

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, доцент

Астафурова Елена Геннадьевна

Москва 2023

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ .....	11
1.1 Свойства титана и его сплавов .....	11
1.2 Основные методы поверхностного упрочнения титановых сплавов .....	14
1.3 Проблема разрушения покрытий .....	32
1.4 Комбинированные методы упрочнения поверхности титановых сплавов .....	34
1.5 Методы получения градиентных интерметаллидных поверхностных сплавов и покрытий системы Ti-Al в титановых сплавах.....	40
1.6 Постановка задач исследований.....	51
2 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ .....	53
2.1 Выбор исследуемого материала, покрытия и описание процесса ионно- плазменной обработки.....	53
2.2 Методы исследования.....	55
2.2.1 Микроструктурные исследования.....	55
2.2.2 Рентгеноструктурный анализ .....	56
2.2.3 Просвечивающая электронная микроскопия .....	57
2.2.4 Трибологические испытания .....	58
2.2.5 Определение адгезионной прочности сцепления покрытия с подложкой методом царапания (Scratch-test).....	58
3 СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЯ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ В ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ ВТ6 ДО И ПОСЛЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ.....	59
3.1 Структура, элементный и фазовый состав исходного алюминиевого покрытия и подложки из титанового сплава ВТ6.....	59
3.2 Структура, элементный и фазовый состав модифицированных слоев после ионного воздействия на образцы сплава ВТ6 с алюминиевым покрытием .....	68
3.3 Влияние продолжительности обработки на структуру, фазовый состав упрочненных слоев .....	80
3.4 Влияние температуры обработки на структуру и фазовый состав упрочненных слоев в титановом сплаве ВТ6.....	86

3.5 Влияние толщины исходного алюминиевого покрытия на фазовый состав упрочненных слоев .....	88
3.6 Анализ особенностей формирования интерметаллидных фаз при ионно-плазменной обработке титанового сплава с предварительно нанесенным алюминиевым покрытием .....	91
3.7 Выводы по Главе 3 .....	94
<b>4 ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СЛОЕВ В СПЛАВЕ ВТ6 .....</b>	<b>96</b>
4.2 Микротвердость исследуемых модифицированных слоев .....	96
4.3 Трибологические испытания исследуемых модифицированных слоев .....	97
4.4 Склерометрические испытания модифицированных слоев .....	112
4.5 Практическое применение разработанных покрытий на примере упрочнения детали «Шатун» .....	115
4.6 Выводы по Главе 4 .....	119
<b>5 ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>120</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>122</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А .....</b>	<b>140</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Титан и его сплавы широко применяются в аэрокосмической, автомобильной, морской, химической промышленности и медицине [1-3]. К достоинствам титановых сплавов относят высокие удельные механические свойства, коррозионную стойкость и биосовместимость [2]. В то же время, характерные для титановых сплавов низкие триботехнические свойства существенно ограничивают возможность их использования в качестве конструкционных материалов ответственных элементов машин и механизмов. Этот недостаток обусловлен высокой реакционной способностью поверхности изделий, выполненных из титановых сплавов. Модификация поверхности – это 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, основанные на модификации поверхностного слоя изделий с использованием электронно-ионно-плазменных методов воздействия [3]. Одним из распространенных методов является создание покрытий и поверхностных слоев с градиентным составом, структурой и свойствами [3]. Диффузионное насыщение поверхности титановых сплавов алюминием и формирование интерметаллических соединений системы Ti-Al являются одними из возможных подходов для получения таких слоев [1,2]. 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 (450–550) °С (интервал старения титанового сплава ВТ6), сопровождается образованием фазы  $TiAl_3$  в поверхностных слоях материала ввиду наименьшей энергии образования этой фазы, по сравнению с другими интерметаллидами в системе Ti-Al [2]. Обогащенный алюминием интерметаллид

$TiAl_3$ , несмотря на высокую стойкость к окислению, обладает низкой пластичностью, по сравнению с интерметаллидами  $TiAl$  и  $Ti_3Al$ . Фазы  $TiAl$  и  $Ti_3Al$  привлекательны также тем, что помимо повышенной стойкости к окислению они обладают высокой износостойкостью, но для их образования необходимо повышать температуры обработки [1,2]. 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 [3]. 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 при температурах ниже температуры плавления алюминия, на фазовый состав и микроструктуру титановых сплавов, а также на установление взаимосвязи формируемой структуры и свойств покрытий с физико-механическими свойствами получаемых материалов. 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 слоев, 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  $500\text{ }^\circ\text{C}$  до  $450\text{ }^\circ\text{C}$  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 мкм, вакуумно-дуговым методом с плазменным ассистированием, и последующую обработку в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления при температуре 500 °С 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°С) 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).

**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.

**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.

### **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.

### **Благодарности.**

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю **д.ф.-м.н. Астафуровой Елене Геннадьевне** за огромную поддержку,

внимательное отношение и профессиональную помощь при подготовке диссертационной работы;

**сотрудникам лаборатории «Технологии покрытий и специальных свойств поверхностей» УУНиТ**, в особенности руководителю **д.т.н. Рамазанову Камилу Нуруллаевичу**, за плодотворные обсуждения результатов, оказанную поддержку и **к.т.н. Назарову Алмазу Юнировичу** за поддержку, ценные обсуждения и советы, которые позволили улучшить работу;

**коллективу лаборатории «Физики иерархических структур в металлах и сплавах» ИФПМ СО РАН**, в особенности **Загibalовой Елене Андреевне**, **Панченко Марине Юрьевне** и **Реуновой Ксении Андреевне**, за содействие в проведении исследований с применением просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии и ценные советы;

заведующему лаборатории «Многофункциональных материалов» УУНиТ **к.т.н. Дьяконову Григорию Сергеевичу** и **м.н.с. Стоцкому Андрею Геннадиевичу** за оказанную помощь в работе на сканирующем электронном микроскопе и важные советы по работе.

# 1 ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ

## 1.1 Свойства титана и его сплавов

Титан — один из самых распространенных металлов в мире. Его содержание в земной коре составляет около 0,63 % по массе [1,2]. Это означает, что титан занимает девятое место среди всех элементов и седьмое место среди всех металлов. Это переходный металл, который находится в четвертом периоде и группе IVb периодической таблицы. Стимулом для разработки титановых сплавов, в течение последних шестидесяти лет, стала аэрокосмическая промышленность, когда возникла острая потребность в новых материалах с более высоким отношением прочности к весу. К преимуществам титановых сплавов относятся:

1. низкая плотность, которая находится между плотностью алюминия и железа и обеспечивает очень привлекательное соотношение прочности к весу, что позволяет создавать более легкие и прочные конструкции;
2. превосходная коррозионная и эрозионная стойкость во многих средах, в частности, устойчивость к точечной коррозии и коррозионному растрескиванию;
3. способность работать при повышенных температурах в диапазоне 300–600 °С.

За последние десятилетия было разработано множество материалов на основе титана для различных областей применения. Титановые сплавы обычно разделяют по фазовому составу на однофазные (псевдо- $\alpha$ ,  $\alpha$ -сплавы, псевдо- $\beta$  и  $\beta$ -сплавы) и двухфазные ( $\alpha+\beta$  сплавы мартенситного и переходного типов). Среди всех сплавов двухфазный сплав ВТ6 (Ti-6Al-4V, масс.%) в настоящее время является наиболее широко используемым высокопрочным титановым сплавом. Он находит применение в аэрокосмической, автомобильной, морской и химической промышленности, в медицине для изготовления медицинских протезов.

Несмотря на все преимущества, у титановых сплавов есть несколько недостатков, связанных с высокой реакционной способностью поверхности изготовленных из него изделий и конструкций [3]. Такая особенность титановых

сплавов сказывается на трибологических свойствах поверхности и обуславливает низкие характеристики при работе в парах трения и в условиях контактных нагрузок.

Атомный номер титана - 22, это переходный металл электронная конфигурация заканчивается на  $3d^2$ . Из-за того, что d-орбитали не заполнены полностью (соотношение степени заполнения d-орбиталей и коэффициента трения видно на рисунке 1.1), поверхность титана более активна, что обеспечивает адгезионную связь при контакте. Это, как правило, приводит к высокому коэффициенту трения и низкой износостойкости [4].

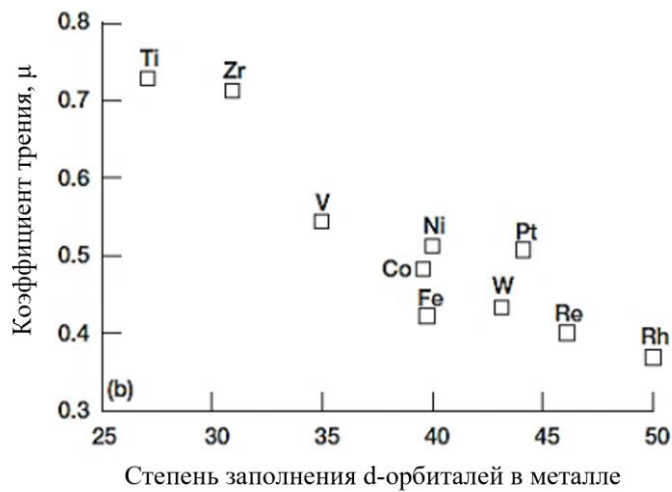


Рисунок 1.1 – Коэффициент трения для различных переходных металлов, находящихся в контакте с поверхностью алмаза, в зависимости от степени заполнения d-орбиталей в металле [5]

Модуль сдвига титана также влияет на его триботехнические свойства [5]. На рисунке 1.2 показана связь между модулем сдвига и коэффициентом трения. Материалы с низким модулем сдвига, к которым относится титан, как правило, демонстрируют большую адгезию с высоким коэффициентом трения. Отношение  $s/a$  влияет на сдвиговые свойства Ti из-за различного типа скольжения. Но ГПУ-металлы с отношением  $s/a$ , близким к идеальному значению 1,633, демонстрируют более низкие коэффициенты трения [6].

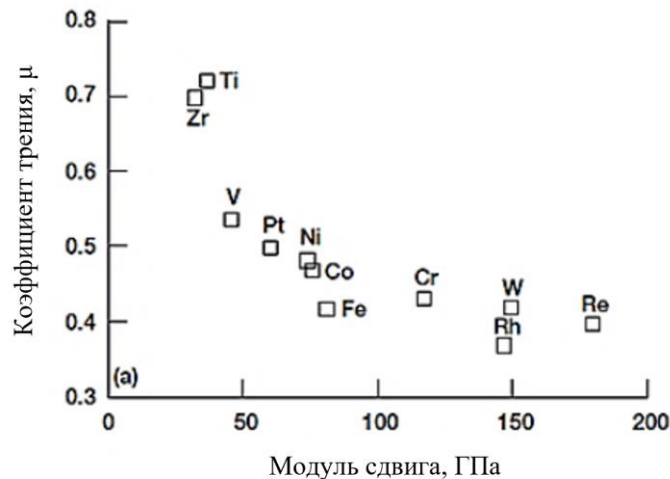


Рисунок 1.2 – Коэффициент трения для различных переходных металлов, находящихся в контакте с поверхностью алмаза, в зависимости от их модуля сдвига

Неудовлетворительные антифрикционные свойства титановых сплавов обусловлены его налипанием на большинство материалов, а пара трения титан-титан практически не используется на практике [7]. Процессы схватывания при трении элементов, изготовленных из титана, связаны, в том числе, с разрушением поверхностных оксидных пленок. В условиях трения это происходит из-за высоких удельных нагрузок в зоне контакта. При пластической деформации титан легко наклепывается, в месте контакта свободных от окислов поверхностей происходит диффузионная сварка. Прочность детали в месте контакта выше прочности основного металла из-за наклепа, но насыщение поверхностного слоя газами из окружающей среды в процессе трения также способствует повышению ее прочности. Разрушение такого контакта происходит в глубине металла и сопровождается наволакиванием и «вырывами» металла [8]. Исследования [9], посвященные механизмам изнашивания титановых сплавов, показали, что при работе в паре трения титан, в одном случае, переносится (налипает) на поверхность другого материала, в результате чего пара трения переходит из материал-титан в титан-титан. Другой случай возможен, когда более мягкий материал налипает на поверхность титана, и ситуация с изменением пары трения повторяется.

Для решения проблемы повышения триботехнических свойств титана и титановых сплавов были разработаны различные методы упрочнения их поверхности. Особенностью этих методов является локальность воздействия, т.е. упрочнение происходит только в поверхностных слоях, а внутренний объем сохраняет исходные свойства и структуру, полученные после упрочняющей термической обработки. Такой подход позволяет, во-первых, сохранить пластичную сердцевину, что благоприятно сказывается на усталостной прочности, во-вторых, снизить расходы электроэнергии и расходных материалов, необходимых для реализации упрочняющей технологии. Для формирования поверхностных упрочненных слоев применяются различные способы, которые основаны на воздействии на поверхность деталей, изготовленных из титановых сплавов, механически или энергетически. Рассмотрим подробнее каждый из методов.

## **1.2 Основные методы поверхностного упрочнения титановых сплавов**

**Методы упрочнения поверхности, основанные на механическом воздействии**, объединяет принцип формирования поверхностного наклепанного слоя [10-12]. Данный слой имеет мелкозернистую структуру и отличается от основы повышенными механическими характеристиками за счет образования значительной доли дефектов в структуре, которые обеспечивают повышенную прочность поверхности. Обобщенно такие методы называют методами поверхностной пластической деформации. Для титановых сплавов используют следующие методы:

### *Дробеструйная обработка*

Суть способа заключается в бомбардировке поверхности изделия шариками, чаще все керамическими, которые вызывают наклеп в поверхностном слое. Так как данное воздействие носит локальный характер, необходимо проводить сканирование поверхности с целью получения равномерных слоев. В результате такой обработки происходит упрочнение поверхности и формирование сжимающих остаточных напряжений [10].

