

На правах рукописи



НИКОЛАЕВ АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ
ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ
СПЛАВА ВТ6 ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Специальность

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва, 2023 г.

Работа выполнена на кафедре «Технология машиностроения» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

Научный руководитель: - **Астафурова Елена Геннадьевна**
доктор физико-математических наук,
доцент

Официальные оппоненты: - **Бажин Павел Михайлович**
доктор технических наук, ФГБУН Институт
структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А.Г. Мержанова
Российской академии наук, заместитель
директора
- **Тюньков Андрей Владимирович**
кандидат технических наук, ФГБОУ ВО
Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники,
кафедра физики, доцент

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Сибирский государственный
индустриальный университет», г.
Новокузнецк

Защита диссертации состоится «14» декабря 2023 г. в 11 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Сковрцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте: https://mai.ru/upload/iblock/d8f/uayo0nxtbn4nie8f4vnl19q5oe1v0x18/Dissertatsiya_Nikolaev_A_A.pdf.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Сковрцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Титан и его сплавы широко применяются в аэрокосмической, автомобильной, морской, химической промышленности и в медицине. К достоинствам титановых сплавов относят высокие удельные механические свойства, коррозионную стойкость и биосовместимость. В то же время, высокая реакционная способность и низкие триботехнические свойства существенно ограничивают возможность использования титановых сплавов в качестве конструкционных материалов ответственных элементов машин и механизмов. Модификация поверхности – один из наиболее эффективных методов повышения эксплуатационных свойств и прочностных характеристик изделий, выполненных из титановых сплавов, он позволяет снизить затраты на разработку новых материалов или использование более дорогих сплавов.

На сегодняшний день широко распространены технологии поверхностного упрочнения материалов, основанные на модификации поверхностного слоя изделий с использованием электронно-ионно-плазменных методов воздействия. Одним из распространенных методов является создание покрытий и поверхностных слоев с градиентным составом, структурой и свойствами. Диффузионное насыщение поверхности титановых сплавов алюминием и формирование интерметаллических соединений системы Ti-Al являются одними из возможных подходов для получения таких слоев. В настоящее время для формирования интерметаллидных покрытий системы Ti-Al на титановых сплавах разработаны способы, основанные на осаждении алюминиевого покрытия и последующего вакуумного отжига материала с покрытием. Такая обработка, выполненная в температурном интервале старения титанового сплава ВТ6 (450-550 °С), сопровождается образованием фазы $TiAl_3$ в поверхностных слоях материала ввиду наименьшей энергии образования этой фазы по сравнению с другими интерметаллидами в системе Ti-Al. Обогащенная алюминием фаза $TiAl_3$, несмотря на высокую стойкость к окислению, обладает низкой пластичностью по сравнению с интерметаллидами $TiAl$ и Ti_3Al . Фазы $TiAl$ и Ti_3Al устойчивы к окислению и обладают высокой износостойкостью, но для их образования необходимо повышать температуру обработки. Поэтому актуальной задачей материаловедения является поиск возможностей получения интерметаллидов с меньшим содержанием алюминия без увеличения температурного интервала обработки. С этой точки зрения, перспективными выглядят ионно-плазменные методы поверхностных обработок, так как они способствуют диффузии и смещают температуры фазовых превращений. При

этом возникает необходимость комплексных исследований, направленных на выявление влияния характеристик алюминиевого покрытия, используемого в качестве источника диффундирующего элемента, а также параметров последующей ионно-плазменной обработки на фазовый состав и микроструктуру обрабатываемых титановых сплавов. Также важно установить взаимосвязь структуры и фазового состава формируемых покрытий и модифицированных поверхностных слоев с их физико-механическими свойствами. Таким образом, тематика диссертационной работы актуальна с научной и практической точек зрения.

Цель работы: выявить особенности фазовых и структурных превращений, происходящих в поверхностных слоях образцов титанового сплава ВТ6 при осаждении алюминиевого покрытия и последующей ионно-плазменной обработке в вакууме, а также установить взаимосвязь фазового состава и структуры сформированных покрытий с триботехническими свойствами модифицированного сплава.

Для достижения поставленной в диссертационной работе цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Охарактеризовать микроструктуру и фазовый состав алюминиевого покрытия и поверхностных слоев титанового сплава ВТ6 до и после ионно-плазменной обработки.

2. Установить влияние режимов (температуры, продолжительности) ионно-плазменной обработки титанового сплава ВТ6 с алюминиевым покрытием на структуру и фазовый состав покрытия и поверхностных слоев.

3. Определить влияние толщины исходного алюминиевого покрытия, нанесенного перед ионно-плазменной обработкой, на структурно-фазовое состояние покрытия и модифицированных слоев в сплаве ВТ6.

4. Установить зависимость интенсивности изнашивания в условиях сухого трения от фазового состава покрытия и модифицированных поверхностных слоёв, сформированных в образцах титанового сплава ВТ6.

5. На основе исследований структурно-фазового состояния, сформированного покрытия и модифицированных слоев разработать режимы ионно-плазменной обработки заготовок из двухфазного титанового сплава ВТ6, обеспечивающие повышенную износостойкость в условиях сухого трения.

Научная новизна. Научная новизна диссертационной работы заключается в получении новых экспериментальных данных о закономерностях и механизмах формирования градиентных композиционных слоев в результате ионно-плазменного воздействия на образцы сплава ВТ6 с алюминиевым покрытием:

1. Показано, что применение аргоновой плазмы несамостоятельного дугового разряда низкого давления для ионно-плазменной обработки поверхности образцов титанового сплава ВТ6, с предварительно нанесенным вакуумно-дуговым покрытием из алюминия, приводит к формированию интерметаллидных фаз системы Ti-Al следующего состава: $TiAl_3$, $TiAl$ и Ti_3Al , в то время как вакуумный отжиг таких образцов с использованием аналогичного температурного интервала и продолжительности обработки сопровождается формированием интерметаллида только одного состава $TiAl_3$.

2. Установлено, что ионно-плазменная обработка при температуре 500 °С в течение 1 часа вызывает формирование интерметаллидных фаз как в исходном алюминиевом покрытии (исходная толщина алюминиевого покрытия – 2,5 мкм), так и в титановой основе. При этом распределение фаз и их морфология различны в разных частях покрытия и модифицированного поверхностного слоя, в результате чего поверхность обработанного образца имеет градиентную композиционную структуру. В алюминиевом покрытии образуется фаза $TiAl_3$ и нанокристаллическая структура на основе твердого раствора $Al(Ti)$ вблизи границы раздела «покрытие-титановый сплав», а в титановой основе формируются фазы $TiAl_3$, $TiAl$ и Ti_3Al . По мере удаления от обрабатываемой поверхности фазовый состав модифицированного слоя изменяется в последовательности $TiAl_3 - Al(Ti) - TiAl_3 - TiAl - Ti_3Al - \alpha-Ti(Al) - (\alpha+\beta)Ti(Al,V)$.

3. Экспериментально установлено влияние температуры и продолжительности ионно-плазменной обработки, а также толщины исходного алюминиевого покрытия на структуру и фазовый состав получаемых композиционных слоев. Показано, что уменьшение температуры ионно-плазменной обработки от 500 °С до 450 °С вызывает уменьшение толщины интерметаллидного слоя в титановой основе на 50% и изменение его фазового состава – образуется только интерметаллид $TiAl_3$. Уменьшение толщины исходного покрытия от 2,5 мкм до 0,5 мкм позволяет сформировать модифицированный слой, состоящий преимущественно из интерметаллида $TiAl$.

