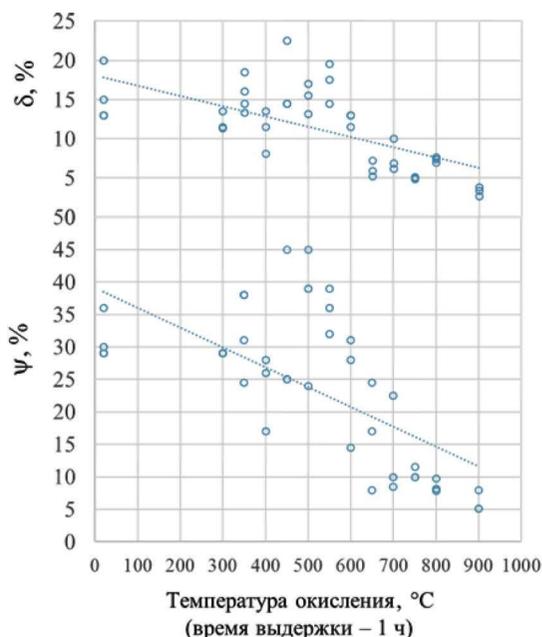
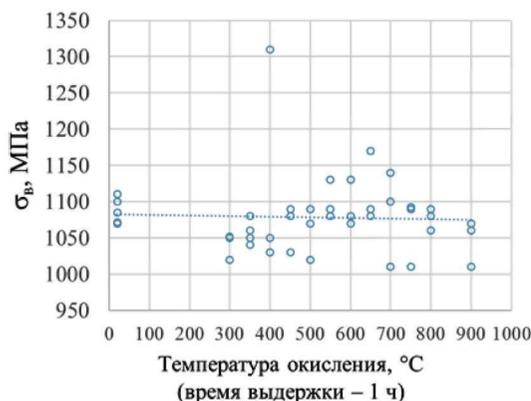


Рис. 7. Изменение механических свойств образцов из прутков сплава ВТ41 в исходном состоянии и после окисления в течение 1 ч в интервале температур от 300 до 900 °С

Fig. 7. Mechanical properties of samples from bars of VT41 alloy in the initial state and after oxidation for t in the temperature range from 300 to 900 °С

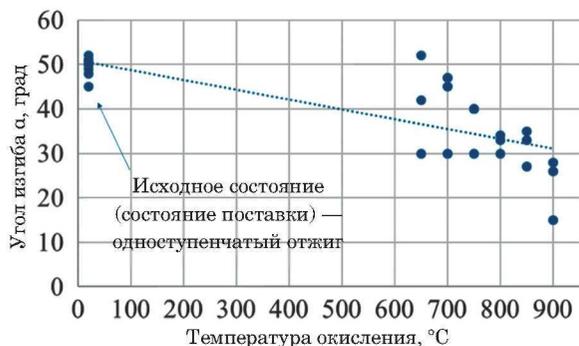


Рис. 8. Изменение угла изгиба листов из сплава ВТ41 в исходном состоянии и после окисления в течение 0,5 ч в интервале температур от 650 до 900 °С

Fig. 8. Bending angle of sheets ~1.0 mm from VT41 alloy in the initial state and after oxidation for 0.5 h in the temperature range from 650 to 900 °С

ния. При 650 °С толщина хрупкого слоя составляет около 3 – 5 мкм, при 750 °С — около 5 – 9 мкм, при 850 °С — около 25 мкм. Теоретическая толщина альфированного слоя после окисления при 650 °С в течение 0,5 – 4 ч, рассчитанная по соотношениям, приведенным в [14], изменяется в пределах от 3 до 8 мкм, что с достаточной точностью совпадает с толщиной охрупченного слоя, оцененной по результатам фрактографических исследований образца, окисленного при 650 °С в течение 0,5 ч.

Рельеф поверхности разрушения хрупкого слоя после окисления при температуре 800 °С и выше (см. рис. 2, $z - e$) имеет сходство с элементами микроструктуры — частицами альфа-фазы (см. рис. 1, $в$): фасетки квазискола по форме приближены к частицам первичной (глобулярной) α -фазы. Начиная с температуры окисления 850 °С, у поверхности просматривается выраженная область скола, вероятно, представляющая преимущественно оксидный слой (см. рис. 2, d, e), на поверхности образцов вблизи излома встречаются микротрещины (см. рис. 2, d). Отметим, что в образцах, окисленных при температурах до 750 °С (см. рис. 2, $a - в$), приповерхностный слой подвержен деформации изгибом. При 800 °С в этой зоне происходит хрупкий скол, обусловленный, скорее всего, увеличением толщины оксидного и альфированного слоев, что объясняет снижение минимальных значений угла изгиба при температурах окисления более 800 °С (см. рис. 8).