### *Ультразвуковая обработка*

Ультразвуковая дробеструйная обработка похожа на обычную дробеструйную холодную обработку поверхности детали. Оба процесса используют ударное воздействие на поверхность детали, создают слой остаточных напряжений сжатия и, тем самым, улучшают механические свойства материала [11]. Они повышают долговечность и коррозионную стойкость детали под напряжением. Принцип действия ультразвуковой дробеструйной обработки состоит в следующем:

- 1) генератор создает электрические импульсы;
- 2) пьезоэлектрический преобразователь преобразует электрическую энергию в механические колебания;
- 3) высокочастотные вибрации передаются сонотродом на дробь, находящуюся в камере обработки;
- 4) хаотичное перемещение шариков дроби обеспечивает равномерную дробеструйную обработку различных деталей.

### *Виброгалтовка*

Метод упрочнения виброгалтовкой (незакрепленные детали) и виброударным способом (закрепленные детали) основан на том, что рабочей среде и помещенным в нее деталям с помощью вибратора сообщаются механические колебания с ускорением, значительно превышающим ускорение силы тяжести (10 – 12 g) при амплитуде от 1 до 10 мм и циклической частоте колебаний соответственно 50 – 20 Гц. Под действием механических колебаний рабочая среда приобретает энергию, достаточную для осуществления пластической деформации поверхностного слоя деталей. Обладая высокой относительной подвижностью, рабочая среда вступает в контакт со всеми фасонными поверхностями деталей, что обеспечивает равномерное формирование микрорельефа и упрочнение как наружных, так и внутренних поверхностей деталей [12].

Общими недостатками методов поверхностной пластической деформации, являются значительное ухудшение шероховатости поверхности, низкая термическая стабильность наклепанного слоя и повышенная реакционная

способность поверхности к насыщению примесей внедрения за счет дефектной структуры.

**Методы, основанные на энергетическом воздействии на поверхность,** лишены вышеуказанных недостатков и нашли более широкое применение в промышленности. Основной концепцией этих методов является воздействие на поверхность заряженными частицами или концентрированными потоками энергий с целью изменения элементного или фазового состава обрабатываемого материала. К данным методам относятся: химико-термическая обработка, нанесение покрытий, легирование поверхности, ионная имплантация, обработка поверхности лазерными и электронными пучками и т.д. Рассмотрим наиболее распространенные из данных методов.

*Ионная имплантация.* Метод ионной имплантации заключается в легировании тонких поверхностных слоев (от 0,01 мкм до 1 мкм) за счет облучения металлических материалов пучком ионов. Основным преимуществом ионной имплантации является возможность легировать металлы практически любым элементом [3]. Среди большого разнообразия видов ионной имплантации по энергиям ускоренных ионов и интенсивности ионного потока можно выделить следующие виды. Это – низкоэнергетическая ионная имплантация, имплантация ионов средних энергий, высокоэнергетическая ионная имплантация и сильноточная (высокоинтенсивная) ионная имплантация.

В работах Александрова Д.А., Мубояджяна С.А. [13] было детально изучено модифицирование поверхности титановых сплавов имплантированием различными элементами. Было показано, что модификация азотом, а также азотом и алюминием позволяет увеличить сопротивление износу более чем в 4 раза [14]. На практике, применительно к титановым сплавам, ионная имплантация показала высокую эффективность для повышения усталостных характеристик. Павлинничем С.П., Смысловым А.М. и др. [15] была показана возможность обработки лопаток авиационных двигателей и турбинных машин для повышения их предела выносливости и циклической долговечности.



Вместе с тем процесс ионной имплантации имеет ряд ограничений. Основное ограничение при ионной обработке однонаправленным пучком обусловлено тем, что этот процесс является "прямолинейным" (ускоренные ионы летят по прямолинейным траекториям). Поэтому ионную обработку невозможно применить к деталям со сложной геометрией. Также возникают серьезные технологические проблемы при обработке внутренних поверхностей.

Кроме того, для энергий, обычно используемых при ионной имплантации, пробег ионов в твердом теле небольшой. Как правило, проективный пробег ионов не превышает десятой доли микрометра, а, как известно, толщина получаемого поверхностного слоя примерно соответствует длине пробега внедряемых при имплантации ионов. Такая ионная обработка приводит только к поверхностному проникновению ионов и модификации тонкого слоя мишени [16, 17]. Также твердость упрочненных слоев обычно находится в пределах, характерных для твердорастворного упрочнения титановых сплавов 450–600 HV, а, как известно, износостойкость, в том числе, зависит от поверхностной твердости материала. Поэтому данную технологию, как единственный метод для повышения износостойкости, рассматривать нецелесообразно. Однако, в составе комбинированной обработки, включающей, например, предварительную ионную имплантацию и последующее нанесение износостойкого покрытия, она может быть эффективным способом повышения износостойкости и усталостной прочности материалов [18,19].

*Электроискровое легирование поверхности (ЭИЛ).* Суть метода заключается в нанесении на обрабатываемую поверхность, которая является катодом, покрытия, осаждаемого путем эрозии анода в искровом электрическом разряде и переноса частиц на катод [20]. Схема процессов, протекающих при ЭИЛ, показана на рисунке 1.3. Электрод (анод) с определенной частотой приближается к поверхности детали (катод) до появления пробоя искрового разряда. В результате горения разряда происходит расплавление анода и осаждение его материала на поверхность катода. Осажденный материал частично перемешивается с поверхностью детали, а остальная часть приваривается в виде покрытия.

Легирование носит локальный характер, поэтому необходимо проводить сканирование по поверхности для получения сплошного модифицированного слоя.

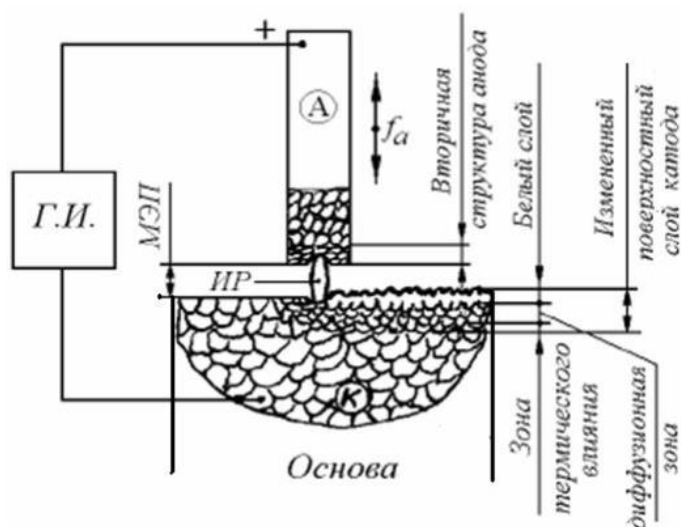


Рисунок 1.3 – Процесс электроискрового легирования [20]

В результате диффузионного перемешивания упрочненный слой обладает высокой адгезией с поверхностью. В качестве легируемых материалов используется множество металлов, а процесс можно проводить в различных газовых средах, получая тем самым нитриды, карбиды, оксиды и их комбинации с наносимыми металлами.

В первых работах ЭИЛ титановых сплавов с применением генераторов импульсов типа RC (реостатно-емкостные генераторы синусоидальных колебаний) и вибрирующих электродов-инструментов (ручной вариант ЭИЛ), был обнаружен эффект сильной эрозии титанового катода, особенно на начальном этапе процесса [21]. Скорость эрозии зависит от типа легируемого металла и уменьшается при легировании металлами IV–VI групп и их карбидами. Решение данной проблемы было достигнуто за счет оптимизации технологических параметров (скорости вращения детали, электрода и его перемещения) [21].

Дальнейшие исследования ЭИЛ титановых сплавов [22] показали возможность повышения износостойкости [23-25], в частности эрозионной стойкости [20], жаростойкости и коррозионной стойкости [26]. Преимуществом ЭИЛ является отсутствие термического воздействия в объеме основного

материала, хорошая адгезия модифицированных слоев и относительная простота метода. К недостаткам относят высокую шероховатость и пористость покрытий, и относительно низкую производительность. Несмотря на указанные преимущества, метод не нашел широкого применения для упрочнения титановых сплавов.

*Химико-термическая обработка.* Титановые сплавы реагируют при различных температурах со всеми элементами, кроме самых стабильных (инертные газы, щелочные, щелочноземельные и редкоземельные (кроме скандия) металлы), что дает возможность широкого спектра диффузионного насыщения поверхности деталей и конструкций, выполненных из титановых сплавов [2]. Для улучшения механических свойств титана и титановых сплавов применяются различные виды химико-термической обработки [27-30]. Оксидирование, цементация и азотирование являются наиболее часто промышленно применяемыми методами для улучшения поверхностных свойств титана и титановых сплавов.

*Оксидирование.* Оксидирование титановых сплавов считается наиболее ранней технологией химико-термической обработки. Титан имеет высокое сродство к кислороду, и уже при низких температурах на поверхности формируется защитная оксидная пленка. При термическом окислении эта оксидная пленка становится толще и тверже, обеспечивая дополнительную защиту от коррозии. При нагревании титана и титановых сплавов на воздухе при температуре 450–800 °С образование защитных оксидных пленок происходит в течение 2–10 минут [31]. В то же время эти оксидные слои достаточно хрупкие, поэтому легко разрушаются при механическом воздействии, то есть не могут значительно улучшить износостойкость титановых сплавов [31]. Относительно современным методом является плазменное электролитическое оксидирование, позволяющее получать протяженные (максимальная толщина около 500 мкм) износостойкие слои с превосходной адгезией. Плазменные термохимические взаимодействия в многоповерхностных разрядах приводят к росту покрытия в обоих направлениях от поверхности подложки [32].

*Цементация.* Цементация титана и титановых сплавов проводится в неокисляющих науглероживающих средах как в газообразном (ацетилен, метан и

др.), так и в твердом (графитовые покрытия) состояниях. Система фазового равновесия для Ti-C отличается от таковой для Ti-O и Ti-N, так как растворимость углерода в твердом состоянии в титане очень низкая. В результате цементации на поверхности формируется карбидный слой (TiC) и смешанный слой TiC+ $\alpha$ -Ti(C), который можно обозначить как диффузионный (рисунок 1.4).

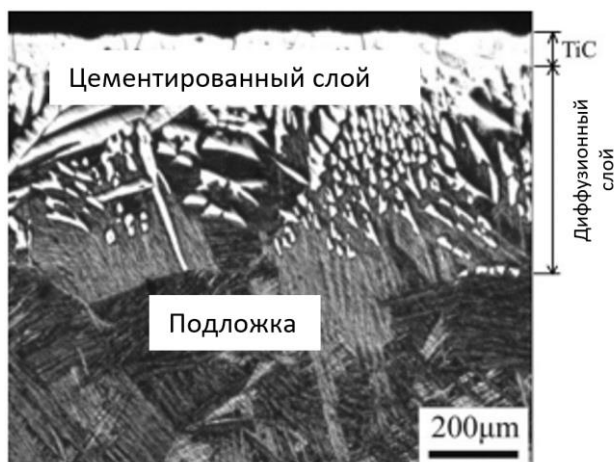


Рисунок 1.4 – Поперечный шлиф образца сплава Ti-6Al-4V, цементированного при температуре 950 °C в течение 2 ч [33]

Процесс цементации можно проводить при температуре до 1050 °C в углеродосодержащей среде. Науглероживание создает износостойкие поверхностные слои для титана и титановых сплавов, однако они обладают повышенной хрупкостью при ударных нагрузках и поэтому не нашли широкого практического применения.

*Азотирование.* Азотирование титана и титановых сплавов исследуется в течение многих лет и эффективно используется для повышения износостойкости. Азот имеет высокую растворимость в  $\alpha$ -Ti, поэтому при образовании твердых растворов поверхностный слой значительно упрочняется [34]. Процесс азотирования может привести к образованию на поверхности обрабатываемого материала нитридного слоя (слоя соединений с фазами TiN и Ti<sub>2</sub>N с твердостью, которая может достигать 3000 и 1500 HV, соответственно), имеющего характерный золотистый цвет [34]. Твердость нитридного покрытия зависит от состава и стехиометрии нитрида: например, 1200 HV для TiN<sub>0.6</sub> и 1900 HV для TiN<sub>0.97</sub> [35]. С повышением температуры азотирования относительная толщина нитридного слоя

уменьшается, а подслоя – увеличивается [36,37]. Процесс азотирования не может проходить на воздухе или в среде с наличием остаточного кислорода из-за склонности титана к образованию оксидной пленки  $TiO_2$ , а дальнейшее образование нитридов не происходит из-за более высокого сродства титана к кислороду.

К основным видам азотирования титановых сплавов относят: газовое, лазерное и ионное (плазменное).

*Газовое азотирование* считается самым распространенным методом, доступным для промышленного применения, поскольку в процессе газового азотирования на поверхности материалов легко образуется нитридный слой. Основным преимуществом газового азотирования является то, что оно не зависит от геометрии образца и не требует специального оборудования. Большим недостатком является то, что процесс требует высоких температур обработки (750–1000 °С) и продолжительной выдержки до 100 часов. Хорошо известно также, что газовое азотирование уменьшает предел усталости титановых сплавов [34]. Микротвердость обработанного сплава изменяется в интервале от 450 до 1800 HV для титановых сплавов Ti-6Al-4V (BT6) и Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo. Получаемые нитридные слои обладают толщиной в диапазоне 2–15 мкм для сплава BT6 [38-45].