4. Установлено влияние фазового состава поверхностного композиционного слоя на износостойкость поверхностно-упрочненного титанового сплава ВТ6. Покрытия на основе интерметаллида $TiAl$ показали высокую износостойкость, сопоставимую с износостойкостью покрытия $TiAlN$, при этом покрытие $TiAl$ обладает большей адгезионной прочностью и коэффициентом упругого восстановления.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Экспериментально доказана возможность получения интерметаллидов разного стехиометрического состава $TiAl_3$, $TiAl$ и Ti_3Al в образцах титанового сплава ВТ6 с предварительно нанесенным алюминиевым покрытием в результате использования низкотемпературной ($500\text{ }^\circ\text{C}$) ионно-плазменной обработки.

2. Установлена взаимосвязь параметров обработки (продолжительности и температуры ионно-плазменной обработки и толщины исходного алюминиевого покрытия) и структурно-фазового состояния поверхностных упрочненных областей в титановом сплаве ВТ6.

3. Разработан режим ионно-плазменной обработки, позволяющий получать интерметаллидные слои на основе фазы $TiAl$, которые обеспечивают повышение износостойкости сплава ВТ6 в условиях сухого трения в паре со стальным контртелом, в 60 раз. Ионно-плазменная обработка включает в себя нанесение исходного Al покрытия, толщиной $0,5\text{ }\mu\text{m}$, вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием, и последующую обработку в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа.

Достоверность результатов исследования, основных положений и выводов обеспечивается обоснованным выбором цели исследования, использованием аттестованного исследовательского оборудования, воспроизводимостью результатов, согласованностью полученных данных с результатами работ других авторов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Совокупность экспериментальных результатов о структуре и фазовом составе покрытия и модифицированного упрочнённого слоя в образцах сплава ВТ6, подтверждающих возможность формирования интерметаллидных фаз системы $Ti-Al$ разного состава ($TiAl_3$, $TiAl$ и Ti_3Al) при низкотемпературной обработке ($500\text{ }^\circ\text{C}$) в аргоновой плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления.

2. Закономерности формирования композиционных слоев в исходном алюминиевом покрытии и в приповерхностных слоях титанового сплава ВТ6, свидетельствующие об увеличении доли интерметаллидной фазы $TiAl$ при увеличении температуры и продолжительности ионно-плазменной обработки и при уменьшении содержания реакционного алюминия.

3. Технологический режим получения интерметаллидных поверхностных слоев системы $Ti-Al$ в титановом сплаве ВТ6, заключающийся в нанесении

алюминиевого покрытия, толщиной 0,5 мкм, и последующей низкотемпературной ионно-плазменной обработке при температуре 500 °С, обеспечивающий повышение износостойкости сплава в условиях сухого трения.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и обсуждены на следующих конференциях: Международная научно-техническая конференция «Gas Discharge Plasmas and Their Applications» (Томск, 2019); Международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2021); Международная научно-техническая конференция «Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE)» (Томск, 2022); Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур» (Казань, 2022); Международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2022).

Работа выполнена в рамках государственного задания № FEUE-2023-0006 «Исследование физико-химических и механических процессов при формообразовании и упрочнении деталей для авиакосмической и транспортной техники» и гранта в форме субсидии в области науки из бюджета Республики Башкортостан для государственной поддержки молодых ученых – аспирантов и кандидатов наук в 2021 году.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 научных работах, в том числе 3 статьи в научных изданиях из Перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК, и в научных изданиях, индексируемых базой данных RSCI, 4 научные работы в изданиях, включенных в базы данных Web of Science и Scopus.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 разделов, заключения, списка литературы. Диссертация изложена на 140 страницах с приложениями, включает 63 рисунка и 6 таблиц. Список литературы включает 164 работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении представлена краткая характеристика работы, обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, обоснована научная новизна.

В первой главе проведен обзор отечественной и зарубежной научно-технической литературы по тематике исследования. Данный анализ литературы показал, что проблема повышения триботехнических свойств титановых сплавов не решена по сей день. Повышение твердости и увеличение толщины модифицированных поверхностных слоев принципиально не решают проблему

износостойкости изделий, выполненных из титановых сплавов. Необходимо формировать упрочненные слои с пониженной химической активностью и повышенными физико-механическими свойствами, при этом важным аспектом является хорошая адгезия формируемых слоев и обрабатываемого материала. Применение какого-то одного метода упрочнения поверхности недостаточно для создания такого комплекса свойств, и целесообразно использовать их комбинацию. Среди известных комбинированных технологий поверхностной обработки материалов перспективным выглядит метод, основанный на предварительном осаждении покрытия в вакууме с последующей ионно-плазменной обработкой поверхности упрочняемого изделия. Метод позволяет контролировать фазовый состав получаемых слоев и распределение фаз по глубине обрабатываемого материала. Однако закономерности и механизмы формирования интерметаллидов при ионно-плазменной обработке алюминиевых покрытий на титановых сплавах и их влияние на физико-механические свойства обрабатываемого материала до сих пор не изучены в полной мере. На основании анализа литературы по тематике диссертационной работы сформулирована цель и выполнена постановка задач исследования.

Во второй главе описан объект исследования, приведены методы, методики и оборудование, использованные при проведении работы.

В качестве исследуемого материала был выбран титановый сплав ВТ6 (Ti-6Al-4V) промышленного производства. Образцы в форме дисков $\text{Ø}15 \times 4$ мм вырезали из горячекатаного прутка (состояние поставки), дополнительных термообработок не проводили.

Осаждение алюминиевого покрытия и последующую обработку в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления проводили на установке ННВ 6.6-И1, предназначенной для нанесения защитных покрытий при низких давлениях. Для генерации плазмы несамостоятельного дугового разряда низкого давления применялся плазменный источник с накальным катодом «ПИНК» (ФГБУН Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, Томск). Контроль температуры проводили с использованием калиброванного пирометра «Термикс» и хромель-копелевой термопары. Образцы помещали в центр вакуумной камеры и располагали на высоте, соответствующей центру катода дугового испарителя и трубы полого катода плазмогенератора «ПИНК». При нанесении покрытия и последующей ионно-плазменной обработке образцы вращались со скоростью 2,5 об/мин. Исходное покрытие наносили вакуумно-дуговым методом с одного испарителя при ассистировании с применением плазмогенератора «ПИНК», ток дугового

испарителя составлял 60 А, напряжение смещения -50В, продолжительность осаждения подбирали в зависимости от необходимой толщины покрытия. Последующую ионно-плазменную обработку (ИПО) проводили при токе разряда 70 А, давлении 0,5 Па в среде аргона, при напряжении смещения -650 В для обработки при температуре 500 °С и -500 В - для температуры 450 °С. Для сравнительных испытаний износостойкости на этой же установке было получено покрытие TiAlN. Осаждение проводилось с двух дуговых испарителей при токах 60А (алюминий) и 80А (титан). Образец устанавливали в центр вакуумной камеры, он вращался вокруг своей оси со скоростью 1 об/мин.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили с использованием дифрактометров Bruker D2 Phaser (Cu-K α излучение, симметричная геометрия съемки) и ДРОН-7 (Co-K α излучение, в симметричной и асимметричной геометрии съемки, $\alpha = 3, 5, 10^\circ$, ЦКП «НАНОТЕХ», ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Томск).

Микроструктуру образцов исследовали с использованием сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) JEOL JSM-6490L и Tescan Mira, элементный состав образцов определяли с помощью энергодисперсионного спектрометра (OXFORD AZTEC). Для исследования структуры с применением методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были подготовлены тонкие фольги в поперечном сечении образцов с модифицированными поверхностными слоями. Утонение проводили в два этапа, сначала механически до толщины 0,10–0,15 мм, затем на ионном слайсере JEOL EM 09100 IS (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН). В результате такого утонения было возможно исследование тонкой структуры материала по всей глубине покрытия и модифицированного слоя. Исследования выполняли на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН).