Как отмечено в работе [28], для сплава ВТ41 возможно небольшое повышение характеристик пластичности образцов с альфированным слоем путем вакуумного отжига. В нашем случае фазовые превращения, проходящие в материале, оказывают существенное воздействие на характеристики пластичности при растяжении. Вакуумный отжиг при 750 °С приводит к снижению механических свойств и увеличивает их дисперсию. Образцы после окисления обладают несколько

большим уровнем прочности. Характеристики пластичности образцов после окисления при 650 °С в течение 4 ч и вакуумного отжига при 750 °С «восстанавливаются» до уровня данных показателей образцов, окисленных при 650 °С в течение 1 ч (рис. 9).

Результаты рентгенографического исследования поверхности листов после окисления и вакуумного отжига показали (рис. 10), что насыщение поверхностного слоя кислородом приводит к резкому изменению объема элементарной ячейки (ЭЯ) α-фазы и при последующем вакуумном отжиге при 750 °С ее объем стремится к типичному для титановых сплавов — за счет диффузии кислорода в глубь образца и, как следствие, резкого снижения его концентрации на поверхности. Это обстоятельство подтверждается также снижением микродеформаций решетки и увеличением условного размера ОКР.

Согласно рентгенограммам (см. рис. 5) формирование глубокой устойчивой оксидной пленки на поверхности листов начинается примерно с 750 °С. Однако насыщение поверхности кислородом и, как следствие, рост оксидной пленки, не различимой методами рентгеноструктурного анализа, начинается уже с 350 °С, о чем свидетельствует резкое изменение объема ЭЯ α- и β-фаз (см. рис. 10).

Факторы, влияющие на периоды элементарной ячейки фаз титана, связаны диффузионными и деформационными процессами. К деформа-

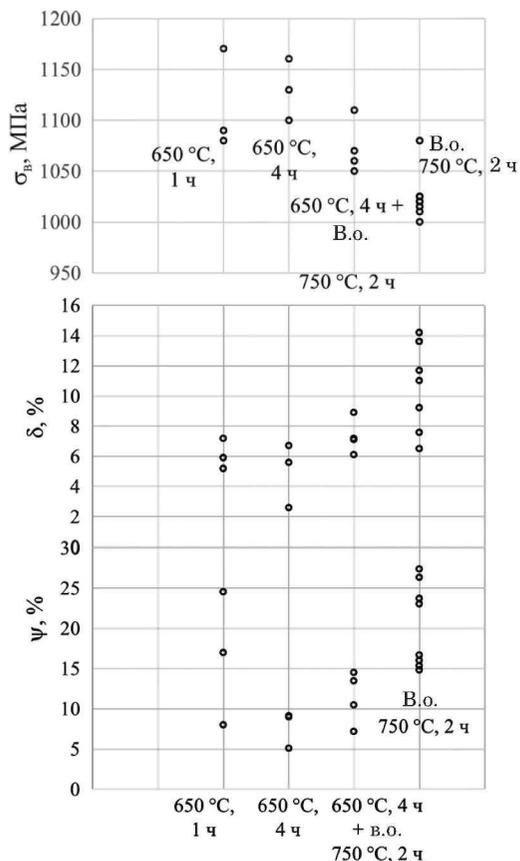


Рис. 9. Механические свойства образцов после окисления при 650 °С и вакуумного отжига при 750 °С

Fig. 9. Mechanical properties of samples oxidized at 650°C and vacuum annealing at 750°C