*Ионно-лучевое азотирование* является еще одним методом упрочнения поверхности титана и титановых сплавов. Обработанная поверхность подвергается воздействию ионного пучка с использованием газов  $N_2$  и Ar. Азот бомбардирует поверхность образца и в основном приводит к десорбции и распылению атомов примесей. Данные в литературе показывают, что обработка проводится при температурах от 500 до 900°С в течении 0,5 - 20 часов. После такой обработки поверхностная микротвердость составляет 800–1200 HV, а толщина нитридного слоя - 5-8 мкм для сплавов Ti-6Al-4V (BT6) и Ti-8Al-1Mo-1V [46-49].

*Лазерное азотирование* основано на проплавлении поверхности (глубиной от 1 до 1,5 мкм) с использованием сфокусированного лазерного луча в среде газообразного азота для формирования твердого слоя нитрида титана. Данный метод имеет преимущество, потому что он обеспечивает превосходную

адгезионную связь между упрочненным поверхностным слоем и подложкой. Азот подается через сопло в ванну расплава, угол между соплом и поверхностью подложки должен быть не менее  $30^\circ$ . В результате, для сплава ВТ6 была достигнута микротвердость 900 и 1300 HV [50], авторы варьировали параметры обработки, такие как энергия лазерного импульса, скорость сканирования и концентрация азота. К недостаткам метода, в целом, относят то, что он требует специального оборудования, и затруднительна обработка деталей со сложной геометрией. При лазерном азотировании титановых сплавов происходит также поверхностное растрескивание [49,50].

*Ионно-плазменное азотирование в аномальном тлеющем разряде* представляет собой процесс насыщения поверхности азотом при ионизации азотосодержащей атмосферы в тлеющем разряде при аномальном режиме горения. Ионизация азотосодержащей среды позволяет ускорить диффузию за счет активации как самой насыщающей среды, так и за счет травления оксидных пленок и активации поверхности в режиме ионной чистки аргоновой плазмой. Поверхностный слой титановых сплавов после ионно-плазменного азотирования в аномальном тлеющем разряде в основном состоит из моонитрида титана TiN ( $\delta$ -фаза), который имеет золотистый цвет. Под этим внешним слоем находится темный подслой нитрида  $Ti_{2-3}N$  с тетрагональной решеткой ( $\epsilon$ -фаза), который, по мнению некоторых авторов [51], образуется из  $\delta$ -фазы при охлаждении. Ниже располагается протяженная диффузионная зона – твердый раствор азота в титановой матрице. С увеличением температуры азотирования толщина слоя моонитрида титана уменьшается, в то время как слой нитрида  $Ti_{2-3}N$  растет. Это объясняется интенсификацией катодного распыления с повышением температуры азотирования и большей интенсивностью распада TiN при охлаждении от высоких температур. После насыщения при более высоких температурах прочность покрытия несколько уменьшается вследствие коагуляции выделившихся частиц  $\epsilon$ -фазы и образования альфированного слоя (рисунок 1.5).

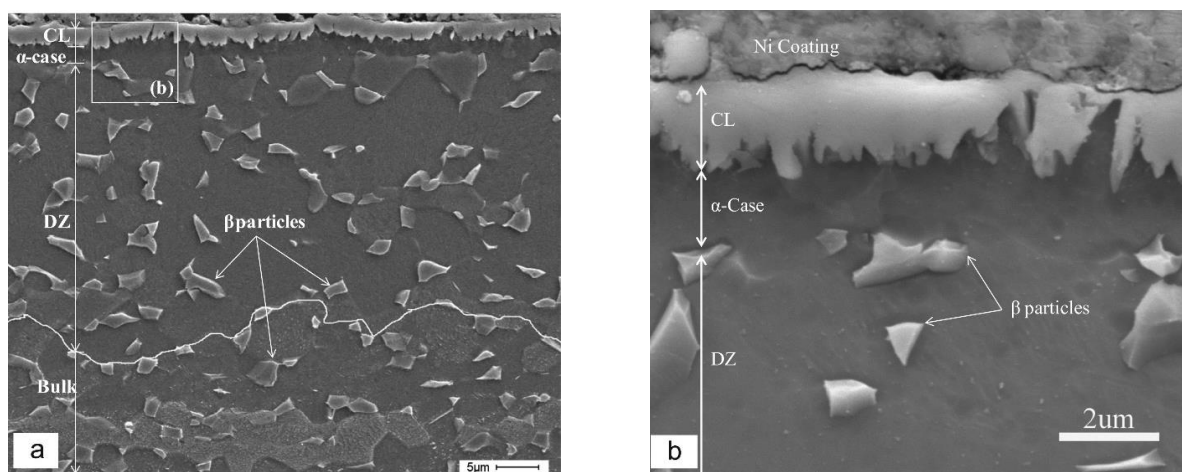


Рисунок 1.5 – СЭМ-изображения структуры поперечного сечения азотированной поверхности. На рисунке (б) показано увеличенное изображение области, выделенной на рисунке (а) (CL – слой соединений (нитридов);  $\alpha$ -case – альфированный слой; DZ – диффузионная зона; bulk – основа) [52]

Несмотря на то, что этот метод наиболее часто используется в промышленности (по сравнению с другими ионно-плазменными методами), он не лишен недостатков. К ним обычно относят снижение скорости азотирования ввиду наличия остаточного кислорода или/и возможного его натекания в вакуумную камеру. Связано это с тем, что тлеющий разряд горит в диапазоне давлений 50–1000 Па. Данный недостаток для азотирования стальных изделий решается за счет применения водорода при ионной очистке и во время самого процесса насыщения, однако для титановых сплавов добавление водорода недопустимо ввиду охрупчивания поверхности изделий. Дальнейшее развитие ионно-плазменных методов азотирования направлено на повышение характеристик разрядов и уменьшение рабочего давления в камере, что привело к появлению методов, основанных на использовании несамостоятельных разрядов.

*Ионно-плазменное азотирование в несамостоятельном тлеющем разряде с полым катодом*, размещенным в центре вакуумной камеры, проводится в следующей последовательности. При давлении аргона в вакуумной камере  $p_{Ar} = 4,4 \cdot 10^{-1}$  Па, подаче отрицательного напряжения (напряжения горения)  $U_p = -1,5$  кВ и токе генератора газоразрядной плазмы на основе дугового разряда с холодным полым катодом  $I_p = 50$  А, осуществляется ионная очистка и тренировка полого

катода в течение 10–20 минут. Затем в генератор напускается смесь рабочего газа ( $\text{Ar}+\text{N}_2$ ,  $\text{Ne}+\text{N}_2$ ,  $\text{He}+\text{N}_2$ ) или чистый азот. Устанавливается требуемое давление 2–4 Па и зажигается несамостоятельный тлеющий разряд. Процесс азотирования может проводиться при различных температурах, регулируемых за счет изменения тока разряда. Ресурс работы катода составляет более 100 часов за счет «перепыления» материала стенок полого катода [53,54]. Поверхностный нитридный слой после азотирования имеет субмикроструктурное строение с размером кристаллитов ~ 350-400 нм и состоит из фаз  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti}_2\text{N}$ . Толщина данного слоя уменьшается от 1,5 до 0,1 мкм по мере снижения температуры азотирования от 850 до 550 °С. Толщина промежуточного диффузионного слоя уменьшается от 70 до 15 мкм при снижении температуры азотирования от 850 до 550 °С. За слоем диффузионного насыщения идет слой термического влияния, плавно переходящий в основной объем материала [53].

В работах [55,56] предложен способ азотирования в несамостоятельном тлеющем разряде с полым катодом большого размера. Данный способ отличается от предыдущего тем, что плазмогенератор теперь используется для генерации электронов в полый катод, которым является вся камера. Таким образом данный метод позволяет генерировать плазму во всем объеме камеры, что, несомненно, актуально для промышленного применения. Тлеющий разряд зажигается во всем объеме между водоохлаждаемым трубчатым анодом и полым катодом (вакуумной камерой). Для облегчения зажигания тлеющего разряда и устойчивого его горения при малых давлениях применяется источник электронов на основе дугового разряда с интегрально холодным полым катодом.

В результате азотирования титана ВТ1-0 в несамостоятельном тлеющем разряде с полым катодом большого размера образуются нитридный и диффузионный слои. Толщина нитридного слоя составила 2,0–2,3 мкм для гелиево-азотной смеси, 1,3–1,7 мкм для аргоно-азотной смеси и менее 0,5 мкм для чистого азота. Фазовый состав азотированных слоев состоит из:  $\alpha\text{-TiN}_{0,3}$ ,  $\zeta\text{-Ti}_4\text{N}_{3-x}$ . Фазы  $\text{TiN}$  и  $\text{Ti}_2\text{N}$  не были обнаружены, что может быть связано с малой толщиной нитридного слоя. Вследствие того, что азотирование происходит при низком



давлении ( $\approx 1$  Па), длина свободного пробега ионов, бомбардирующих поверхность обрабатываемых образцов, сравнима с шириной катодного слоя. В этих условиях ионы с энергией, равной катодному падению потенциала (300–400 В), эффективно распыляют поверхностную оксидную пленку, препятствующую диффузии азота вглубь образца, способствуя тем самым созданию благоприятных условий для азотирования титана. Во время процесса могло происходить травление нитридной пленки, в связи с чем фазы моонитрида титана не были обнаружены авторами [56].

*Азотирование в плазме сильноточного несамостоятельно тлеющего разряда* предложено в работе [57]. Основной несамостоятельный тлеющий разряд зажигается между полым катодом, роль которого выполняют стенки вакуумной камеры, и неохлаждаемым плоским анодом, вводимым через боковой фланец камеры. Соотношение площадей катода и анода составляет 1:74. Для стабильного зажигания и горения тлеющего разряда при низких рабочих напряжениях и давлениях используется инжекция электронов из плазмы вспомогательного дугового разряда через сетчатый эмиссионный электрод. Фазовый анализ показал, что слои состоят в основном из нитридов титана ( $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti}_2\text{N}$ ) и твердого раствора внедрения (азота) в титане. В результате азотирования титана ВТ1-0 при температуре  $730^\circ\text{C}$  в атмосфере азота в течение 2 часов поверхностная микротвердость возросла на 55%, а глубина азотированного слоя составила 50 мкм. Использование импульсного режима горения разряда позволила увеличить микротвердость поверхности на 85% при сохранении толщины слоя неизменной (50 мкм). Авторы это объясняют тем, что в импульсном режиме горения в поверхностных слоях происходит большее насыщение азотом, что и сопровождается увеличением микротвердости.

*Азотирование при атмосферном давлении плазмотроном* было предложено в работе [58]. Суть данного метода заключается в получении азотированных слоев при атмосферном давлении при помощи дугового разряда постоянного тока в азоте. Во время данного процесса образуется толстый слой нитрида  $\text{TiN}$ , обеспечивающий отличную износостойкость и фрикционные свойства. Преимущества способа состоят в том, что нет необходимости в сложном и

дорогостоящем оборудовании, а азотированные слои имеют хорошую адгезию с подложкой. Недостатками данной технологии является высокая шероховатость поверхности после обработки, для работы плазмотрона необходима специальная звукопоглощающая комната, для обработки сложнопрофильных деталей необходимо использовать роботизированный манипулятор для перемещения плазмотрона или детали.

В работе Вершинина Д.С. и др. [59] *азотирование проводилось в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления.* Для генерации плазмы был выбран плазмогенератор «ПИНК» на основе несамостоятельного дугового разряда с полым катодом, который способен создавать однородную газоразрядную плазму в вакуумных объемах до  $\sim 0,3 \text{ м}^3$  с концентрацией  $n_e = 10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-3}$ . Суть способа заключается в следующем: в вакуумную камеру (давление -  $2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ ) через катодные полости плазмогенераторов подается рабочий газ ( $\text{Ar}, \text{N}_2$ ). После подачи рабочего газа и установления в камере давления  $p = 0.9 \div 1 \text{ Па}$  включаются накалы комбинированных катодов и подается напряжение  $\sim 70 \text{ В}$  на разрядный промежуток, в результате чего происходит зажигание диффузной дуги низкого давления с накаливаемым катодом. Такой разряд эффективно генерирует низкотемпературную стационарную газоразрядную плазму без катодного пятна. Процесс обработки материалов в такой плазме может продолжаться от нескольких минут до десятков часов. При смене положений ключей клемма положительного потенциала дополнительного источника тока оказывается замкнутой на оснастку с образцами, а отрицательная – на катоды плазмогенераторов. В этом режиме оснастка становится анодом, и электроны разряда эффективно нагревают её. Попеременным чередованием режимов реализовывался процесс азотирования.

Несмотря на то, что было предложено множество способов ионного азотирования титановых сплавов, в том числе и при низких температурах, практического применения для обработки титановых сплавов большинство из описанных выше методов не нашло. По всей видимости это связано, как с технологическими трудностями некоторых методов, так и с относительно низкими

физико-механическими свойствами поверхностных слоев при обработке в температурном диапазоне старения титановых сплавов.