Измерение твердости по методу Виккерса проводили на приборе EMCO–Test DuraScan 50 при нагрузках 25, 50 и 100 г, при каждой нагрузке проводили не менее 10 измерений по всей поверхности образца. Трибологические исследования проводили на установке Nanovea tribometer с использованием стандартной методики «шар по диску» (международный стандарт ASTM G 133–95). В качестве контртела использовали шарик из закаленной стали марки ШХ15 (твердость 60-65 HRC) диаметром 3 мм, усилие на контртело составляло 10 Н, время испытания – 30 минут, диаметр трека – 6 мм, скорость скольжения –

0,1 м/с, использовали режим сухого трения. Измерение убыли массы образцов и контртела проводили с помощью аналитических весов AND BM-22. Адгезионную прочность получаемых слоев с основным материалом исследовали методом царапания на установке «CSM Scratch Test». Исследования осуществлялись согласно стандарту DIN EN 1071-3 2005-10 «Метод испытания для керамических покрытий».

В третьей главе приведено описание структуры и фазового состава исходного титанового сплава, алюминиевого покрытия на титановом сплаве и градиентных интерметаллидных слоев, которые были сформированы в результате нанесения на сплав ВТ6 алюминиевого покрытия и обработки в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления (в зависимости от толщины алюминиевого покрытия, температуры и продолжительности ИПО).

В исходном состоянии сплав ВТ6 имел двухфазную ($\alpha+\beta$) структуру. На рентгенограммах, полученных для исходных образцов, присутствуют линии с межплоскостными расстояниями, характерными для α -фазы титана (ГПУ кристаллическая решетка) (рис. 1а). На СЭМ-изображениях видна характерная для сплава ВТ6 двухфазная ($\alpha+\beta$) структура (рис. 2). Объемная доля β -фазы (ОЦК), определенная по СЭМ-изображениям, составляет 8%. Зерна β -титана располагаются преимущественно вдоль границ зерен α -фазы (средний размер зерна – 6,9 мкм) (рис. 2). Учитывая, что сплав ВТ6 содержит 8% фазы β -Ti (ОЦК), рентгеновский максимум при $2\theta \approx 45^\circ$ является совмещенным для двух отражений: от (002) α -Ti и (110) β -Ti.

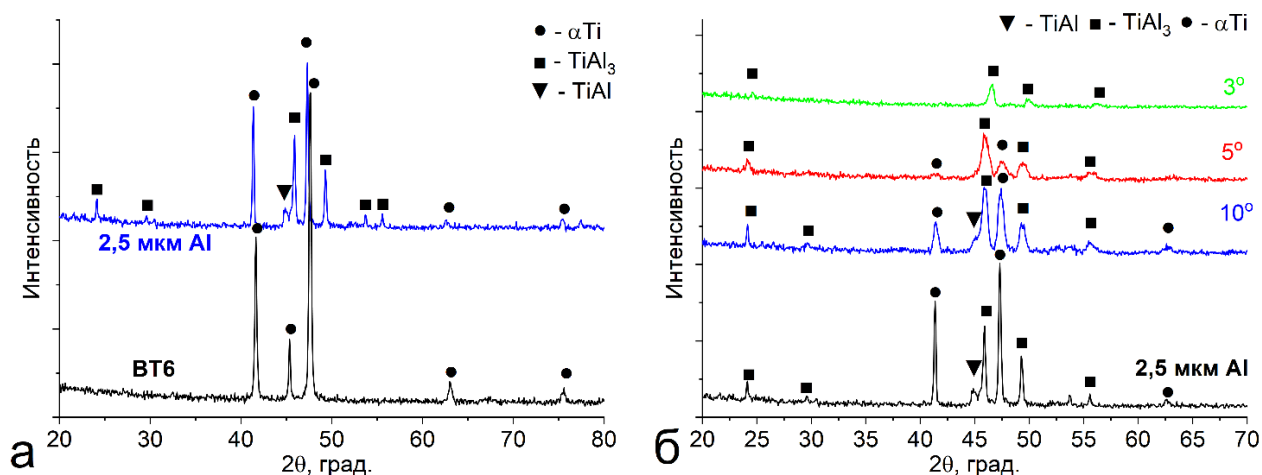


Рисунок 1 – Дифрактограммы, полученные для образцов титанового сплава в исходном состоянии (обозначен как «ВТ6») и после ИПО («2,5 мкм Al» указывает на толщину нанесенного перед ИПО алюминиевого покрытия): а – симметричная геометрия съемки; б – симметричная и асимметричная геометрия съемки ($\alpha - 3, 5, 10^\circ$ соответствуют толщинам анализируемого слоя $\approx 8, 4$ и 3 мкм, соответственно)

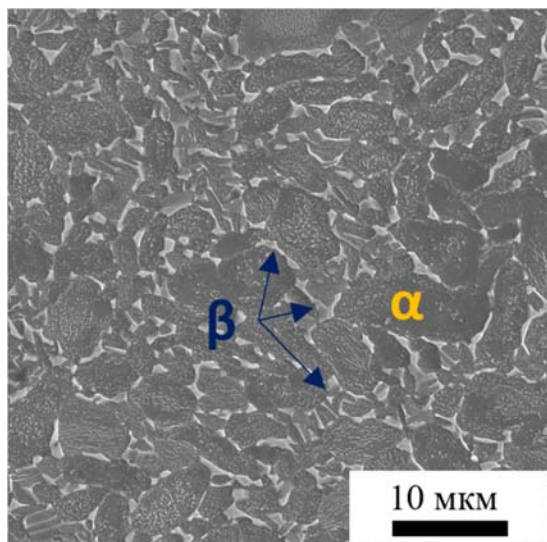


Рисунок 2 – СЭМ-изображение исходной структуры сплава ВТ6

После осаждения алюминиевого покрытия, интенсивность рентгеновских линий, соответствующих титану, снижается, и появляются линии, соответствующие алюминию (ГЦК). Алюминиевое покрытие (до ИПО) состояло из двух характерных областей, его общая толщина составила 2,0-2,5 мкм. Первая область у внешней поверхности образца характеризуется ультрамелкозернистой структурой (УМЗ) (рис. 3, а, верхняя часть). Средний размер зерен в этой области составляет 300 нм.

Этим зернам соответствуют яркие точечные рефлексы на микродифракционных картинах (рис. 3, в). В средней части покрытия между зернами видны тонкие прослойки нанокристаллического алюминия, для них характерны кольцевые электронограммы (рис. 3, в, г, д). Вблизи наружной поверхности алюминиевого покрытия нанокристаллические зерна не формируются. То есть рост зерна происходит преимущественно при нанесении внешней части покрытия.

В покрытии у границы «покрытие-подложка» наблюдается узкая область толщиной ≈ 300 нм, состоящая из наноразмерных зерен алюминия (рис. 3, а, б). Анализ микродифракционных картин, полученных для данного участка покрытия, указывает на формирование разориентированной зеренной структуры в алюминии: наблюдаются кольцевые электронограммы, состоящие из множества точечных рефлексов (рис. 3, в). Формирование нанокристаллической структуры в этой области обусловлено образованием большого количества дефектов (центров кристаллизации) на поверхности титанового образца вследствие ее активации во время ионной очистки, предшествующей нанесению покрытия. Несмотря на то, что при осаждении покрытия достигается температура 400 °С, достаточная для начала рекристаллизации в чистом алюминии, нанокристаллическая структура вблизи границы «покрытие-подложка» стабильна. Этому могут способствовать зернограничные сегрегации, образовавшиеся из-за диффузии Ti и V из основного материала (сплава ВТ6) в покрытие. Также рост зерен может быть подавлен из-за формирования на границах зерен пленок оксидов алюминия, осажденных с поверхности катода (что происходит только в начальный момент нанесения покрытия из-за

неизбежного окисления поверхности катода). Структура и фазовый состав подложки (сплава ВТ6) не изменились в процессе нанесения покрытия. Подложка состоит из крупных неравноосных зерен α -Ti и β -Ti (рис. 3, а). Но из-за диффузии алюминия в титановый сплав в процессе нанесения покрытия происходит стабилизация α -фазы в тонком поверхностном слое вблизи границы раздела «покрытие-подложка» (рис. 3, а, нижняя часть).