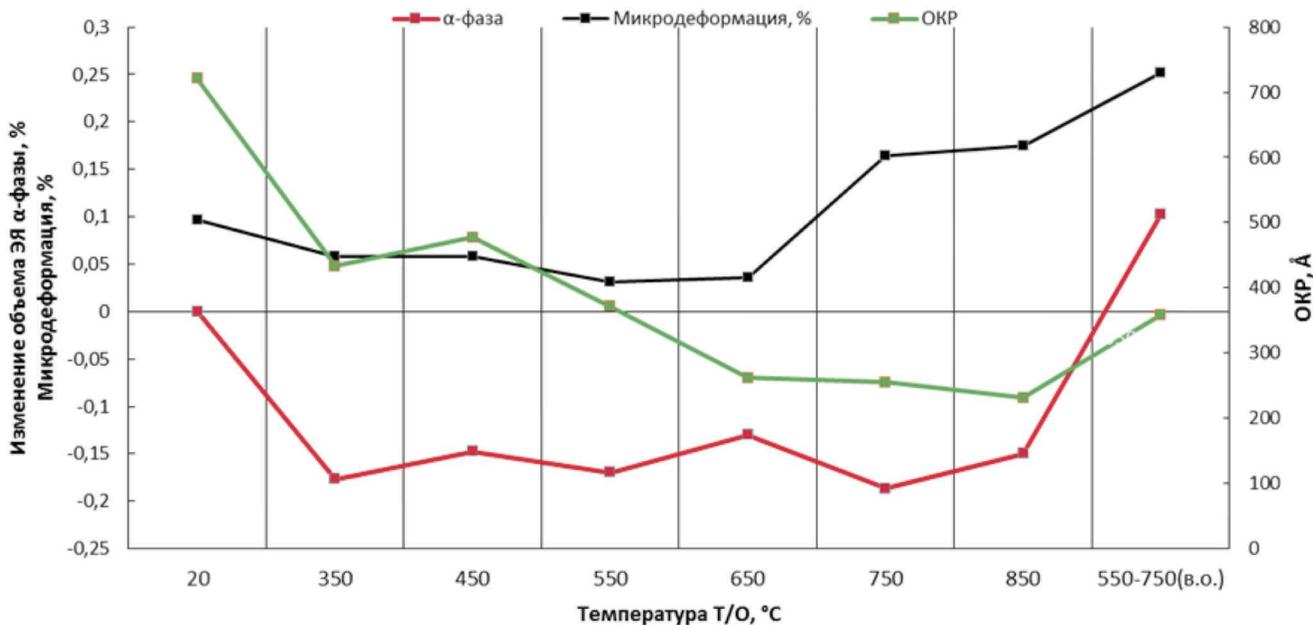


Рис. 10. Характер изменения объема ЭЯ α-фазы, микродеформации и ОКР в результате отжига на воздухе и в вакууме (в.о.)

Fig. 10. The nature of the change in the volume of the unit cell of the α-phase, microdeformations and the region of coherent scattering as a result of annealing in air and vacuum

ционными процессам можно отнести накопление дислокаций, которое должно приводить к увеличению объема ячейки, к диффузионным — перераспределение легирующих элементов между α - и β -фазами, а также насыщение атомами газа внешней среды — кислорода, азота и др. Можно также отметить свойство вещества изменяться в размерах под воздействием температуры.

Изменение линейных и объемных размеров элементарной ячейки фаз титана при отжиге на воздухе должно зависеть от всех вышеперечисленных факторов, поэтому контролировать его весьма сложно. Так, дальнейшие исследования будут направлены на разделение этих факторов и оценку вклада каждого из них.

Следует отметить, что история развития теории окисления титановых сплавов берет свое начало с ранних работ Эрлиха в 30–40-х годах XX века, процессы образования альфированного слоя и оксидной пленки были сформулированы уже в 40–50-х годах XX века [31], вся теория окисления в основном базируется на законе диффузии Фика [32]. Однако для современных титановых сплавов не всегда результаты моделирования альфированного слоя и оксидной пленки соответствуют данным прямых измерений, что, с одной стороны, связано с различиями методов измерения, а с другой — с подготовкой образцов, чистотой металла и качеством обработки поверхности. Так, по результатам исследований, проведенным в первой половине XX века [33], было установлено и экспериментально подтверждено, что при окислении титана образуется только рутил TiO_2 , окисление в интервале от 700 до 800 °C не зависит от давления, при температурах от 900 до 1000 °C зависимость скорости окисления от давления носит уже не регулярный характер, при температурах до ~300 °C скорость окисления подчиняется логарифмическому закону, в интервале от 300 до 600 °C начинается активная диффузия кислорода, в результате чего закон скорости окисления меняется на кубический, а от 600 до 850 °C за счет превалирования диффузии кислорода над его абсорбцией на поверхности — становится параболическим. До настоящего времени используют физическую модель, объясняющую процессы окисления титана и его сплавов [34]. Ее реализация приводит к относительно неоднозначным результатам, хотя и коррелирующим с приведенными в данной работе. При диффузии кислорода в глубь образца образуются оксидная пленка и альфированный слой, причем по результатам моделирования [34] их толщины при рассмотренных здесь режимах отжига относительно небольшие — от 0,5 до 1 мкм и от 3 до 83 мкм соответственно.

Если толщину альфированного слоя относительно «толстых» газонасыщенных слоев (свыше

40 мкм) достаточно просто можно определить путем измерения твердости [35], то толщину тонких слоев — по результатам фрактографического исследования изломов образцов после испытаний на растяжение. Для более сложных случаев, когда на поверхность воздействуют несколько факторов [36], результаты металлографических исследований необходимо подтверждать фрактографическими исследованиями изломов.