*Нанесение покрытий.* Наиболее эффективным способом повышения износостойкости титановых сплавов является нанесение твердых покрытий. Создание прогрессивных технологий нанесения покрытий, разработка нового и модернизация существующего оборудования для их синтеза позволило осуществить настоящий прорыв в области поверхностной модификации материалов, что, в свою очередь, позволило существенно повысить их эксплуатационные характеристики [60,61]. К таким характеристикам относятся, в частности, твердость поверхностного слоя, теплостойкость, низкая адгезия с контртелом, стойкость к диффузионному и химическому взаимодействию в паре трения, стойкость к окислению при повышенных температурах, сопротивляемость разрушению, особенно в условиях действия знакопеременных механических и термических напряжений, и ряд других свойств. При нанесении износостойкого покрытия на титановые сплавы увеличивается микротвердость поверхностного слоя, что, в соответствии с теорией адгезионного износа, уменьшает величину удаляемых частиц, вызывая значительное уменьшения интенсивности износа. В этом случае интенсивность износа снижается также за счет увеличения срока службы деталей до момента местного усталостного разрушения (т.е. увеличивается количество циклов образования и разрушения мостиков схватывания до начала усталостного отрыва микрочастиц). [60].

Авторами [61] была представлена схема развития направления по формированию износостойких *PVD (Physical vapor deposition)* покрытий (рисунок 1.6). Первое применение получили монослойные однофазные покрытия на основе карбидов и нитридов титана TiN и TiC. Поначалу область использования покрытий на основе тугоплавких соединений титана ограничивалась режущим инструментом [62]. Наравне с TiN широкое распространение в промышленности получили также покрытия CrN, которые характеризуются сочетанием высоких механических, трибологических, коррозионных свойств и стойкостью к высокотемпературному окислению [63]. Дальнейшим развитием этого направления стало легирование

покрытия на основе TiN и CrN другими металлами или газами [64]. Несмотря на это, одной из самых распространенных систем остается система Ti-Al-N [65]. Легирование нитрида титана алюминием позволило повысить жаростойкость покрытия при изнашивании за счет образования оксида алюминия в процессе трения. Карбонитридные покрытия [66,67] совмещают в себе такие привлекательные свойства как пластичность, характерная для нитридных покрытий, и низкий коэффициент трения с высокой твердостью, типичный для карбидных систем.

Многослойные покрытия состоят из набора последовательно осаждённых слоёв с явной границей раздела между ними. В пределах одного слоя покрытие гомогенно как по составу, так и по структуре. Многослойный подход позволяет существенно изменять свойства материала по сравнению с монослойными покрытиями [68,69]. При разработке многослойных покрытий важную роль играют такие параметры, как количество слоёв, толщина каждого слоя, соотношение толщин слоёв и период чередования слоёв. Варьируя эти параметры, можно существенно повысить (по сравнению с материалами слоёв) механические и трибологические свойства покрытий, их термическую стабильность, стойкость к циклическим ударным нагрузкам [70].



Рисунок 1.6 – Схема, демонстрирующая процесс развития подходов к формированию структуры и состава покрытий [61]

На сегодняшний день существует более тридцати методов нанесения покрытий [60], которые также могут быть применимы для упрочнения титановых сплавов. Среди многообразия технологий нанесения покрытий наибольшее распространение получили способы, основанные на осаждении из паровой фазы за счет физических *PVD* и химических *CVD* (*Chemical vapor deposition*) процессов. В частности, популярны такие методы как магнетронное распыление (*magnetron sputtering*) и вакуумно-дуговое осаждение покрытий (*Arc-PVD evaporation*) (рисунок 1.7). Данные методы позволяют получать сплошные твердые покрытия с хорошей адгезией с основой и возможностью управлением архитектурой покрытия. Энергоэффективность *PVD*-методов обуславливает их широкое использование в производстве. Это было продемонстрировано в нескольких исследованиях по оценке устойчивости производственных процессов, потребления энергии и материалов в процессах нанесения покрытия [71].

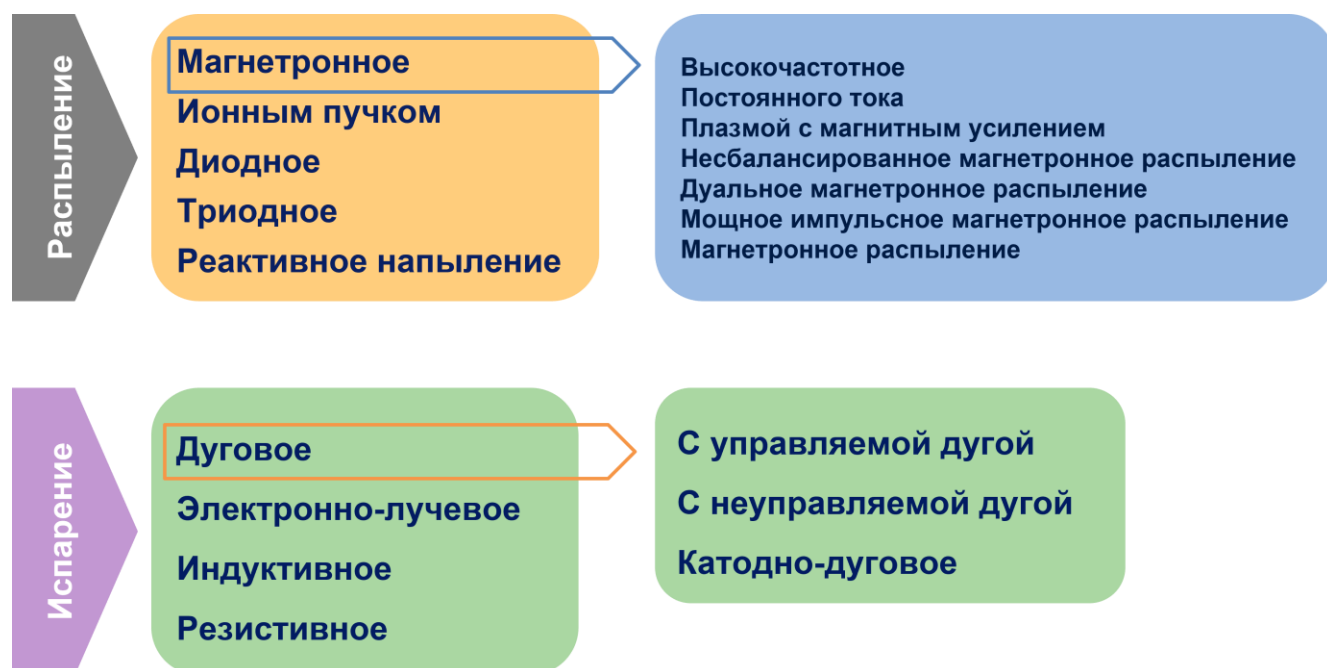


Рисунок 1.7 – Современные *PVD*-методы нанесения покрытий, нашедшие практическое применение [71]

Сравнительное исследование, опубликованное *Gassner et al.* [72] показало, что потребление энергии (время технологического цикла  $\approx 5$  часов, толщина покрытия 3 мкм) при осаждении покрытия TiN с использованием метода магнетронного распыления (*MS*) составляет 112 кВт·ч, при осаждении покрытия

TiCN с использованием метода катодно-дугового ассистированного осаждения (CAE) - 101 кВт·ч (время технологического цикла 3,5 часа, толщина покрытия 2,5 мкм). Эти величины существенно меньше потребления (974 кВт·ч) при напылении покрытия TiCN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом CVD (время технологического цикла: 18,5 часов; толщина покрытия 10 мкм). Несмотря на то, что толщина покрытия при PVD методах была ниже (примерно в 4 раза), разница в энергопотреблении с CVD меньше в 9 раз, а суммарная продолжительность обработки меньше в 4 раза. Процесс PVD, особенно процесс напыления, не требует очень высоких температур, таких как для процесса CVD. В методе CVD наибольшие энергозатраты приходится на стадию нагрева поскольку необходимо обеспечить температуры в интервале 750–1150 °С, а магнетронное осаждение требует более низких температур 350–600 °С (рисунок 1.8).

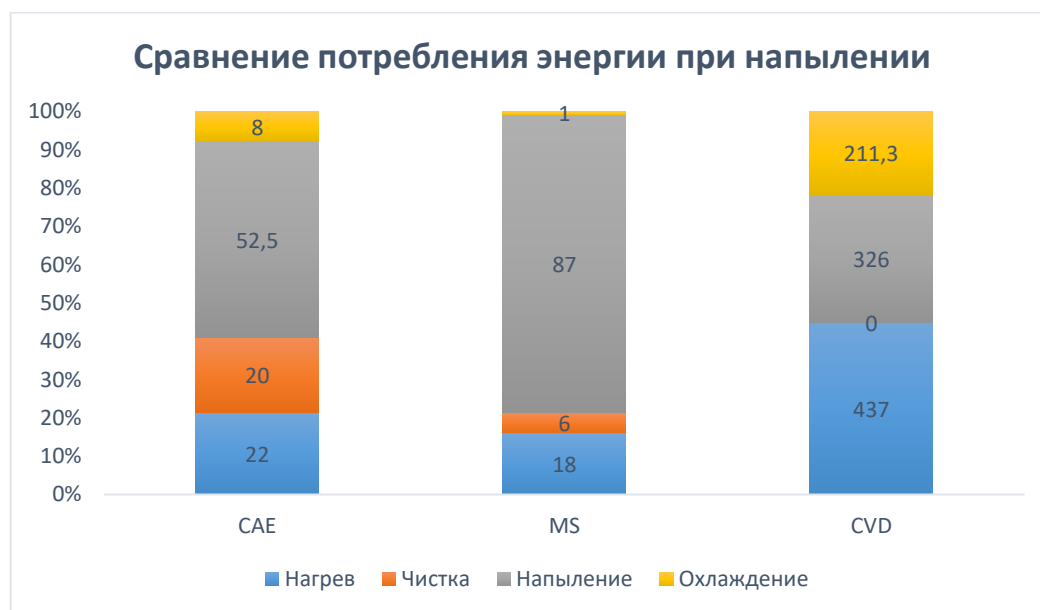


Рисунок 1.8 – Потребление энергии на различных этапах процесса PVD (центральный и левый столбцы) и CVD (правый столбец). Значения приведены в кВт·ч [72].

В методах PVD теплофизические процессы распыления и/или испарения материала мишени (катода) в вакуумной камере в инертной или реакционной атмосфере являются основой осаждения покрытий. В результате на поверхности

формируются покрытия из чистых металлов в случае осаждения в инертной атмосфере или их химических соединений (нитриды, карбиды, оксиды и их комбинации) при напылении в реакционной атмосфере. Выбор оптимального процесса нанесения покрытий *PVD* определяется требуемыми эксплуатационными свойствами изделий, надежностью обеспечения этих свойств, а также – экономическими и экологическими факторами [60].

*Магнетронные распылительные системы* уже многие десятилетия применяются для нанесения различных покрытий. Наиболее часто их можно встретить в установках для нанесения износостойких покрытий на металлорежущий инструмент [73]. Магнетронные покрытия характеризуются высокой плотностью и сплошностью, отсутствием пор и микрокапель. Применительно к титановым сплавам, магнетронные системы используются для нанесения кальций-фосфатных биосовместимых покрытий [74-79] и износостойких покрытий [80-83]. Магнетронные системы хорошо применимы в условиях нанесения тонких пленок необходимого состава, однако в рамках производства остается открытым вопрос масштабируемости применительно к партии деталей и к сложнопрофильным поверхностям.

*Катодно-дуговое осаждение* основано на генерации вещества катодным пятном вакуумной дуги сильноточного, низковольтного разряда, который развивается исключительно в газовой (паровой) фазе вещества катода. Катодное пятно имеет относительно небольшие размеры (от  $10^{-8}$  до  $10^{-4}$  м в диаметре), являясь интенсивным источником плазмы с плотностью тока порядка  $10^6$ – $10^{12}$  А·м<sup>-2</sup>. Скорость перемещения пятна определяется коэффициентами, учитывающими ряд факторов (материал катода, давление в камере, параметры внешних магнитных полей и т.д.).

Скорость эрозии катода связана с состоянием его поверхности, наличия загрязнений или оксидных пленок. Катодным пятном вакуумно-дугового разряда эмитируются также «микрокапли» катодного материала с размерами 0,05–1 мкм [60]. При этом если капельная фракция обладает размерами более 1 мкм, то, как правило, она осаждается на стенках камеры и испарителя из-за недостаточной

относительно массы капель энергии. «Микрокапли» с размером до 1 мкм могут осаждаться на границах «покрытие - подложка», на внешней поверхности покрытия, а также внедряться в структуру покрытия, являясь существенным дефектом, снижающим эксплуатационные характеристики изделий. В случае расположения «микрокапель» на границах между слоями покрытия и/или на границе «покрытие-подложка» значительно снижается адгезионная прочность покрытия. При появлении «микрокапель» на поверхности покрытия снижается износостойкость ввиду их адгезионного взаимодействия с парой трения и дальнейшего отрыва этих частиц. Наличие микрокапельной фракции — это основной недостаток метода.

Преимущества метода катодно-дугового осаждения заключаются в следующем: для него характерна высокая скорость роста покрытий (до 1–1,5 мкм в зависимости от распыляемого материала и конфигурации вакуумной камеры), возможность управлять составом покрытия, используя одновременно несколько катодов или один многокомпонентный катод, высокая адгезионная прочность покрытий.