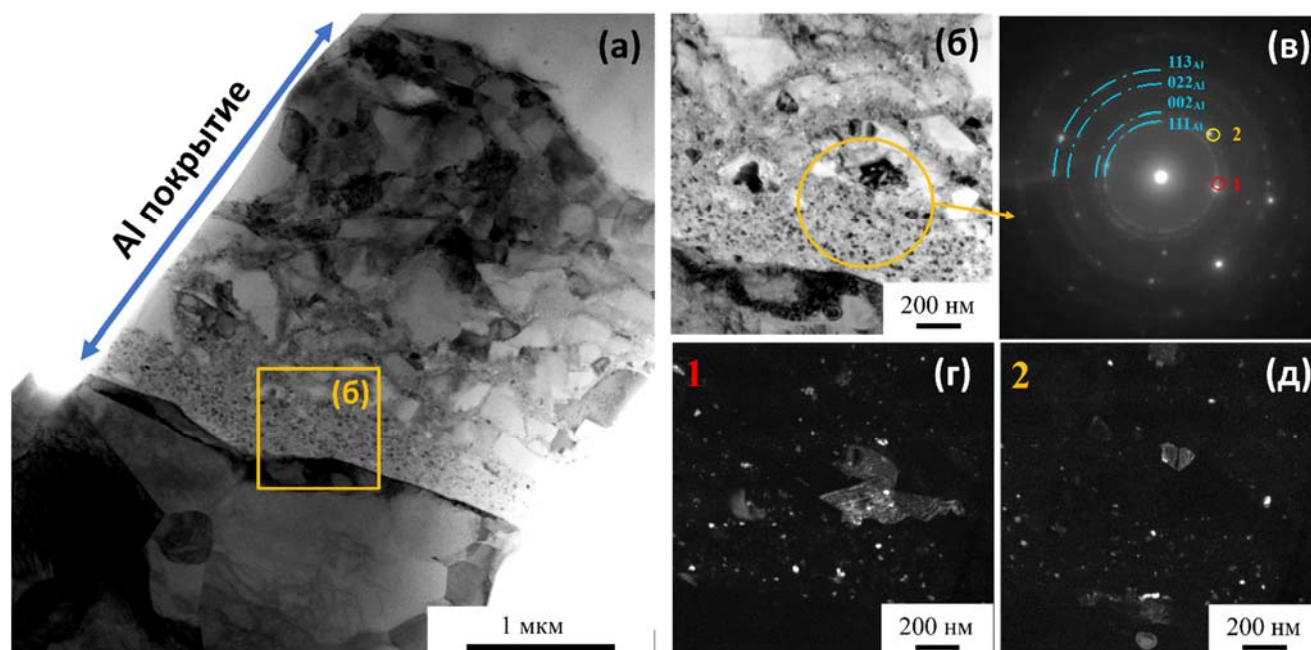


Рисунок 3 – ПЭМ-изображения микроструктуры покрытия и подложки, полученные в поперечном к обрабатываемой поверхности сечении: а, б – светлопольные изображения, в – микродифракционная картина к (б), область анализа выделена на (б), г, д – темнопольные изображения зерен алюминия, полученные в рефлексах, обозначенных на рисунке (в) красным и оранжевым кружками

После ИПО образцов с алюминиевым покрытием при температуре 500 °С, на рентгенограммах дополнительно к линиям, соответствующим α -Ti, наблюдали множество отражений, угловое положение которых указывает на формирование фазы $TiAl_3$ (рис. 1а). Также наблюдали слабые единичные линии фазы $TiAl$, но их интенсивность мала и однозначно судить об образовании этой фазы неверно опираясь только на данные рентгеноструктурного анализа. После ИПО на рентгенограммах не выявляли пики от алюминия. С уменьшением толщины анализируемого слоя (при асимметричном режиме съемки) пики от фаз $TiAl$ и α -Ti исчезают, и фазовый состав в слое представлен только интерметаллидом $TiAl_3$ (рис. 1б). То есть интерметаллидная фаза $TiAl_3$ является основной в покрытии.

ПЭМ-анализ структуры покрытия и модифицированных слоев в титановом сплаве (после ИПО) показал, что структура в покрытии неоднородна и в нем можно выделить два характерных подслоя. Первый подслой (обозначен красной стрелкой на рис. 4, а) располагается от свободной поверхности образца до наноструктурной области вблизи границы «покрытие-подложка» (соответствующей области с наноразмерными зернами алюминия в покрытии до ИПО). В этом подслое наблюдается гомогенная структура с крупными зернами интерметаллида $TiAl_3$, что подтверждено микродифракционным и микрорентгеноспектральным анализом (рис. 5, таб. 1, спектры 1,2). В центральной части покрытия между крупными зернами фазы $TiAl_3$ также наблюдали области с нанокристаллической структурой (рис. 4, а, б).

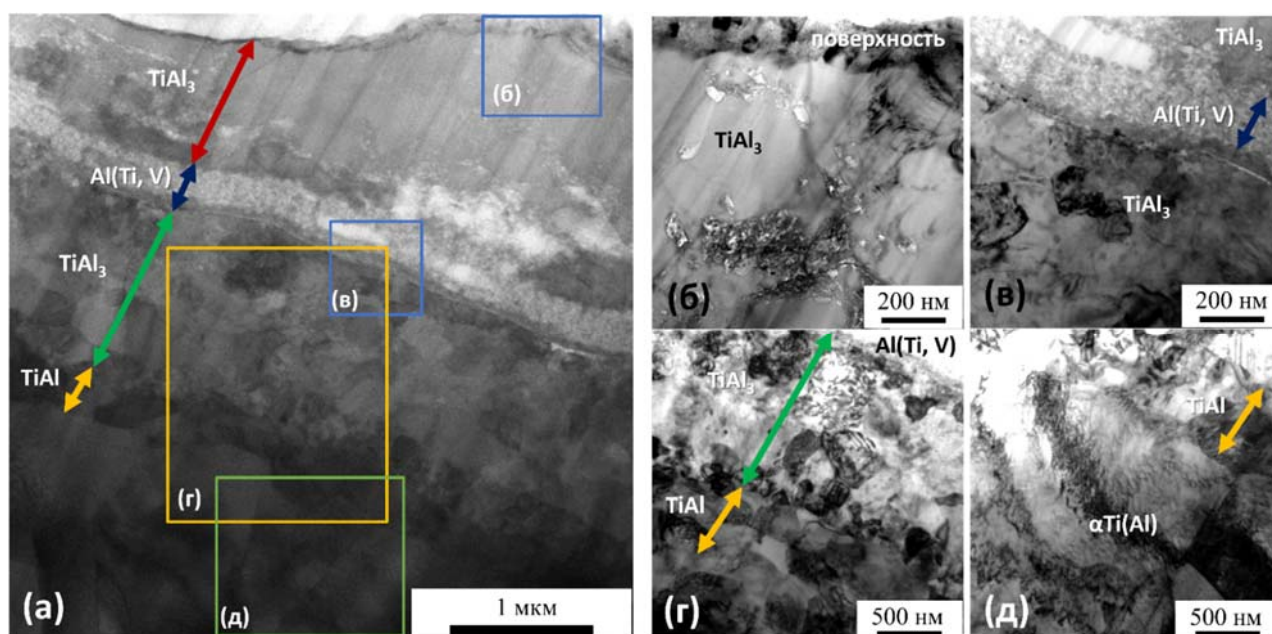


Рисунок 4 – Светлопольные ПЭМ-изображения микроструктуры подложки и покрытия, полученные в поперечном к обрабатываемой поверхности сечении образца после ИПО при температуре 500°C (толщина исходного покрытия до ИПО – 2,5 мкм): а – структура всего поверхностного слоя в образце (покрытие сверху, титановый сплав снизу), б, в – микроструктура покрытия, г, д – микроструктура подложки