Вакуумный отжиг при 750 °C в течение 2 ч образца, прошедшего окисление при 650 °C в течение 4 ч, привел к уменьшению толщины альфированного слоя. Характерными признаками снижения концентрации кислорода у поверхности являлись снижение микродеформации и увеличение размера ОКР. К сожалению, рентгеноструктурный анализ β -фазы (см. табл. 6), подвергающейся наиболее интенсивному окислению, не позволяет выделить каких-либо однозначных критериев для оценки состояния поверхностного слоя, что, вероятно, обусловлено высокой интенсивностью диффузионных превращений, проходящих в β -прослойках.

Исследования показали, что статические испытания листов с альфированным слоем на изгиб не дают эффективной и надежной оценки его влияния на охрупчивание поверхности. Одним из направлений исследования влияния альфированного слоя на работоспособность изделий, изготовленных из листов титановых сплавов, вероятно, является проведение динамических испытаний, самый простой из которых — ударный изгиб. Такие испытания применяют, например, при оценке работоспособности тонких профилей из оцинкованной стали 350 [37], где толщина хрупкого цинкового покрытия варьируется от 3,6 до 35,8 мкм, а фрактографическим методом оценивают долю хрупкой составляющей в изломе. К недостаткам метода следует отнести необходимость пакетных испытаний образцов для толщин до 3 мм, что обусловлено обеспечением условий устойчивости. Для оценки характеристик титановых сплавов широко распространены испытания на ударный изгиб образцов с U-образным и V-образным концентраторами, а также образцов с нанесенной усталостной трещиной (КСТ). Аналитический метод, предложенный в [38], позволяет провести количественную оценку работ образования и распространения трещины по результатам испытаний образцов типа KCU или KCV, что открывает перспективы разработки соответствующей методики применительно к титановым сплавам.

Заключение

На поверхности сплава BT41 оксидная пленка в виде цветов побежалости становится разли-

чимой после кратковременной выдержки (0,5 – 1 ч) при температурах 350 °С и более. Цвета побежалости изменяются от светло-золотистого до золотистого и бордового (до температуры 450 °С). Далее при температуре 500 – 600 °С появляются оттенки синего и фиолетового, при 650 – 700 °С — желто-зеленые оттенки. При температуре 700 °С металлический блеск сменяется матовой тональностью. Поскольку оксид TiO₂ рентгеновским методом четко выявляется при температуре окисления 650 °С в течение 0,5 ч, матовая тональность может быть вызвана начальной стадией отслоения оксидной пленки, влиянием альфирированного слоя на отражающую способность поверхности или совокупным воздействием этих факторов.

Фрактографический анализ поверхности изломов и «шейки» окисленных образцов после испытания на растяжение при комнатной температуре может быть использован для выявления альфирированного слоя. Микротрещины в поверхности «шейки» образцов из сплава ВТ41 образуются от температуры окисления 500 °С. Результаты фрактографического анализа коррелируют с ранее опубликованными температурно-временными зависимостями толщины альфирированного слоя, полученными для титановых сплавов Ti6242 и Ti834. С точки зрения сохранения удовлетворительных характеристик пластичности образцов предельной является температура окисления 600 °С. Критическое снижение угла изгиба листовых образцов наблюдается после окисления при 800 °С.

Вакуумный отжиг способствует перераспределению кислорода от поверхностных слоев в глубь материала. Для сплава ВТ41 необходимо подбирать режим вакуумного отжига с учетом фазовых превращений, проходящих в основном материале. Одним из критериев эффективного растворения альфирированного слоя может являться отсутствие микротрещин на поверхности шейки образца на растяжение.