Нанесение покрытий позволило кратно повысить износостойкость титановых сплавов в некоторых условиях [63-70]. Однако несмотря на достигнутый прогресс в развитии методов осаждения и в архитектуре покрытий, применение лишь одного метода осаждения покрытия не позволяет полностью решить проблему низких трибологических свойств титановых сплавов. Проблема, которая обозначила себя при разработке методов поверхностного упрочнения титановых сплавов и которую необходимо решить в дальнейшем, лежит в значительном несоответствии физико-механических свойств между покрытием и основным материалом.

### **1.3 Проблема разрушения покрытий**

Свойства покрытий в основном зависят от их химического состава, структуры (размер и форма зерен, плотность дефектов, плотность покрытия) и остаточных напряжений, которые определяются способом и параметрами



осаждения. Но твердое тонкое покрытие часто не может сопротивляться пластической деформации подложки без разрушения, особенно если прочностные свойства подложки существенно ниже, чем у покрытия [84-88]. XiaoHuang с соавторами [89] показали, что несоответствие значений модуля упругости покрытия и подложки влияет на износостойкость покрытия (рисунок 1.9). В частности, износостойкость покрытия, осажденного на подложку из твердого сплава, в 5–7 раз выше, чем у покрытия на медной подложке.

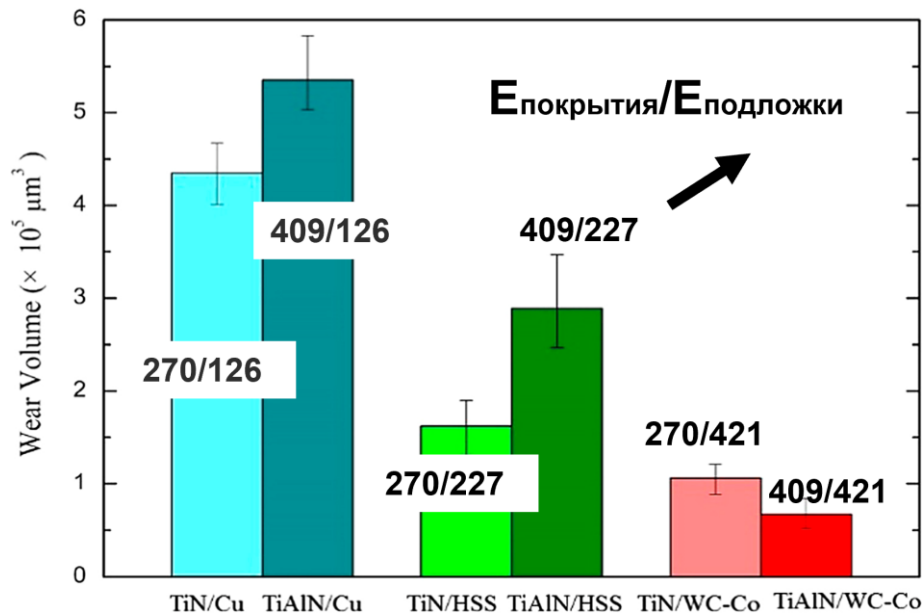


Рисунок 1.9 – Износ поверхности при различном соотношении модулей упругости покрытия и подложки [89]

Механизмы деформации и разрушения покрытий зависят не только от механических свойств покрытия и подложки, но также и от условий работы всего материала. Даже создание многослойных систем не позволило полностью устранить проблему образования трещин в покрытии при ударных или высоких контактных нагрузках. В работе [90] были исследованы монослойные и многослойные покрытия системы Ti-Al-N на титановом сплаве. Было показано, что даже в многослойных системах в керамических слоях образуются трещины (рисунок 1.10), однако пластичные слои выполняли свои функции, препятствовали распространению трещин, но все равно разрушались при повторном нагружении.

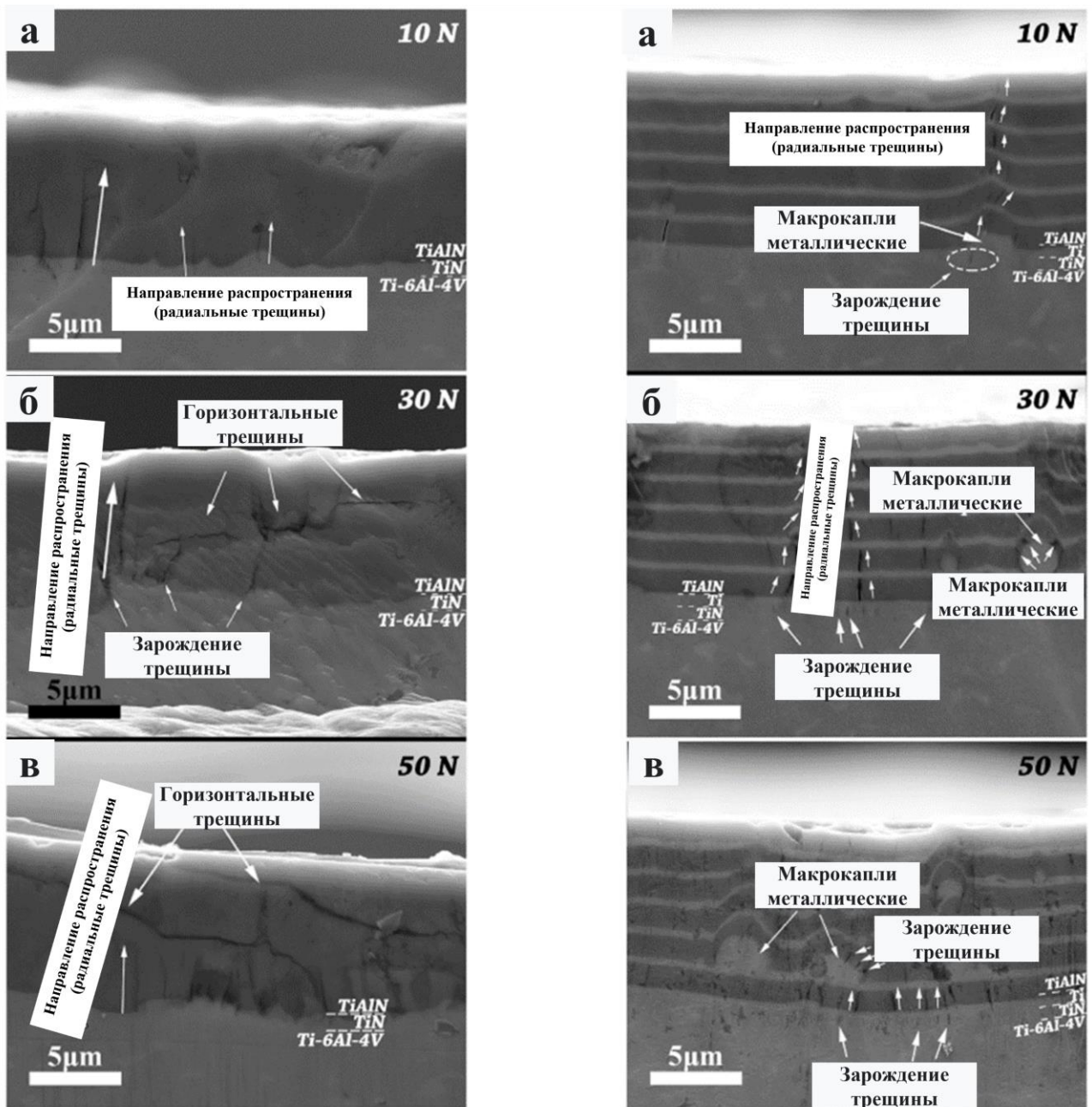


Рисунок 1.10 – Поперечные шлифы монослойных (левые изображения) и многослойных (правые изображения) покрытий после скретч-теста: а – нагрузка 10 Н, б – 30 Н, в – 50 Н [90]

#### 1.4 Комбинированные методы упрочнения поверхности титановых сплавов

Проблему адгезионной прочности покрытий и их термомеханической совместимости с материалом подложки можно решить, если модифицировать поверхностный слой титанового сплава без формирования резкой границы раздела с подложкой.

Износостойкие слои в титановых сплавах могут быть получены ионно-плазменным азотированием, но такой способ обработки подходит только для условий трения при низких напряжениях и низких скоростях, поскольку при высоких нагрузках модифицированные слои растрескиваются и расслаиваются [91]. Эту проблему можно решить за счет увеличения толщины модифицированных слоев, но с использованием методов плазменной ХТО их формировать сложно. Кроме того, увеличение толщины модифицированных слоев может вызвать увеличение остаточных напряжений и привести к отслоению упрочненного слоя в процессе изнашивания.

Для решения данной проблемы был предложен метод плазменного поверхностного легирования с использованием двойного тлеющего разряда [92,93]. Во время работы один тлеющий разряд использовали для нагрева и активации подложки, а другой - для образования активных атомов Мо, которые диффундировали в подложку с образованием поверхностного сплава. При этой обработке электродом была пластина чистого Мо. Перед диффузией поверхность сплава ВТ6 очищалась бомбардировкой ионами аргона. Легирование проводилось в два этапа: (1) изготовление диффузионного слоя Мо в течение первых 30 мин в чистом газообразном аргоне и (2) изготовление твердого модифицированного Мо-Н слоя в газовой смеси аргон-азот (180 мин при  $T = 830\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Модифицированный слой состоял из нитрида  $\text{Mo}_2\text{N}$ . За счет диффузионного взаимодействия с подложкой слой имел отличную адгезию с подложкой, а его микротвердость достигала  $1588\text{ HV}_{0.01}$ . В результате такой обработки износостойкость титанового сплава была значительно увеличена.

В работах Н. Н. Черенды, В. И. Шиманского и др. [94] был предложен способ поверхностного легирования титана цирконием и другими элементами. Основная идея заключалась в предварительном осаждении покрытия из легирующих элементов и последующего легирования при помощи компрессионных плазменных потоков (КПП) и сильноточных электронных пучков (СЭП, на ускорителе SOLO, разработанном в Институте сильноточной электроники СО РАН) [10,95,96]. В результате воздействия КПП и СЭП на титан с предварительно нанесенным

металлическим покрытием происходило плавление как покрытия, так и поверхностного слоя подложки. С увеличением плотности поглощенной энергии толщина расплава, определяемая по поперечному сечению как слой, содержащий цирконий, увеличивалась от 10 до 17 мкм в случае воздействия СЭП и от 10 до 20 мкм — при воздействии КПП. Из характера распределения циркония по глубине следовало, что имеет место недиффузионный механизм массопереноса, обеспечивающий легирование поверхностного слоя титана цирконием.

В диссертации А.Г. Сбитнева [3] предложен способ упрочняющей поверхностной обработки, заключающийся в комбинации ультразвуковой обработки и полиионной имплантации. Такая технология обеспечила интенсификацию процесса имплантации и привела к образованию субмикроструктурной структуры с высокой плотностью дефектов кристаллического строения в модифицированных слоях. Отмечается формирование упрочненных слоев большой толщиной (с прониканием имплантируемых ионов на глубину до 960–1100 нм от поверхности мишени) с достаточно равномерным распределением имплантируемых ионов в структуре (в работе использованы ионы меди и железа).

В работе [97] был предложен способ комбинированной обработки титановых сплавов, заключающийся в совмещении двух методов нанесения покрытия: термического напыления и вакуумно-дугового осаждения. Разработанное градиентное покрытие включало в себя толстый слой (сотни микрометров), нанесенный реактивно-плазменным методом, и достаточно тонкий (несколько микрометров) верхний слой, нанесенный вакуумно-дуговым методом. Такое градиентное покрытие обладает значительно улучшенной структурной целостностью и более высокой прочностью при высоких контактных нагрузках по сравнению с существующими решениями. Но данный метод технологически сложен в освоении и экономически нецелесообразен ввиду необходимости закупки двух установок для нанесения покрытий. Также остается нерешенным вопрос напыления на внутренние поверхности небольшого диаметра.

В работе [98] был предложен комбинированный метод формирования интерметаллидных слоев, основанный совмещении ультразвуковой обработки и электроискрового легирования. Авторы называют данный метод ультразвуковая ударная электроискровая обработка (УЭО). Для реализации метода была спроектирована установка, показанная на рисунке 1.11. В этой установке ультразвуковой преобразователь преобразует электрическую энергию ультразвукового генератора в ультразвуковые колебания с частотой 20 кГц. Под статическим давлением ударный шар быстро вибрирует между ультразвуковым преобразователем и поверхностью образца (мишени). Для совмещения электроискрового процесса с ультразвуковой ударной обработкой ударный шар и мишень подключались к аноду и катоду соответственно источника постоянного тока. Источник питания постоянного тока, ударный шар, мишень и провода составляли электроискровую цепь.