Второй подслоя находится в покрытии непосредственно у границы «покрытие-подложка» (рис. 4 в, обозначен синей стрелкой на рис. 4, а). Этот подслоя представляет собой область толщиной 200 нм, которая полностью состоит из наноразмерных зерен, унаследованных от исходного алюминиевого покрытия. На микродифракционных картинах, полученных для данной области, видны диффузные кольца со значительными радиальными размытиями. По сравнению с нанокристаллической структурой в исходном алюминиевом покрытии, дифракционные кольца не состоят из отдельных точечных рефлексов,

они замкнуты. Радиальные размытия рефлексов (колец) не позволяют идентифицировать нанокристаллическую фазу однозначно. Межплоскостные расстояния для большинства колец наиболее близки к алюминию, однако для нескольких колец они могут быть отнесены и к фазам α -Ti и $TiAl_3$. Элементный состав наноструктурных областей указывает на формирование твердого раствора на основе алюминия $Al(Ti,V)$ в этой части покрытия (рис. 5, таб. 1, спектры 3-5).

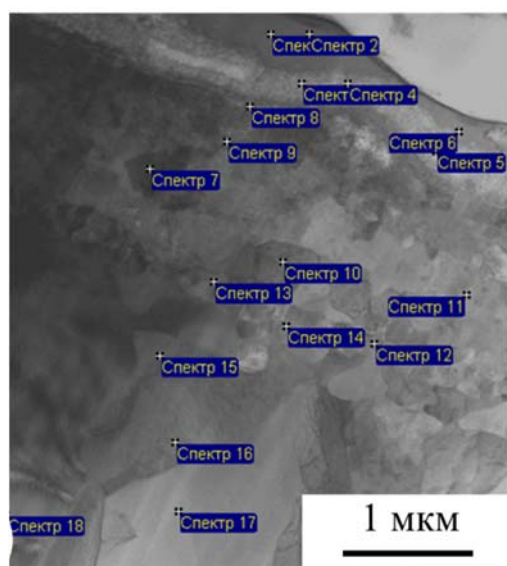


Рисунок 5 – ПЭМ-изображение покрытия и модифицированного слоя в титановом сплаве, подвергнутом комплексной ИПО (покрытие сверху, титановый сплав - снизу). Режим сканирующей ПЭМ

Таблица 1 – Элементный состав областей, отмеченных на рисунке 5 (ЭДС-анализ)

Спектр	Al	Ti	V	Фаза
Спектр 1	77.59	21.47	0.94	$TiAl_3$
Спектр 2	76.44	22.89	0.67	
Спектр 3	97.85	2.15	0	$Al(Ti,V) + TiAl_3$
Спектр 4	98.16	1.65	0.19	
Спектр 5	97.24	2.76	0	
Спектр 6	80.69	18.93	0.38	$TiAl_3$
Спектр 7	78.10	21.06	0.84	
Спектр 8	77.78	21.04	1.18	
Спектр 9	79.29	20.09	0.62	
Спектр 10	70.98	28.23	0.79	
Спектр 11	77.62	21.17	1.21	
Спектр 12	52.70	46.41	0.89	$TiAl$
Спектр 13	57.68	42.18	0.14	
Спектр 14	53.95	46.05	0	
Спектр 15	12.73	85.95	1.32	$Ti(Al,V)$
Спектр 16	12.76	84.81	2.43	
Спектр 17	14.51	83.95	1.54	
Спектр 18	12.70	85.91	1.39	

Особенности микродифракционных картин и микроструктура покрытия указывают на то, что в процессе ИПО происходит твердорастворное упрочнение нанокристаллических зерен алюминия элементами, входящими в состав титанового сплава (Ti,V) и/или формирование наноразмерных прослоек α -Ti или интерметаллида $TiAl_3$ в зернограничных областях. При ИПО диффузионные потоки титана по границам нанокристаллического алюминия могут препятствовать росту зерен и способствовать формированию зернограничных фаз (прослоек). Подавление фазового превращения алюминия в интерметаллидную фазу системы Ti-Al в нанокристаллической прослойке при ИПО также, вероятно, вызвано образованием пленок оксидов алюминия при нанесении покрытия.

Под покрытием на глубине до 2 мкм от границы раздела “покрытие-подложка” в титановой основе образуется интерметаллидный слой, состоящий

из множества мелких зерен (рис. 4, а, г). Электронограммы для данной области, представляют собой набор множества точечных рефлексов, которые соответствуют фазе $TiAl_3$. Под данной областью располагается тонкая прослойка вытянутых зерен фазы $TiAl$, размер которых составляет 250–300 нм (рис. 4, г). Дифракционный анализ и ЭДС-анализ подтвердили формирование интерметаллида $TiAl$ в этой области (рис.5, таб. 1, спектры 12-14, рис. 6). Далее сформировался подслой с зернами богатой титаном фазы Ti_3Al (рис. 6). Ниже, под слоистым интерметаллидным модифицированным слоем, наблюдается стабилизированная алюминием область $\alpha-Ti$ (рис. 5, таб. 1, спектры 15-18) и далее – $(\alpha + \beta)$ двухфазный титановый сплав ВТ6.

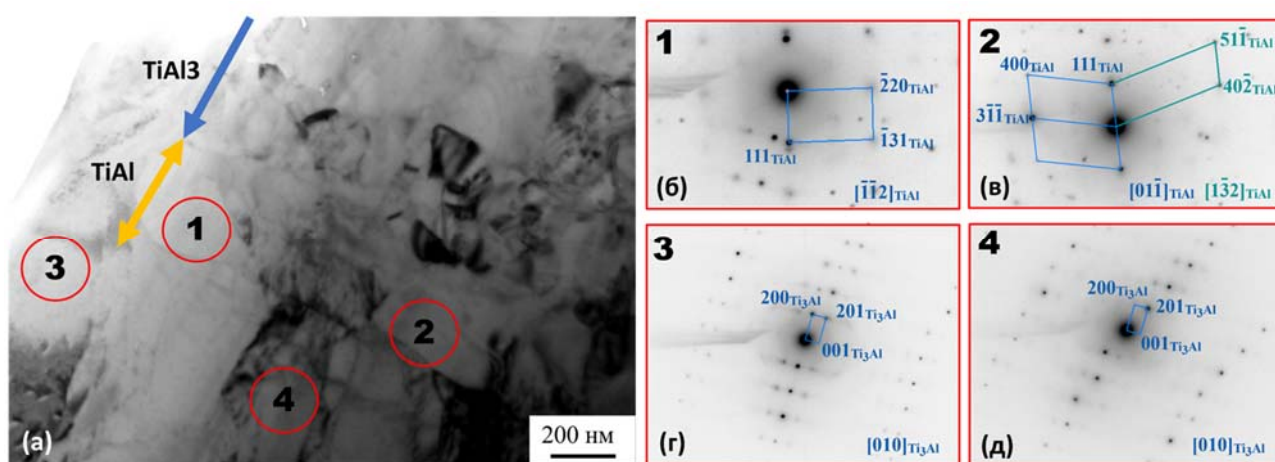


Рисунок 6 – Светлопольное ПЭМ изображение участка структуры модифицированного слоя в титановом сплаве ВТ6 (а) и электронограммы для указанных на (а) зерен (б–д).