Благодарности

В работе принимали непосредственное участие сотрудники НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ: ведущий инженер Павлова Тамара Васильевна, ведущий инженер Калашников Владимир Сергеевич, техник Чучман Олег Викторович.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горьнин И. В., Чечюлин Б. Б. Титан в машиностроении. — М.: Машиностроение, 1990. — 400 с.
2. Солонина О. П., Глазунов С. Г. Современные жаропрочные титановые сплавы и перспективы их применения в двигателях. — М.: Металлургия, 1974. — 448 с.
3. Geary B., Bolam V. J., Jenkins S. L., Davies D. P. High temperature titanium sheet for helicopter exhaust applications. *Titanium'95: Science and technology*. — UK: The institute of materials, 1996. P. 1638 – 1645. ISBN 1-86125-005-3
4. Sai Srinadh K. V., Singh V. Oxidation behavior of the near α -titanium alloy IMI 834 / *Bull. Mater. Sci.* 2004. Vol. 27. N 4. P. 347 – 354. DOI: 10.1007/BF02704771
5. Почовная Н. А., Яковлев А. Л., Алексеев Е. Б. Влияние гадолиния на жаростойкость сплава ВТ38 / *Технология легких сплавов*. 2012. № 1. С. 39 – 46.
6. Гребенюк О. Н., Зенина М. В. Окисление интерметаллидного сплава на основе TiNbAl при температурах до 800 °С / *Технология легких сплавов*. 2010. № 4. С. 36 – 40.
7. Александров Д. А., Мубоаджян С. А., Гаямов А. М., Горлов Д. С. Исследование жаростойкости и кинетики изменения элементного состава композиции из титанового сплава ВТ41 с жаростойкими покрытиями / *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № S5. С. 61 – 66. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-61-66
8. Гребенюк О. Н., Саленков В. С. Исследование окисления титановых интерметаллидов при рабочих температурах / *Технология легких сплавов*. 2010. № 2. С. 29 – 33.
9. Мамонов А. М., Агаркова Е. О., Гвоздева О. Н., Слезов С. С. Структурно-фазовое состояние и остаточные напряжения в сварном соединении сплава ВТ20, полученном электронно-лучевой сваркой / *Деформация и разрушение материалов*. 2021. № 2. С. 32 – 36. DOI: 10.31044/1814-4632-2021-2-32-36
10. Будков А. Б., Пешков В. В., Селванов В. Ф., Михалевич Н. Е. Кинетика роста газонасыщенных (охлажденных) слоев на титане при вакуумном отжиге / *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2020. Т. 16. № 2. С. 142 – 149. DOI: 10.25987/VSTU.2020.16.2.019
11. Yang Y., Kitashima T., Hara T., et al. Effect of temperature on oxidation behaviour of Ga-containing near- α Ti alloy / *Corrosion Science*. 2018. Vol. 133. P. 61 – 67. DOI: 10.1016/j.corsci.2018.01.018
12. Kumar S., Sankara Narayanan T. S. N., Raman S. G. S., Seshadri S. K. Thermal oxidation of Ti-6Al-4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization / *Materials Chemistry and Physics*. 2010. Vol. 119. P. 337 – 346. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2009.09.007
13. Ouyang P., Mi G., Li P., et al. Non-Isothermal Oxidation Behavior and Mechanism of a High Temperature Near- α Titanium Alloy / *Materials*. 2018. N 11(2141). P. 1 – 16. DOI: 10.3390/ma11112141
14. Gaddam R., Sefer B., Pederson R., Antti M-L. Study of alpha-case depth in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V. 7th EFIGM International Conference on Advanced Materials Research. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2013. P. 1 – 8. DOI: 10.1088/1757-899X/48/1/012002
15. Пузаков И. Ю., Корнилова М. А., Самуйлов С. Д. Газонасыщение точек сварки при брикетировании титановых сплавов электроимпульсным методом / *Технология легких сплавов*. 2011. № 1. С. 98 – 107.
16. Yong-Ling Wang, Xiao-Yun Song, Wen Ma, et al. Microstructure and tensile properties of Ti-62421S alloy plate with different annealing treatments. *Rare metals (The Nonferrous Metals Society of China and Springer-Verlag, Berlin)*. 2014. P. 1 – 6. Published online 29.08.2014. DOI: 10.1007/s12598-014-0349-5
17. Ebach-Stahl A., Eilers C., Laska N., Braun R. Cyclic oxidation behaviour of the titanium alloys Ti-6242 and Ti-17 with Ti – Al – Cr – Y coatings at 600 and 700°C in air / *Surface & Coatings Technology*. 2013. N 223. P. 24 – 31. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.02.021