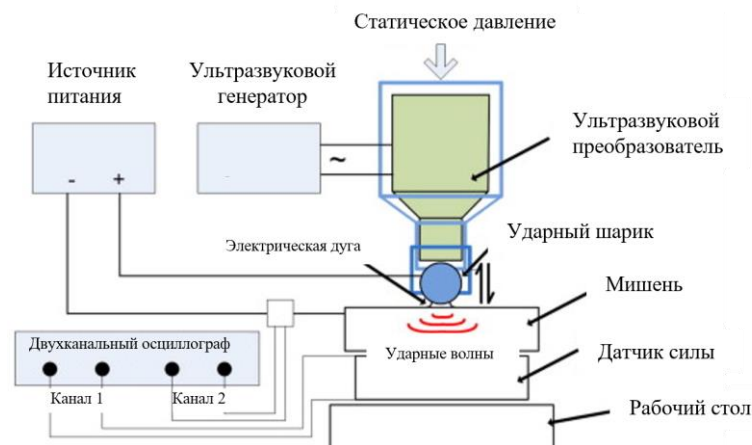


Рисунок 1.11 – Схема установки для реализации метода ультразвуковой ударной электроискровой обработки

После УЭО образец состоял из внешнего покрытия (10-15 мкм, плотного, без явных трещин) и внутреннего наклепанного слоя (рисунок 1.12). В модифицированном слое формировались интерметаллические соединения (в основном  $TiAl_3$  и  $Ti_3Al$ ) и небольшое количество оксидов  $Al_2O_3$ . Максимальная микротвердость покрытий составляет около 540 HV у поверхности и 380 HV на глубине 8 мкм. Затем она постепенно снижается до микротвердости подложки

(сплав Ti–6Al–4V). В полученных градиентных покрытиях формируются остаточные напряжения сжатия, значение которых составляет -585,89 МПа, что может способствовать повышению стойкости покрытий к износу, усталости и коррозии под напряжением. Метод УЭО из-за локальности имеет ограничение, обработка изделий со сложной геометрией и/или большой партии деталей становится технологически сложной задачей.

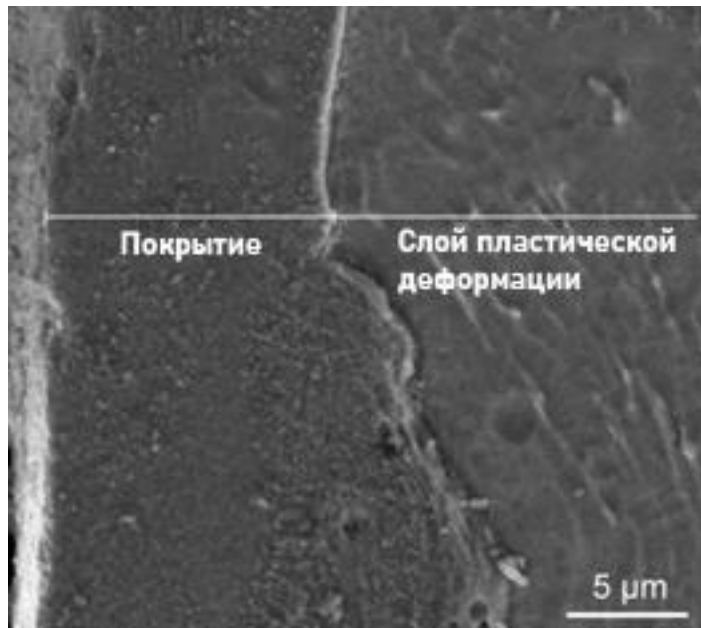


Рисунок 1.12 – Микроструктура поперечного сечения сплава Ti–6Al–4V после УЭО

В работе [99] градиентное покрытие было получено путем лазерной наплавки сплава на основе никеля на поверхность титанового сплава TA2 (аналог VT1-0). Градиентное покрытие создавали наплавкой двух дорожек при разных режимах мощности лазера и скорости сканирования. Затем образец отжигали при температуре 500 °С и остужали до комнатной температуры с печью. В результате такой обработки на поверхности сформировалось двухслойное покрытие (рисунок 1.13). Интерметаллиды NiTi, NiTi<sub>2</sub> и Ni<sub>3</sub>Ti являются основными составляющими внешней поверхности покрытия, но в слое на глубине 0,4 мм от поверхности можно обнаружить только фазу NiTi<sub>2</sub>. Однако, при переходе от покрытия к подложке происходит резкое изменение микротвердости (рисунок 1.14). Данный способ

позволяет получать покрытия с градиентом по фазовому составу, однако механические характеристики изменяются скачкообразно.

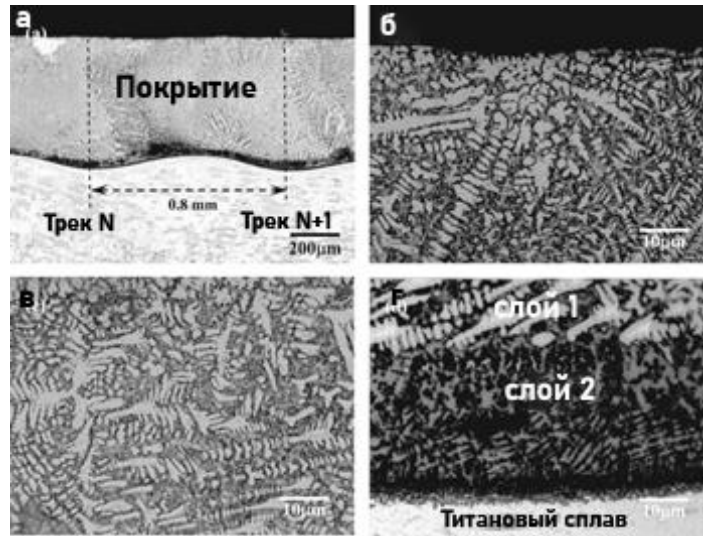


Рисунок 1.13 – Металлографические изображения покрытия на титановом сплаве ТА2 . (а) макроструктура покрытия, (б) внешний слой покрытия, (в) внутренняя часть покрытия, (г) структура покрытия у границы с матрицей



Рисунок 1.14 – Изменение микротвердости образца ТА2 с лазерной наплавкой по направлению от поверхности покрытия к подложке

Лю и соавторами [100] также методом лазерной наплавки получили покрытие с градиентной структурой. В отличие от авторов [101] они изменяли состав осаждаемых порошков, аналогично осаждению многослойных покрытий методом *PVD*. Структура покрытия состояла из следующих слоев: слой чистого титана, слой 90 об.% Ti+10 об.% SiC, слой 80 об.% Ti+20 об.% SiC. Под действием лазерного

луча слои переплавлялись и получался градиентный переход от слоя к слою, а твердость постепенно снижалась с 932HV до 391HV при перемещении от поверхности покрытия к подложке. Го Б. с соавторами также получили градиентное покрытие лазерной наплавкой [102]. Они, так же, как и авторы работы [103], изменяли параметры наплавки: плотность энергии лазерного луча для регулировки скорости разбавления, скорости охлаждения и конвекции Марангони. Такое покрытие повысило износостойкость титанового сплава Ti-6Al-4V в четыре раза. Резюмируя, можно отметить, что способ лазерной наплавки может быть успешно применен для получения градиентных покрытий. При этом детали должны иметь простой профиль, т. к. для криволинейных и сложнопрофильных деталей, а также внутренних отверстий данный метод применять нецелесообразно.

Анализ методов комбинированной обработки показал, что перспективным направлением развития поверхностной обработки титановых сплавов является создание градиентных интерметаллидных соединений и/или легирование поверхностных слоев деталей другими металлами. В результате такой обработки формируются слои с переменным фазовым составом и, как следствие, переменными механическими свойствами по глубине. Диффузионный механизм формирования поверхностных слоев обеспечивает высокую адгезию к обрабатываемому материалу по сравнению с хрупкими нитридными/оксидными/карбидными слоями, формируемыми при осаждении покрытий и химико-термической обработке титановых сплавов.

### **1.5 Методы получения градиентных интерметаллидных поверхностных сплавов и покрытий системы Ti-Al в титановых сплавах**

Большой интерес представляет синтез различных фаз на основе системы Ti-Al, формирующихся в поверхностных слоях деталей, выполненных из титановых сплавов. Это обусловлено тем, что интерметаллидные фазы системы Ti-Al имеют высокую механическую прочность, твердость, износостойкость и коррозионную устойчивость, и они, как правило, сохраняют эти свойства при высоких температурах (700–1000 °C) [104-]. Также несомненным преимуществом является



относительно низкая температура их формирования, которая входит в диапазон температур старения титановых сплавов. То есть, формирование интерметаллических слоев системы Ti-Al должно повысить физико-механические свойства поверхности титановых сплавов без изменения структуры основного материала.

Среди методов получения интерметаллидных поверхностных сплавов и покрытий в титановых сплавах можно выделить два основных подхода. Первый заключается в прямом осаждении покрытия на поверхность изделия из плазмы дугового и/или магнетронного разрядов, а также с использованием спекания и сплавления. В качестве распыляемых катодов могут использоваться как несколько однокомпонентных катодов из титана и алюминия, так и композитные составные катоды TiAl.

В диссертационной работе Варданяна Э.Л. [104] было подробно изучено формирование интерметаллидных слоев при осаждении в плазме дугового разряда с использованием однокомпонентных катодов. Это способствовало формированию нескольких различных зон с интерметаллидами  $Ti_3Al$ -TiAl-TiAl<sub>3</sub>. Характерные размеры этих зон изменялись при изменении тока дугового испарителя титана или алюминия, что вызывало изменение концентрации соответствующего элемента. Положение детали в вакуумной камере при обработке и скорость вращения детали относительно испарителей в значительной степени влияло на получаемый фазовый состав и толщину покрытия. При увеличении скорости вращения формировалось покрытие с большим количеством слоев. Данная технология позволяет получать однослойные и многослойные покрытия на основе интерметаллидов системы титан-алюминий, но фазовый состав таких покрытий сложно контролировать ввиду одновременного влияния трех вышеуказанных факторов. Также получаемые слои наносятся на поверхность и диффузионно практически не взаимодействуют с основой, что полностью не позволяет устранить проблемы, вызванные образованием резкой границы «покрытие-подложка».

В работе Рябчикова А.И., Сивина Д.О., Шевелева А.Е. и др. предложен способ формирования интерметаллидных слоев системы Ti-Al высокоинтенсивной

имплантацией низко- и высокоэнергетичных ионов алюминия [105]. Данный способ позволяет получать модифицированные слои до 50 мкм в течение 1 часа, температура процесса при этом составляет 900 °С [105]. Такая обработка, несомненно, позволяет получать протяженные модифицированные слои, однако высокая температура обработки вызывает значительный рост зерна и, как следствие, снижение физико-механических свойств основы материала. В развитие данного метода было предложено постимплантационное воздействие сильноточным пучком ионов с плотностью энергии 15 Дж/см<sup>2</sup> и длительностью импульсов 100 мкс, что позволило уменьшить размер зерен от 100–200 мкм до 1–0,1 мкм. К сожалению, постимплантационная обработка значительно ухудшает технологичность процесса, также открытым остается вопрос о масштабируемости метода.

В работе [106] был рассмотрен способ получения интерметаллидных покрытий на титановом сплаве электроискровым методом. Анод, который устанавливается в вибрационное устройство для предотвращения сваривания электродов при остывании, перемещается вдоль поверхности образца, который является катодом. В результате происходит наплавка материала анода на поверхность образца и формируется покрытие (рисунок 1.15).

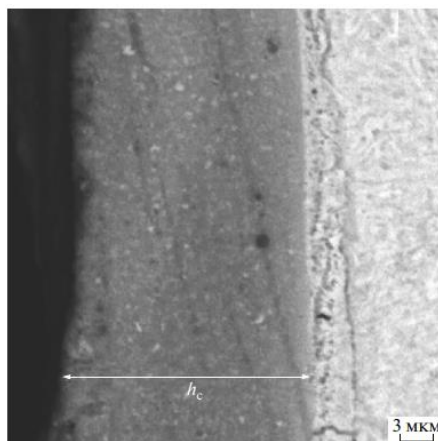


Рисунок 1.15 – Микроструктура поперечного шлифа покрытия алюминия на титане [106]

За 4 минуты обработки происходит осаждение покрытия толщиной 20–40 мкм, покрытие при этом представляет собой дорожку от траектории перемещения анода. Соответственно для полного покрытия поверхности необходима продолжительная обработка до тех пор, пока не будет выполнено полное ее сканирование. Элементный состав покрытий по глубине неравномерен, а фазовый анализ показал, что они состоят из интерметаллида  $TiAl_3$ . Для формирования других интерметаллидов авторы предложили увеличить концентрацию титана в покрытии путем дополнительного осаждения титанового слоя поверх алюминиевого покрытия. В результате получилось сформировать покрытие с фазовым составом  $Ti$ ,  $TiAl_3$ ,  $Ti_3Al$  и  $TiAl$ . С ростом продолжительности осаждения второго слоя титана преобладающей фазой становится интерметаллид  $Ti_3Al$ , но при осаждении  $Ti$  в течение трех минут заметно увеличивается количество  $\alpha$ -титана, а содержание интерметаллидов снижается. Таким образом, контролируя время осаждения слоев титана и алюминия можно управлять фазовым составом получаемых интерметаллидных покрытий. Данный метод позволяет получать довольно протяженные покрытия, однако локальный характер их нанесения ограничивает область его применения.

Т. Matsubara и др. [107] предложили способ реактивно-импульсного электрического спекания порошков титана и алюминия. В пресс форму (рисунок 1.16) устанавливается образец из титана и на него насыпается смесь порошков титана и алюминия. Образцы прессуются в вакууме (5 Па) при давлении 20–40 МПа, а затем нагреваются до температур 827–937 °С со скоростью 0,33 или 3,33 К/с. В результате такой обработки в зависимости от температуры нагрева и времени выдержки удается сформировать интерметаллидное покрытие толщиной до 1500 мкм, состоящее из фазы  $TiAl_3$ . Полученные покрытия имели высокую износостойкость и жаростойкость при температуре 1000 °С. Однако данный способ пригоден для изготовления покрытий только на деталях с несложной геометрией. Также высокая температура обработки приводит к снижению механических свойств основы.