Таким образом, после ИПО (при температуре 500°C в течение 60 минут) титанового сплава ВТ6 с алюминиевым покрытием толщиной 2,5 мкм формируется градиентный по фазовому составу и микроструктуре композиционный слой. В нем фазы расположены в следующем порядке (от поверхности к матрице):

$[TiAl_3 \rightarrow TiAl_3 + \text{нк}-(Al(Ti) + \alpha-Ti) \rightarrow \text{нк}-(Al(Ti) + \alpha-Ti)] \rightarrow [TiAl_3 \rightarrow TiAl_3 + TiAl \rightarrow TiAl \rightarrow Ti_3Al \rightarrow \alpha-Ti \rightarrow (\alpha + \beta)-Ti(Al, V)]$, нк- нанокристаллическая область.

Микроструктура от поверхности к матрице изменяется следующим образом:

$[Мелкое зерно (ИМ) \rightarrow мелкое зерно (ИМ) + \text{нанокристаллиты } (Al(Ti) + \alpha-Ti) \rightarrow \text{нанокристаллиты } (Al(Ti) + \alpha-Ti)] \rightarrow \text{граница раздела «покрытие/подложка»} \rightarrow [УМЗ (ИМ) \rightarrow мелкое зерно (\text{исходный сплав})]$, где ИМ – интерметаллидная фаза. Квадратные скобки объединяют фазы в покрытии и в подложке, соответственно.

Важным результатом проведенного микроструктурного анализа является подтверждение возможности формирования эквиатомного $TiAl$ и обогащенного титаном Ti_3Al интерметаллидов при температуре обработки $500^{\circ}C$.

Для оценки кинетики роста интерметаллидных слоев были проведены исследования структуры и фазового состава покрытия и модифицированного поверхностного слоя в титановом сплаве ВТ6 в зависимости от продолжительности ИПО (30, 60 и 120 минут, остальные параметры ИПО не изменялись, толщина исходного покрытия составляла 2,5 мкм, температура обработки – $500^{\circ}C$). После 30-минутной обработки покрытие состоит из фазы $TiAl_3$, но на рентгенограммах наблюдали линии, соответствующие алюминию (рис. 7, а). То есть фазовое превращение с образованием интерметаллидов $TiAl_3$ в покрытии не завершено после 30 минут обработки, в отличие от 60-минутной ИПО. Сокращение продолжительности ИПО до 30 минут также привело к уменьшению толщины прослойки интерметаллида $TiAl_3$ (до 1 мкм) в титановом сплаве, а фаза $TiAl$ не выявлялась при рентгеновских исследованиях (рис. 7, а). После 120-минутной обработки исходное алюминиевое покрытие практически полностью «стравилось», лишь на некоторых участках наблюдаются области толщиной не более 0,5 мкм. При этом в титановом сплаве сформировался интерметаллидный слой толщиной $\approx 2,2$ мкм, состоящий из двух подслоев, которые имеют такую же морфологию и состав, как и в образцах после ИПО в течение 60 минут. Рентгеновский анализ показал, что с увеличением продолжительности обработки от 60 до 120 минут, объемное содержание фазы $TiAl_3$ становится меньше, а эквиатомной фазы $TiAl$, напротив, возрастает (рис. 7, а). То есть увеличение продолжительности обработки изменяет соотношение фаз $TiAl_3$ и $TiAl$ в модифицированном слое. Данный подход позволил увеличить содержание эквиатомной интерметаллидной фазы $TiAl$ в образцах, но из-за распыления покрытия произошло уменьшение общей толщины модифицированного слоя.

Для уменьшения скорости травления покрытия была уменьшена температура обработки от $500^{\circ}C$ до $450^{\circ}C$ (толщина исходного покрытия составляла 2,5 мкм, продолжительность обработки – 60 минут). При температуре ИПО $450^{\circ}C$ в структуре модифицированной поверхности формируется только интерметаллидная фаза $TiAl_3$ и не весь алюминий вступает в реакцию с титаном (рис. 7, б). То есть этой температуры недостаточно для формирования интерметаллидов $TiAl$ и Ti_3Al . Толщина интерметаллидного слоя в титановой

матрице при этом составляет 1,2 мкм, то есть она в 1,5 раза меньше значения, характерного для большей температуры обработки (500°C).

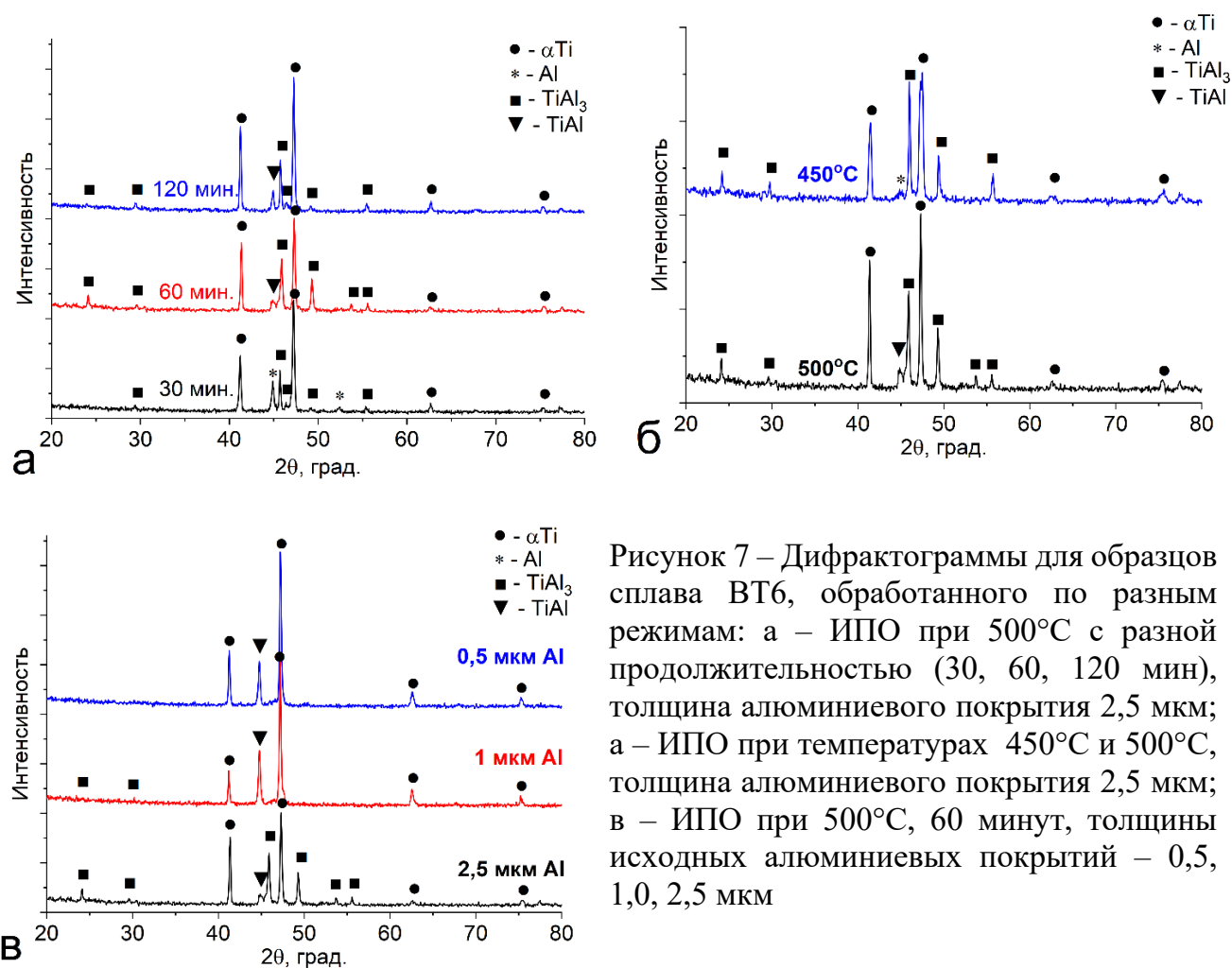


Рисунок 7 – Дифрактограммы для образцов сплава ВТ6, обработанного по разным режимам: а – ИПО при 500°C с разной продолжительностью (30, 60, 120 мин), толщина алюминиевого покрытия 2,5 мкм; а – ИПО при температурах 450°C и 500°C, толщина алюминиевого покрытия 2,5 мкм; в – ИПО при 500°C, 60 минут, толщины исходных алюминиевых покрытий – 0,5, 1,0, 2,5 мкм