18. US Pat. 2015/0192031 A1, USA. Titanium alloy having oxidation resistance and high strength at elevated temperatures / Fusheng Sun, Ernest M. Crist, Kuang-O Yu; RTI International Metals, Inc., Niles, OH (US); Filed: 15.03.2013; Pub. date: 09.07.2015.
19. Davies P., Pederson R., Coleman M., Biroasca S. The hierarchy of microstructure parameters affecting the tensile ductility in centrifugally cast and forged Ti-834 alloy during high temperature exposure in air / *Acta Materialia*. 2016. Vol. 117. P. 51 – 67. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.07.015
20. Авхимович Г. Ф., Браташев В. Л., Гук Н. В. и др. Прочность и долговечность труб из сплава ВТ20 при наличии газонасыщенного слоя / *Авиационные материалы. Повышение прочности и надежности конструкционных материалов*. — М.: ВИАМ, 1984. С. 254 – 260.
21. Dewidar M. Improvement of hardness and wear resistance of Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation / *Journal of Engineering Sciences, Assiut University*. 2006. Vol. 34. N 6. P. 1941 – 1951.
22. Ковалев А. П., Белых Л. И. Кинетика и диффузионный механизм формирования газонасыщенного слоя при химико-термической обработке титановых сплавов / *Изв. вузов. Машиностроение*. 2006. № 2. С. 51 – 60.
23. Guleryuz N., Cimenoglu H. Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation / *Surface & Coatings Technology*. 2005. N 192. P. 164 – 170. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.05.018
24. Кельдиева И. А., Васильев С. Г., Симонов В. Н. Особенности структуры поверхностного слоя титанового сплава ВТ6 после деформирующего резания и последующей химико-термической обработки / *Инженерный журнал: наука и инновации*. 2018. № 2. С. 1 – 9. DOI: 10.18698/2308-6033-2018-2-1733
25. Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods / *Surface & Coatings Technology*. 2005. N. 200. P. 2192 – 2207. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.115
26. Азгамов Р. Д., Тагиров А. Ф., Николаев А. А. Исследование влияния режимов низкотемпературного ионного азотирования на структуру и свойства титанового сплава ВТ6 / *Вестник УГАТУ*. 2017. Т. 21. № 4(78). С. 11 – 17.
27. Christiansen T. L., Jellesen M. S., Somers M. A. J. Future trends in gaseous surface hardening of titanium and titanium alloys / *La Metallurgia Italiana*. 2018. N 9. P. 13 – 22.
28. Булков А. Б., Пешков В. В., Корчагин И. Б., Болдырев Д. А. Восстановление пластичности поверхностных газонасыщенных слоев титана в условиях безокислительного отжига / *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2020. Т. 16. № 2. С. 154 – 159. DOI: 10.25987/VSTU.2020.16.2.021
29. Пешков В. В., Коломенский А. Б., Пешков А. В. и др. Повышение циклической долговечности азотированного титана / *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2016. Т. 12. № 6. С. 110 – 115.
30. Давыденко Л. В., Егорова Ю. Б., Мамонов И. М., Чибисова Е. В. Статистическое сопоставление механических свойств титановых сплавов разных классов / *Материалы 77-й междунар. науч.-технич. конф. ААИ «Автомобиле- и тракторостроение в России: приоритеты развития и подготовка кадров»*. — М.: Известия Московского государственного технического университета МАМИ, 2013. С. 53 – 60.
31. Hertl C., Werner E., Thull R., Gbureck U. Oxygen diffusion hardening of cp-titanium for biomedical applications. — IOP Publishing Ltd. *Biomed. Mater.* 2010. N 5. P. 1 – 8. DOI: 10.1088/1748-6041/5/5/054104
32. Бенара Ж. Окисление металлов. Т. II. / пер. с франц. — М.: Металлургия, 1969. — 444 с.
33. Бенара Ж. Окисление металлов. Теоретические основы. Т. I. / пер. с франц. — М.: Металлургия, 1967. — 499 с.
34. Vachéa N., Cadoret Y., Dodb V., Monceau D. Modeling the oxidation kinetics of titanium alloys: Review, Method and Application to Ti-64 and Ti-6242s alloys / *Corrosion Science*. 2021. Vol. 178. DOI: 10/1016/j.corsci.2020.109041
35. Калиненко М. С., Волков А. В., Желнина А. В. Исследование газонасыщенного слоя в титановых сплавах после изотермического отжига / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 3. С. 32 – 35. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-32-35
36. Жестков Б. Е., Шгампов В. В. Исследование состояния материалов в гиперзвуковом потоке плазмы / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2016. № 12. С. 58 – 65.
37. Горицкий В. М., Силина Н. Г., Шнейдеров Г. Р. Механические свойства легких стальных тонколистовых конструкций / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2020. Т. 86. № 3. С. 55 – 60. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-3-55-60
38. Максимов А. Б., Шевченко И. П., Ерохина И. С. Определение составляющих ударной вязкости металла при испытании на ударный изгиб / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 12. С. 68 – 72. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-68-72