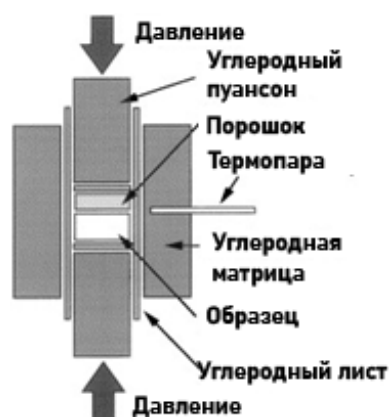


Рисунок 1.16 – Схема пресс-формы, используемой для реактивно-импульсного электрического спекания порошков титана и алюминия [107]

В работе [108] исследовали структуру и свойства интерметаллидных TiAl покрытий, полученных методом лазерной наплавки на титановом сплаве TA6Zr4DE (хим. состав сплава: 6% Al, 4% Mg, 2% Zr, 2% Mo, основа Ti). В качестве наплавляемого материала использовался порошок Ti-48Al-2Cr-2Nb, наплавку производили при мощности лазера 750 Вт, скорости сканирования 100 мм/мин, скорости подачи порошка 3 г/мин, диаметр лазерного пятна составлял 6 мм. После наплавки покрытие имело пластинчатую структуру и состояло из интерметаллидов TiAl и Ti<sub>3</sub>Al. Толщина покрытия составила 600 мкм, а между покрытием и подложкой образовался переходной слой толщиной 20 мкм (рисунок 1.17). В зоне термического влияния формировалась мартенситная фаза α'' вследствие больших скоростей охлаждения материала. Полученные покрытия испытывали на жаростойкость при температурах 700, 800 и 900 °С в течении 100 ч. Образцы с покрытием показали лучшую стойкость к окислению, чем у исходного сплава, прирост массы был в 10 раз меньше.

В работе [109] авторы рассмотрели похожий метод, только в качестве наплавляемого материала применялся порошок из чистого алюминия. Процесс лазерного легирования поверхности проводился в защитной атмосфере аргона. Режимы обработки (мощность лазерного луча 5 кВт, скорость сканирования 4 мм/с, размер луча - 10 мм × 1 мм) были подобраны таким образом, чтобы произошло легирование основного материала алюминием. Было установлено, что толщина исходного алюминиевого порошкового слоя влияет как на толщину получаемого

покрытия, так и на его фазовый состав. При толщине исходного слоя 400 мкм в покрытии формировалась только фаза  $Ti_3Al$ , с увеличением толщины слоя до 800 мкм также образовывалась фаза  $TiAl$ , а при толщине слоя 1000 мкм покрытие состояло из фаз  $TiAl_3$  и  $TiAl_2$ . Износостойкость данных покрытий при одинаковых условиях испытания уменьшалась в следующем порядке:  $Ti_3Al > TiAl > TiAl_3$ .

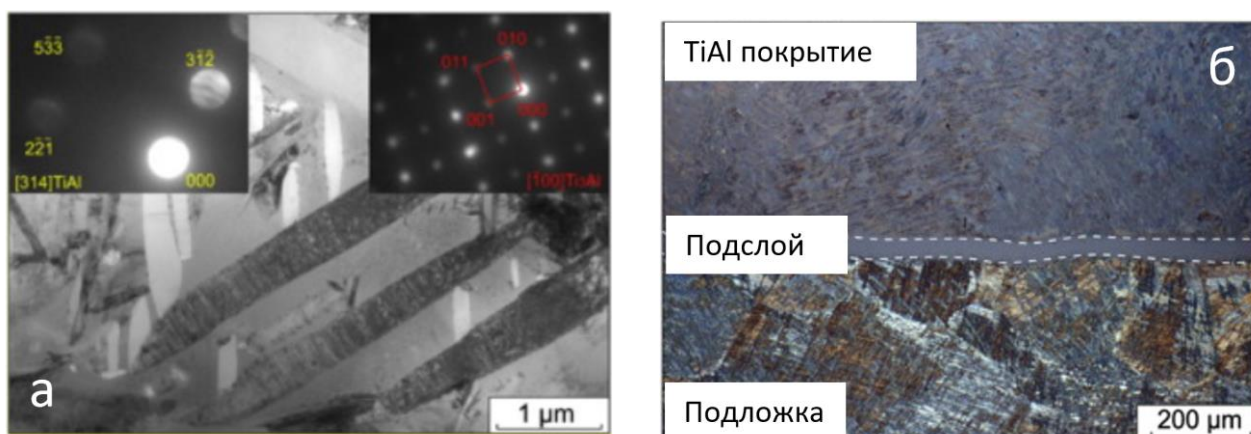


Рисунок 1.17 – Структура полученного интерметаллидного покрытия: (а) ПЭМ изображение, (б) металлографическое изображение

Применение ионной имплантации в качестве метода получения интерметаллидных слоев системы Ti-Al было рассмотрено в нескольких работах [110-112]. При таком методе обработки обычно формируются интерметаллидные слои, состоящие преимущественно из фазы  $Ti_3Al$  с пограничными включениями фазы  $TiAl_3$ . Модифицированные слои после имплантации обладают повышенной износостойкостью по сравнению с исходным материалом.

Второй подход заключается в осаждении алюминиевого или многослойного титан-алюминиевого покрытия на поверхность титанового сплава и последующем отжиге. Данная обработка наиболее полно изучена по сравнению с другими методами получения интерметаллидных поверхностных слоев и покрытий.

В работах С. Романкова [113-115] была подробно изучена кинетика формирования интерметаллидных слоев в титановом сплаве при отжиге образцов с электроосажденным алюминиевым покрытием. Особенности формирования интерметаллидных фаз в зависимости от температуры и времени авторы обобщили

в схеме, представленной на рисунке 1.18. До температуры 600 °С происходит формирование только фазы  $TiAl_3$ , при этом время выдержки не влияет на фазовый состав данных слоев, а только на их толщину. При температурах выше 600°С,  $TiAl_3$  взаимодействует с  $Ti$  с образованием фазы  $TiAl$  и впоследствии фазы  $Ti_3Al$ . После обработки при температуре 800°С поверхностный слой титана имеет двухфазную ( $Ti_3Al + TiAl$ ) структуру. С увеличением продолжительности отжига фаза  $TiAl$  превращается в  $Ti_3Al$ , при этом на поверхности титана формируется сплошной слой  $Ti_3Al$ . При нагреве выше 950°С (выше температуры полиморфного превращения титана) происходит диффузионное растворение слоя  $Ti_3Al$ .

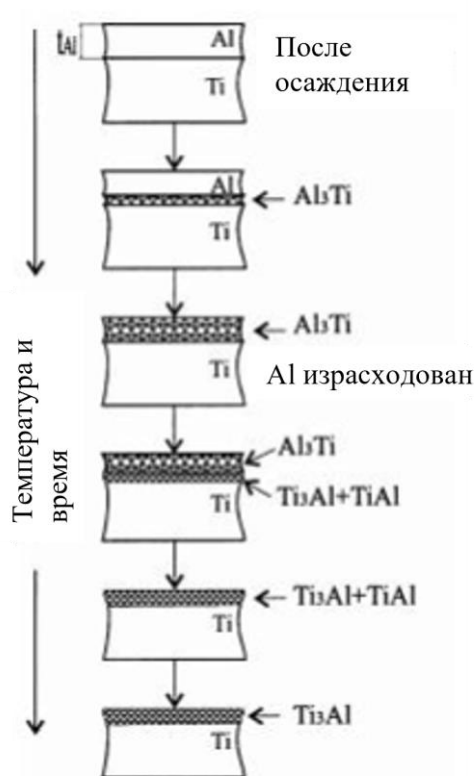


Рисунок 1.18 – Схема образования интерметаллидных фаз при вакуумном отжиге алюминиевого покрытия на титане [114]

Ряд работ был также посвящен формированию интерметаллидных слоев при отжиге слоев титана и алюминия при температурах выше температуры плавления алюминия [116], в них подтверждаются результаты С. Романкова. В результате такой обработки происходит формирование градиентных слоев с фазовым

составом  $TiAl_3$ - $TiAl$ - $Ti_3Al$ , соотношение фаз в которых регулируется концентрацией алюминия. С увеличением времени выдержки уменьшается объемная доля фазы  $TiAl_3$ , а доля фаз  $TiAl+Ti_3Al$  растет.

При использовании данного метода в диапазоне температур старения титановых сплавов (450–550 °С) формируется интерметаллидный слой, состоящий только из фазы  $TiAl_3$ . При температурах отжига 600 °С и выше, с увеличением как температуры, так и времени выдержки происходит образование смеси фаз  $TiAl+Ti_3Al$ , а при продолжительной обработке только фаза  $Ti_3Al$ . Несмотря на высокую твердость и стойкость окислению, интерметаллидная фаза  $TiAl_3$  обладает критически низкой пластичностью при умеренных температурах. Для повышения трибологических характеристик и предотвращения скалывания покрытия, необходимо свести содержание хрупкой фазы  $TiAl_3$  к минимуму. То есть необходимо интенсифицировать процесс образования фаз  $TiAl$  и  $Ti_3Al$  при более низких температурах, для формирования градиентных слоев  $TiAl_3$ - $TiAl$ - $Ti_3Al$ .

Рамос А. и др. [117] использовали способ, заключающийся в осаждении многослойного покрытия «титан-алюминий» с различным периодом (толщина одной пары слоев титана и алюминия) и последующим вакуумным отжигом при температуре 600 °С. Для малых периодов (до 200 нм) отжиг приводит к образованию, в основном, фазы  $\gamma$ - $TiAl$  со следами интерметаллида  $\alpha_2$ - $Ti_3Al$ , а для больших периодов характерны фазы, богатые алюминием, такие как  $Al$ ,  $TiAl_2$  и  $TiAl_3$ . Исследования с применением дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) позволили выявить последовательность формирования интерметаллидных фаз. При температуре отжига 600 °С, для покрытий с малым периодом (4 нм) происходит формирование только интерметаллида  $TiAl$ , а для периода более 200 нм происходит сначала формирование фазы  $TiAl_3$ , а затем  $TiAl$ . На основании данных ДСК и рентгенофазового анализа (РФА) авторы предложили следующую последовательность образования интерметаллидных фаз для периода 500 нм:  $\alpha$ - $Ti+Al \rightarrow \alpha$ - $Ti+Al+Al_3Ti \rightarrow \gamma$ - $TiAl+(\alpha_2$ - $Ti_3Al)$ . Такая последовательность согласуется с результатами, приведенными в работе Романкова [114]. Однако в случае малого периода (4 нм) эта последовательность нарушается и реализуется

прямая реакция  $Ti+Al \rightarrow TiAl$ . Схожие результаты были получены в работах [118,119], где исследовали фазообразование в многослойных покрытиях Ti-Al с периодом от 8 до 1000 нм с использованием синхротронного излучения. Исследования проводили при нагреве до температур 723 °С в камере с электрическим нагревателем, заполненной гелием. При формировании покрытия с периодом 8 нм реакция с образованием фазы TiAl из  $\alpha$ -Ti протекала с высокой скоростью при температуре 523 °С. В пленках с большим периодом сначала формировался интерметаллид  $TiAl_3$ , а затем, при дальнейшем нагреве - TiAl. При этом образование фазы  $TiAl_3$  происходило уже при температуре 327 °С, а интерметаллида TiAl при 487 °С. При увеличении периода более 60 нм происходит образование фазы  $Ti_3Al$ .

Формирование градиентного покрытия на основе интерметаллидных подслоев и покрытия из оксида алюминия на поверхности предложено в работах [120-122]. Схема обработки представлена на рисунке 1.19. Способ состоит из двух этапов: нанесения магнетронным способом покрытия из чистого алюминия толщиной 5 мкм и последующего оксидирования в плазме тлеющего разряда при 680 °С в течение 3 часов при давлении 400 Па. Также предложена вариация данного способа, заключающаяся в добавлении азота к кислороду для формирования оксидно-нитридного поверхностного покрытия.

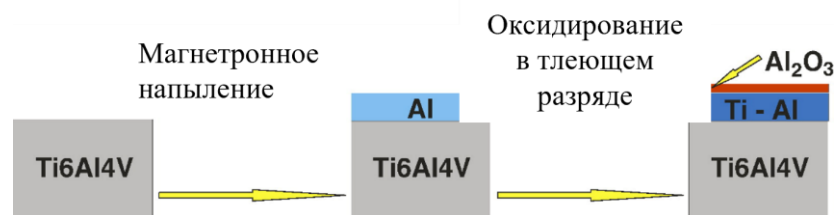


Рисунок 1.19 – Технология получения градиентного покрытия [120-122]

Полученное градиентное покрытие имело толщину порядка 10 мкм и состояло из нескольких подслоев (рисунок 1.20). Рентгенофазовый анализ подтвердил наличие оксида алюминия и других фаз системы Ti-Al в его составе. Начиная от поверхности, наблюдали следующую последовательность фаз:



$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}_3/\text{TiAl}/\text{Ti}_3\text{Al}$ . Авторы утверждают, что им удалось избежать образования пор, трещин и расслоения как в самом слое, так и на границе между слоем и подложкой. Однако в поверхностном слое оксида алюминия присутствуют поры и трещины между подслоями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiAl}_3$ . Также было отмечено, что при обработке в течение 3 часов при температуре  $680\text{ }^\circ\text{C}$  исходная микроструктура не претерпела изменений.