Для оценки влияния концентрации реакционного алюминия на фазовые превращения при ИПО, были изучены микроструктура и фазовый состав образцов с различной толщиной алюминиевого покрытия (0,5, 1,0 и 2,5 мкм). После ИПО образцов с алюминиевым покрытием толщиной 1 мкм и 0,5 мкм (температура – 500°C, продолжительность – 60 мин) на рентгенограммах не наблюдали отражений, соответствующих фазе TiAl₃ (рис. 7, в). При этом наблюдается сильная линия (111)_{TiAl} и отражения от α-титана. То есть уменьшение количества реакционного алюминия, введенного перед ИПО, способствовало превращению фазы TiAl₃ в TiAl за выбранное время обработки.

Таким образом, в главе показана возможность применения аргоновой плазмы несамостоятельного дугового разряда низкого давления для синтеза интерметаллидных фаз Ti-Al разного состава в образцах титанового сплава ВТ6 с предварительно нанесенным вакуумно-дуговым покрытием из алюминия. С

использованием прямых методов анализа структуры модифицированного материала показана возможность получения интерметаллидов разного стехиометрического состава $TiAl_3$, $TiAl$ и Ti_3Al , в то время как использование аналогичной температуры и продолжительности обработки при вакуумном отжиге титановых образцов с покрытием сопровождается формированием интерметаллида одного состава – $TiAl_3$.

В четвертой главе представлены результаты исследования микротвердости, триботехнических и адгезионных свойств получаемых интерметаллидных слоев.

Как показали микроструктурные исследования модифицированных слоев в сплаве ВТ6, получаемых в результате ИПО по разным режимам (глава 3), их толщины составляют не более 5 мкм. В связи с этим измерения микротвердости выполняли со стороны покрытия при разных нагрузках на индентор (25, 50 и 100 г), что позволило оценить интегральные прочностные характеристики получаемых слоев. Для образцов, подвергнутых ИПО при температуре 500°C (60 минут) после нанесения алюминиевого покрытия разной толщины (0,5, 1,0 и 2,5 мкм), поверхностная микротвердость при нагрузке 25 г составляла 640–680 НВ, что характерно для интерметаллидов $TiAl_3$ и $TiAl$, которые и образуются при данных обработках (глава 3). По мере увеличения глубины вдавливания микротвердость снижается для всех образцов, а при достижении максимальной нагрузки у образца с исходной толщиной покрытия 2,5 мкм происходило скалывание покрытия. Наклон зависимостей на рисунке 8 а указывает на худшие поверхностные прочностные свойства образцов сплава ВТ6, в которых формировалась наибольшая доля фазы $TiAl_3$ (с максимальной толщиной покрытия).

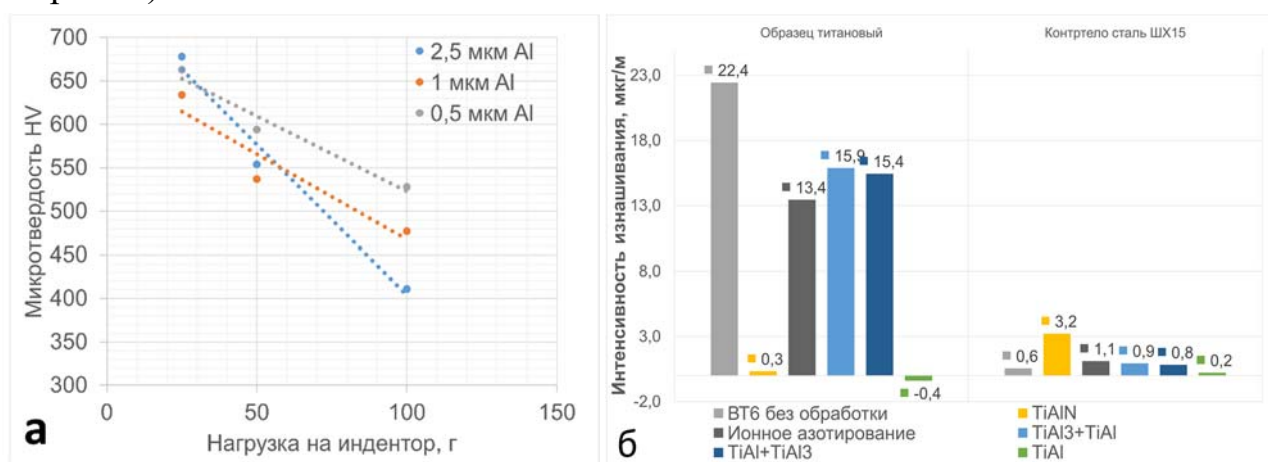


Рисунок 8 – График (а) поверхностной микротвердости и (б) диаграмма интенсивности изнашивания образцов в процессе трибологических испытаний. На (а) приведены данные для ИПО при температуре 500°C, 60 минут

Для оценки износостойкости образцов с интерметаллидными поверхностными слоями были проведены трибологические испытания, а полученные данные были сопоставлены с износостойкостью образцов, обработанных с использованием широко распространенных технологий упрочнения поверхности титановых сплавов. Для этого были подготовлены два дополнительных (референтных) типа образцов. В первом случае сплав ВТ6 был обработан по технологии ионного азотирования (температура 500 °С, время выдержки 1 час, газовая смесь аргон с азотом в соотношении 1:4). Во втором случае на образец титанового сплава было нанесено монослойное покрытие TiAlN толщиной 4 мкм. Испытания показали (рис. 8, б), что полученные в работе интерметаллидные покрытия позволяют повысить износостойкость титанового сплава, но триботехнические характеристики зависят от фазового состава интерметаллидных слоев. Для образцов, обработанных по режимам, вызывающим формирование преимущественно хрупкой фазы TiAl₃ в покрытии и модифицированном слое, при трибологических испытаниях происходит локальное хрупкое разрушение покрытия, а частицы фазы TiAl₃, в дальнейшем, служат абразивом, на что указывают риски вдоль дорожек износа. Образцы, в поверхностных слоях которых сформирован преимущественно интерметаллид TiAl, обладают наибольшей износостойкостью, по сравнению как с исходным (необработанным) сплавом ВТ6 и образцами, в поверхности которых преобладает фаза TiAl₃, так и с образцами после азотирования и с TiAlN покрытием (рис. 8, б). Наряду с этим, для образцов с интерметаллидными слоями TiAl характерен меньший износ материала контртела (рис. 8, б).

Таблица 2. Результаты оценки адгезионной прочности образцов с покрытием TiAlN и интерметаллидным покрытием на основе TiAl (ИПО при температуре 500°, 1 час, толщина алюминиевого покрытия – 0,5 мкм)

Покрытие	Максимальная глубина внедрения, мкм	Критическая нагрузка когезионного растрескивания, Н	Критическая нагрузка адгезионного отслоения, Н	Коэффициент упругого восстановления, %
TiAlN	13,4	5,1	16,5	53,5
TiAl	8,9	12,5	–	56,2

Сравнение адгезионной прочности двух наиболее износостойких образцов из исследуемых в работе (с покрытием TiAlN и с интерметаллидными слоями на основе фазы TiAl) показали, что градиентный слой на основе интерметаллида TiAl обладает более высокой адгезией с основным материалом (табл. 2). Полученные результаты показали, что интерметаллидные слои системы Ti-Al

могут значительно повысить износостойкость титанового сплава ВТ6 (на уровне износостойких покрытий TiAlN), но при этом они обладают большей адгезионной прочностью.