REFERENCES

1. Gorynin I. V., Chechyulin B. B. Titanium in mechanical engineering. — Moscow: Mashinostroenie, 1990. — 400 p. [in Russian].
2. Solonina O. P., Glazunov S. G. Modern heat-resistant titanium alloys and prospects for their application in engines. — Moscow: Metallurgiya, 1974. — 448 p. [in Russian].
3. Geary B., Bolam V. J., Jenkins S. L., Davies D. P. High temperature titanium sheet for helicopter exhaust applications. *Titanium'95: Science and technology*. — UK: The institute of materials, 1996. P. 1638 – 1645. ISBN 1-86125-005-3
4. Sai Srinadh K. V., Singh V. Oxidation behavior of the near α -titanium alloy IMI 834 / *Bull. Mater. Sci.* 2004. Vol. 27. N 4. P. 347 – 354. DOI: 10.1007/BF02704771
5. Nochovnaya N. A., Yakovlev A. L., Alekseyev E. B. The Effect of Gadolinium on Heat-Resistance of VT38 Alloy / *Tekhnol. Legk. Splavov*. 2012. N 1. P. 39 – 46 [in Russian].
6. Grebenyuk O. N., Zenina M. V. Oxidation of an intermetallic TiNbAl-Based Alloy at Temperatures up to 800°C / *Tekhnol. Legk. Splavov*. 2010. N 4. P. 36 – 40 [in Russian].
7. Aleksandrov D. A., Muboyadzhyan S. A., Gayamov A. M., Gorlov D. S. Investigation of heat resistance and kinetics of changes in the elementary composition of the composition of titanium alloys VT41 with heat-resistant coatings / *Авиационные материалы i tehnologii*. 2014. N S5. P. 61 – 66 [in Russian]. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-61-66
8. Grebenyuk O. N., Salenkov V. S. Investigation of Titanium intermetallics Oxidation at Operating Temperatures / *Tekhnol. Legk. Splavov*. 2010. N 2. P. 29 – 33 [in Russian].
9. Mamonov A. M., Agarkova E. O., Gvozdeva O. N., Sle-zov S. S. Features of formation of structural-phase state and residual stresses in welded joints of VT20 titanium alloy, made by electron-beam welding / *Deform. Razrush. Mater.* 2021. N 2. P. 32 – 36 [in Russian]. DOI: 10.31044/1814-4632-2021-2-32-36
10. Bulkov A. B., Peshkov V. V., Selivanov V. F., Mikhalevich N. E. Kinetics of growth of gas-saturated (embroken) layers on titanium at vacuum annealing / *Vestn. Voronezh. Gos. Tekhn. Univ.* 2020. Vol. 16. N 2. P. 142 – 149 [in Russian]. DOI: 10.25987/VSTU.2020.16.2.019
11. Yang Y., Kitashima T., Hara T., et al. Effect of temperature on oxidation behaviour of Ga-containing near- α Ti alloy / *Corrosion Science*. 2018. Vol. 133. P. 61 – 67. DOI: 10.1016/j.corsci.2018.01.018
12. Kumar S., Sankara Narayanan T. S. N., Raman S. G. S., Seshadri S. K. Thermal oxidation of Ti-6Al-4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization / *Materials Chemistry and Physics*. 2010. Vol. 119. P. 337 – 346. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2009.09.007
13. Ouyang P., Mi G., Li P., et al. Non-Isothermal Oxidation Behavior and Mechanism of a High Temperature Near- α Titanium Alloy / *Materials*. 2018. N 11(2141). P. 1 – 16. DOI: 10.3390/ma11112141