В главе приведены сведения о практическом использовании полученных в диссертационной работе результатов на примере упрочнения деталей шатунов, изготовленных из титанового сплава ВТ6. Для данных деталей наблюдалась проблема адгезионного износа боковых поверхностей кривошипных (нижних) головок шатунов во время контакта со стальным коленчатым валом. Для решения данной проблемы шатуны были обработаны по режимам, обеспечивающим формирование защитного покрытия на основе фазы TiAl. Результаты предварительных испытаний показали, что после данной обработки проблема адгезионного износа, характерная для необработанных шатунов, была устранена.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что предварительное осаждение алюминиевого покрытия вакуумно-дуговым методом и последующая ионно-плазменная обработка в аргоновой плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления при температуре 500 °С в течение 1 часа позволяет получить интерметаллидные слои на титановом сплаве ВТ6. Структура формируемого при такой обработке упрочненного слоя имеет слоистую морфологию и характеризуется следующей последовательностью фаз по мере удаления от обрабатываемой поверхности: [мелкозернистый TiAl₃ → мелкозернистый TiAl₃ + нанокристаллический-(Al(Ti) + α-Ti) → нанокристаллический -(Al(Ti) + α-Ti)] → [ультрамелкозернистый TiAl₃ → ультрамелкозернистый TiAl₃ + ультрамелкозернистый TiAl → ультрамелкозернистый TiAl → ультрамелкозернистый Ti₃Al → мелкозернистая диффузионная зона α-Ti → мелкозернистый (α + β) исходный сплав].

2. Установлено, что повышение температуры ионно-плазменной обработки титанового сплава ВТ6 с покрытием из алюминия способствует изменению фазового состава модифицированных поверхностных слоев: ИПО при температуре 450°С сопровождается формированием интерметаллидной фазы TiAl₃, а после обработки при температуре 500°С происходит образование интерметаллидов TiAl₃, TiAl и Ti₃Al. Толщина интерметаллидного слоя TiAl₃ в титановой основе увеличивается от 1,2 до 1,6 мкм при увеличении температуры обработки.

3. Установлено, что увеличение продолжительности ионно-плазменной обработки от 30 до 60 минут (при температуре обработки 500°С и толщине

исходного алюминиевого покрытия 2,5 мкм) способствует увеличению толщины интерметаллидного слоя $TiAl_3$ от 0,5 до 1,8 мкм, формируемого в поверхности образца сплава ВТ6. Дальнейшее увеличение продолжительности обработки до 120 минут слабо влияет на этот параметр ввиду полного взаимодействия реакционного алюминия на начальном этапе обработки (до 60 минут), при этом происходит увеличение содержания интерметаллидов $TiAl$ и Ti_3Al в упрочненном слое в результате взаимодействия фазы $TiAl_3$ и Ti , диффундирующего из матрицы.

4. Установлено влияние толщины алюминиевого покрытия, наносимого на образцы титанового сплава ВТ6 перед ионно-плазменной обработкой (при температуре 500 °С в течение 1 часа), на фазовый состав упрочненного поверхностного слоя. Уменьшение толщины алюминиевого покрытия (в диапазоне от 2,5 до 0,5 мкм) приводит к снижению доли интерметаллида $TiAl_3$ в модифицированных поверхностных слоях таким образом, что при толщине исходного покрытия 0,5 мкм при ИПО формируется поверхностный слой, состоящий преимущественно из интерметаллида $TiAl$.

5. Установлено, что наибольшей износостойкостью обладают образцы сплава ВТ6 со модифицированной поверхностью, состоящей преимущественно из интерметаллида $TiAl$. Наличие фазы $TiAl_3$ в модифицированных образцах способствует хрупкому разрушению упрочненного слоя и снижению износостойкости образцов. Формирование интерметаллидных слоев приводит к смене механизма изнашивания от адгезионного – для титанового сплава ВТ6 на абразивный – для покрытия $TiAlN$ и $TiAl+Ti(Al)$, и смешанный абразивно-адгезионный – для $TiAl_3+TiAl+Ti(Al)$ слоев.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Список публикаций в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК

1. Тагиров, А.Ф. Низкотемпературное ионное азотирование титанового сплава ВТ6 в тлеющем разряде и в несамостоятельном сильноточном дуговом разряде / А.Ф. Тагиров, Р.Д. Агзамов, А.А. Николаев // Титан. – 2021. – № 3(72). – С. 41-47.
2. Николаев, А.А. Триботехнические свойства интерметаллидных покрытий системы $Ti-Al$, полученных при ионно-плазменной обработке алюминиевого покрытия на титановом сплаве ВТ6 / А.А. Николаев, К.Н. Рамазанов, А.Ю. Назаров, В.Р. Мухамадеев, К.А. Реунова, Е.Г. Астафурова // Титан. – 2023. – № 2(78) – С. 4-17.

3. Nikolaev, A.A. The effect of ion-plasma treatment exposure on the phase composition and microstructure of intermetallic surface layers in the Ti-6Al-4V alloy preliminarily coated with aluminum. / A.A. Nikolaev, K.N. Ramazanov, A.Yu. Nazarov, V.R. Mukhamadeev, M.Yu. Panchenko, E.G. Astafurova. // Письма о материалах. – 2023. – Т.13. – №4. – С. 292-297

**Список публикаций в ведущих научных журналах и изданиях,
включенных в международные системы цитирования**

4. Agzamov, R. D. Effect of low-temperature ion nitriding on microhardness, roughness and residual stresses in the surface layer of Ti-6Al-4V / R.D. Agzamov, A.F. Tagirov, A.A. Nikolaev, K.N. Ramazanov //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – Т. 1393. – №. 1. – С. 012066.

5. Khusainov, Y.G. Low-temperature ion nitriding of VT6 titanium alloy with UFG structure / Y.G. Khusainov, A.A. Nikolaev, R.D. Agzamov, K.N. Ramazanov, R.S. Esipov //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – Т. 1396. – №. 1. – С. 012023.

6. Nikolaev A.A. On the Low-Temperature Complex Surface Modification of Titanium Alloys / A.A. Nikolaev, A.Yu. Nazarov, E.L. Vardanyan, R.Sh. Nagimov, V.V. Denisov //Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2022. – Т. 16. – №. 6. – С. 977-982.

7. Nikolaev A.A. TEM study of a layered composite structure produced by ion-plasma treatment of aluminum coating on the Ti-6Al-4V alloy / A.A. Nikolaev, K.N. Ramazanov, A.Yu. Nazarov, V.R. Mukhamadeev, E.A. Zagibalova, E.G. Astafurova // Journal of Composites Science. – 2023. – Т. 7. – №. 7. – С. 271.

Публикации в прочих изданиях

8. Николаев, А. А. Влияние низкотемпературного поверхностного легирования на механические свойства титановых сплавов / А. А. Николаев, А. Ю. Назаров, Э. Л. Варданын [и др.] // Быстрозакаленные материалы и покрытия : Материалы XVIII Международной научно-технической конференции, Москва, 19–20 октября 2021 года. – Москва: Издательство Пробел-2000, 2021. – С. 152-156.

9. Николаев, А. А. Формирование интерметаллидных слоев в поверхностном слое титановых сплавов при ионно-плазменной модификации / А. А. Николаев , А. Ю. Назаров , В. Р. Мухамадеев // III Международная конференция «Газоразрядная плазма и синтез наноструктур» : сборник трудов (г. Казань, 1-4 декабря 2022 г.) / М-во высшего образования и науки Рос. Федерации, М-во образования и науки Респ. Татарстан, Казанский нац. исследовательский технический ун-т и др. — Казань : Бук, 2022. — 676 с.