14. **Gaddam R., Sefer B., Pederson R., Antti M-L.** Study of alpha-case depth in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V. 7th EEEIGM International Conference on Advanced Materials Research. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2013. P. 1 – 8. DOI: 10.1088/1757-899X/48/1/012002
15. **Puzakov I. Yu., Kornilova M. A., Samuylov S. D.** Gas Saturation of Weld Spots during Titanium Alloy Chips Briquetting via an Electric Pulse Technique / *Tekhnol. Legk. Splavov.* 2011. N 1. P. 98 – 107 [in Russian].
16. **Yong-Ling Wang, Xiao-Yun Song, Wen Ma, et al.** Microstructure and tensile properties of Ti-62421S alloy plate with different annealing treatments. *Rare metals (The Nonferrous Metals Society of China and Springer-Verlag, Berlin).* 2014. P. 1 – 6. Published online 29.08.2014. DOI: 10.1007/s12598-014-0349-5
17. **Ebach-Stahl A., Eilers C., Laska N., Braun R.** Cyclic oxidation behaviour of the titanium alloys Ti-6242 and Ti-17 with Ti – Al – Cr – Y coatings at 600 and 700°C in air / *Surface & Coatings Technology.* 2013. N 223. P. 24 – 31. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.02.021
18. US Pat. 2015/0192031 A1, USA. Titanium alloy having oxidation resistance and high strength at elevated temperatures / Fusheng Sun, Ernest M. Crist, Kuang-O Yu; RTI International Metals, Inc., Niles, OH (US); Filed: 15.03.2013; Pub. date: 09.07.2015.
19. **Davies P., Pederson R., Coleman M., Biroasca S.** The hierarchy of microstructure parameters affecting the tensile ductility in centrifugally cast and forged Ti-834 alloy during high temperature exposure in air / *Acta Materialia.* 2016. Vol. 117. P. 51 – 67. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.07.015
20. **Avkhimovich G. F., Bratashev V. L., Guk N. V., et al.** Strength and durability of VT20 alloy pipes in the presence of a gas-saturated layer / *Aviation materials. Increasing the strength and reliability of structural materials.* — Moscow: VIAM, 1984. P. 254 – 260 [in Russian].
21. **Dewidar M.** Improvement of hardness and wear resistance of Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation / *Journal of Engineering Sciences, Assiut University.* 2006. Vol. 34. N 6. P. 1941 – 1951.
22. **Kovalev A. P., Belykh L. I.** Kinetics and diffusion mechanism of formation of a gas-saturated layer during chemical-thermal treatment of titanium alloys / *Lzv. Vuzov. Mashinostr.* 2006. N 2. P. 51 – 60 [in Russian].
23. **Guleryuz H., Cimenoglu H.** Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation / *Surface & Coatings Technology.* 2005. N 192. P. 164 – 170. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.05.018
24. **Kel'tsiyeva I. A., Vasil'yev S. G., Simonov V. N.** Features of the structure of the titanium alloy VT6 surface layer after deforming cutting and subsequent thermochemical treatment / *Inzh. Zh. Nauka Innov.* 2018. N 2. P. 1 – 9 [in Russian]. DOI: 10.18698/2308-6033-2018-2-1733
25. **Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A.** Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods / *Surface & Coatings Technology.* 2005. N. 200. P. 2192 – 2207. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.115
26. **Agzamov R. D., Tagirov A. F., Nikolayev A. A.** Study of influence of low-temperature ion nitriding on the structure and properties of titanium alloy VT6 / *Vestn. UGATU.* 2017. Vol. 21. N 4 (78). P. 11 – 17 [in Russian].
27. **Christiansen T. L., Jellesen M. S., Somers M. A. J.** Future trends in gaseous surface hardening of titanium and titanium alloys / *La Metallurgia Italiana.* 2018. N 9. P. 13 – 22.
28. **Bulkov A. B., Peshkov V. V., Korchagin I. B., Boldyrev D. A.** Restoration of plasticity of surface gas-saturated layers of titanium under conditions of non-oxidized annealing / *Vestn. Voronezh. Gos. Tekhn. Univ.* 2020. Vol. 16. N 2. P. 154 – 159 [in Russian]. DOI: 10.25987/VSTU.2020.16.2.021
29. **Peshkov V. V., Kolomenskiy A. B., Peshkov A. V., et al.** Increasing the cyclic durability of nitride titanium / *Vestn. Voronezh. Gos. Tekhn. Univ.* 2016. Vol. 12. N 6. P. 110 – 115 [in Russian].
30. **Davydenko L. V., Yegorova Yu. B., Mamonov I. M., Chibisova Ye. V.** Statistical comparison of mechanical properties of titanium alloys of different classes / *Materials of the 77th Int. Sci.-Tech. conf. AAI “Automobile and tractor construction in Russia: development priorities and personnel training”.* — Moscow: Izvestiya Moskovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta MAMI. 2013. P. 53 – 60 [in Russian].
31. **Hertl C., Werner E., Thull R., Gbureck U.** Oxygen diffusion hardening of cp-titanium for biomedical applications. — IOP Publishing Ltd. Biomed. Master, 2010. N 5. P. 1 – 8. DOI: 10.1088/1748-6041/5/5/054104
32. **Benara Zh.** Oxidation of metals. Vol. II. — Moscow: Metallurgiya, 1969. — 444 p. [Russian translation].
33. **Benara Zh.** Oxidation of metals. Theoretical bases. Vol. I. — Moscow: Metallurgiya, 1967. — 499 p. [Russian translation].
34. **Vachéa N., Cadoret Y., Dodb B., Monceau D.** Modeling the oxidation kinetics of titanium alloys: Review, Method and Application to Ti-64 and Ti-6242s alloys / *Corrosion Science.* 2021. Vol. 178. DOI: 10/1016/j.corsci.2020.109041
35. **Kalienko M. S., Volkov A. V., Zhelnina A. V.** Study of the gas-saturated layer in titanium alloys after isothermal annealing / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 3. P. 32 – 35 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-3-32-35
36. **Zhestkov B. E., Shtamov V. V.** Investigation of the state of materials in a hypersonic plasma flow / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2016. Vol. 82. N 12. P. 58 – 65 [in Russian].
37. **Goritskiy V. M., Silina N. G., Shneyderov G. R.** Characteristics of the resistance to brittle fracture of the elements of light steel thin-walled structures determined on samples with a sharp notch groove / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2020. Vol. 86. N 3. P. 55 – 60. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-3-55-60
38. **Maksimov A. B., Shevchenko I. P., Erokhina I. S.** Determination of the metal toughness components in impact-bending test / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 12. P. 68 – 72 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-12-68-72