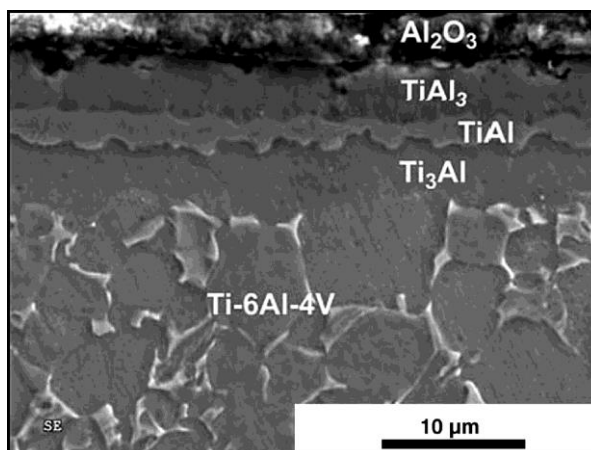


Рисунок 1.20 – Микроструктура покрытия, полученного в работе [120]

Испытания на растяжения показали, что такая обработка не снижает предел прочности титанового сплава, лишь незначительно ухудшается предел текучести. В результате испытаний на износостойкость по методике штифт по диску было показано, что полученное градиентное покрытие существенно повышает износостойкость титанового сплава  $\text{Ti-6Al-4V}$  как при испытании на сухой износ, так и при испытании в минеральном масле.

В таблице 1.1 приведены сведения о фазовом составе, толщине и параметрах интерметаллидных слоев, полученных разными методами.

Анализ способов получения интерметаллидных покрытий на титановых сплавах показал, что:

- контроль фазового состава интерметаллидных слоев, получаемых при прямом осаждении, является сложной технологической задачей. Методы, основанные на предварительном осаждении алюминиевых или титан-алюминиевых покрытий обладают преимуществом в этом плане;

Таблица 1.2. Методы получения интерметаллидных слоев и основные характеристики покрытий (слоев)

Способ	Возможный фазовый состав	Температура обработки	Длительность обработки	Толщина интерметаллидного слоя/покрытия	Источник
Вакуумно-дуговое осаждение	TiAl <sub>3</sub> , TiAl, Ti <sub>3</sub> Al	450 °C	1 ч	3,2–5,4 мкм	[114]
Осаждение покрытие из алюминия с последующим вакуумным отжигом	TiAl <sub>3</sub> , TiAl, Ti <sub>3</sub> Al	700 °C	2 ч	6 мкм в покрытии, 3 мкм в основе	[123]
Ионная имплантация	TiAl, Ti <sub>3</sub> Al	350 °C	8 ч 20 мин	0,8 мкм	[124]
Сверхвысокоплотная имплантация ионов алюминия	Ti <sub>3</sub> Al	700 °C	1 ч	30 мкм	[125]
Лазерная наплавка	TiAl, Ti <sub>3</sub> Al	>1500 °C локально	-	600 мкм	[108]
Облучение алюминиевой пленки импульсным высокоэнергетическим электронным пучком	TiAl (TiAl <sub>2</sub> ), Ti <sub>3</sub> Al	>1500 °C	-	3 мкм	[126]
Осаждение покрытие из алюминия с последующим оксидированием в плазме тлеющего разряда	TiAl <sub>3</sub> , TiAl, Ti <sub>3</sub> Al	680 °C	3 ч	10 мкм в основе, 3 мкм в покрытии	[120]
Реактивно-импульсное	TiAl <sub>3</sub>	827 °C	3 мин.	1300 мкм	[107]

электрическое спекание					
------------------------	--	--	--	--	--

- технологии, основанные на вакуумном отжиге предварительно нанесенного алюминиевого покрытия, не позволяют получать интерметаллидные фазы  $TiAl$  и  $Ti_3Al$  в интервале температур старения двухфазных титановых сплавов;

- интенсификация процесса формирования интерметаллидных фаз возможна при замене вакуумного отжига на плазменную обработку предварительно осажденных покрытий. Однако отсутствуют исследования закономерностей формирования интерметаллидных слоев при плазменной обработке в интервале температур старения титановых сплавов.

### **1.6 Постановка задач исследований**

Проведенный анализ литературы показал, что проблема повышения триботехнических свойств титановых сплавов актуальна по сей день. Повышение твердости и увеличение толщины модифицированных слоев не решают проблему износостойкости, необходимо формировать упрочненные слои с пониженной химической активностью и повышенными физико-механическими свойствами, при этом важным аспектом является адгезия этих слоев с матрицей. Применение лишь одного метода упрочнения поверхности недостаточно для создания такого комплекса свойств, поэтому целесообразно разрабатывать новые комбинированные технологии обработки. Наиболее перспективным выглядит предварительное осаждение на титановый сплав алюминиевого покрытия в вакууме с последующей плазменной обработкой. Это позволит контролировать фазовый состав получаемых слоев, распределение фаз и их микроструктуру по глубине слоя. К настоящему времени закономерности формирования интерметаллидных фаз при плазменной обработке алюминиевого покрытия и их влияние на физико-механические свойства титановых сплавов остаются слабо изученными.

Таким образом, **целью работы** являлось: 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.

## 2 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Выбор исследуемого материала, покрытия и описание процесса ионно-плазменной обработки

В качестве образцов были использованы диски толщиной 4 мм, диаметром 15 мм, вырезанные из горячекатаного прутка марки ВТ6. Сплав ВТ6 (зарубежный аналог Ti-6Al-4V) считается самым распространенным и широко используемым титановым сплавом в мире. Химический состав исследуемого сплава, определенный оптико-эмиссионным методом, приведен в таблице 2.1. Данный сплав относится к двухфазным ( $\alpha+\beta$ ) сплавам, основной упрочняющей термической обработкой является закалка и старение для формирования смешанной двухфазной структуры. В данной работе после поставки образцы дополнительной термической обработке не подвергались.

Таблица 2.2. Химический состав сплава ВТ6 в состоянии поставки, вес.%

Ti	Al	V	Fe	Mo	Cr	Zr	Mn	Si	C
90,2052	5,887	3,718	0,062	0,059	0,021	0,0032	0,0096	0,025	0,010

Ионно-плазменная обработка проводилась на установке ННВ 6.6-И1, принципиальная схема которой представлена на рисунке 2.1. Установка состоит из вакуумной камеры, двух дуговых испарителей для получения металлической плазмы, плазменного источника с накатным катодом «ПИНК» для ассистирования процесса напыления и проведения модификации поверхности, поворотного стола для установки деталей (образцов).

Ионно-плазменная обработка проводилась в два этапа. На первом этапе методом вакуумно-дугового осаждения наносилось покрытие из чистого алюминия. Предварительно проводилась ионная очистка в аргоновой плазме в течение 30 минут до достижения температуры поверхности 400 °С, затем поверхность обрабатывали в течение 1 минуты в алюминиевой плазме. На втором этапе проводилась обработка в плазме, генерируемой плазменным источником с

накаленным катодом «ПИНК» [38]. Подбор технологических режимов подробно рассмотрен в работе [127]. Напряжение смещения задавалось в зависимости от требуемой температуры обработки, ток разряда оставался постоянным и составлял 70 А. Обработка происходила при двух температурах 450 и 500 °С. Затем образцы охлаждались в вакууме в среде аргона при давлении 1 Па. Детали используемых режимов обработки представлены в таблице 2.1.

Для сравнительных испытаний износостойкости также на данной установке было получено покрытие TiAlN. Осаждение проводилось с двух дуговых испарителей (рисунок 2.9) при токах на алюминии 60А и на титане 80А, образец устанавливался в центр вакуумной камеры и вращался вокруг своей оси со скоростью 1 об/мин.

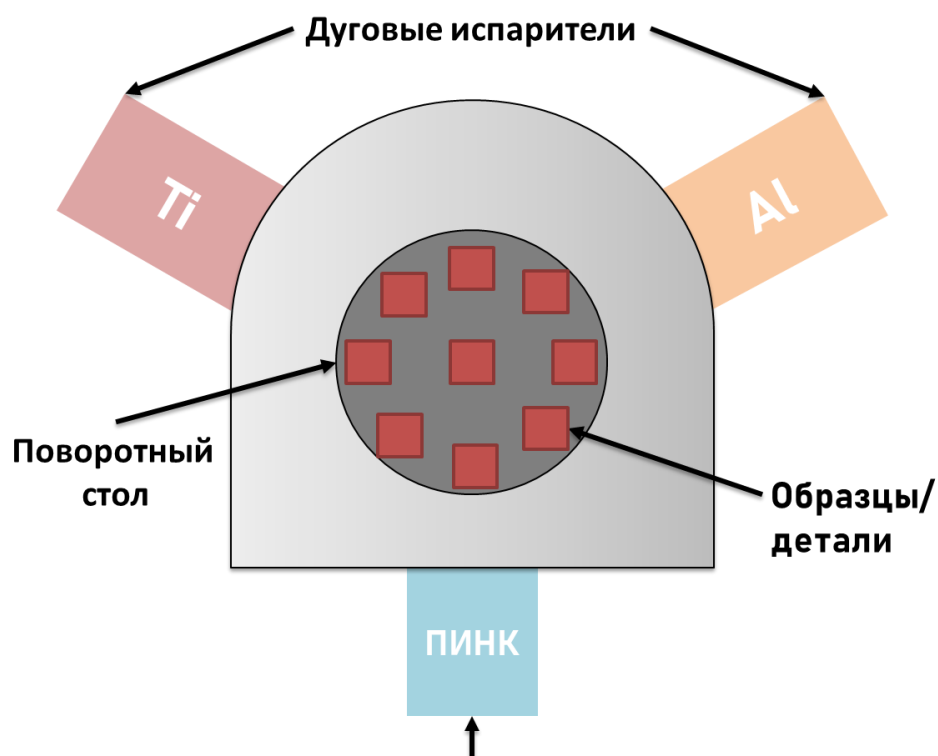


Рисунок 2.1 – Схема установки ННВ 6.6-И1

Образцы перед обработкой подвергались механическому шлифованию на двухдисковом шлифовально-полировальном станке Struers LaboPol-25 на абразивной бумаге, зернистостью от P120 до P1200, до получения однородной поверхности без видимых царапин. При смене абразивной бумаги образец

поворачивали на 90°. Перед загрузкой в вакуумную камеру образцы промывались в ультразвуковой ванне в изопропиловом спирте.

Таблица 2.2. Режимы ионно-плазменной обработки

№ режима	Толщина алюминиевого покрытия, мкм	Температура обработки, °С	Время обработки, мин	Напряжение смещения, В
1	2,5	450	60	500
2	2,5	500	60	650
3	2,5	500	30	650
4	2,5	500	120	650
5	1	500	60	650
6	0,5	500	60	650

## 2.2 Методы исследования

### 2.2.1 Микроструктурные исследования

Исследование микроструктуры и элементного состава образцов до и после ИПО проводили с помощью сканирующих электронных микроскопов JEOL JSM-6490L и Tescan Mira в режиме регистрации вторичных и обратно-рассеянных электронов для получения изображения структуры и характеристического излучения для исследования элементного состава (системы OXFORD AZTEC и INCA).

Для получения поперечных шлифов образцы вырезались на проволочном вырезном электроэрозионном станке и запрессовывались в графитно-фенольную смолу. Затем проводилась их шлифовка на абразивных бумагах и полировка с применением коллоидной суспензии на основе оксида кремния с размером абразивных частиц 0,04 мкм. Для выявления структуры проводилось химическое травление образцов в стандартном травителе для титановых сплавов на основе смеси азотной, плавиковой кислот и глицерина. Образцы выдерживали в травителе в течение 5 секунд, затем травитель смывали водой, а образцы обдували сжатым воздухом.

### 2.2.2 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ проводили с использованием дифрактометра Bruker D2 Phaser в Cu-K $\alpha$  излучении в симметричной геометрии съемки и на дифрактометре ДРОН-7 (ЦКП «НАНОТЕХ», ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Томск), в Co-K $\alpha$  излучении в симметричной и асимметричной геометрии съемки. С использованием полученных рентгенограмм определяли качественный фазовый состав модифицированных материалов. Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных PDF (PDF № 01-086-2608 ( $\alpha$ -Ti), № 03-065-5970 ( $\beta$ -Ti), № 00-004-0787 (Al), № 03-065-5174 (TiAl<sub>3</sub>), № 03-065-5414 (TiAl)).

При симметричной схеме съемки толщина анализируемого слоя составляет более 10 мкм, поэтому данную схему применяют для интегрального анализа всех слоев материала, приходящихся на эту область исследования [128]. Исследование тонких поверхностных слоев материалов с градиентной структурой проводится с использованием асимметричной геометрии съемки. За счет уменьшения угла падения  $\alpha$  уменьшается глубина проникновения рентгеновских лучей в материал и, вместе с тем, толщина анализируемого слоя становится меньше. В данной работе асимметричные съемки проводились при углах падения  $\alpha=3^\circ, 5^\circ$  и  $10^\circ$ .

При исследовании фазового анализа модифицированных слоев важно знать толщину анализируемого слоя. В рентгеноструктурном анализе существуют методы для её оценки, основанные на законе поглощения рентгеновских лучей при прохождении через вещество. В данной работе толщину анализируемого слоя  $h$  рассчитывали по формуле [128]:

$$h = (1/\mu k) \ln(1/(1-R)),$$

где  $R$  – часть излучения, поглощенная слоем толщиной  $h$ ;  $\mu$  – линейный коэффициент поглощения для фазы TiAl<sub>3</sub>,  $k = [1/\sin\alpha + 1/\sin(2\theta-\alpha)]$  – коэффициент, учитывающий геометрию съемки. При расчете толщин анализируемых слоев принимали  $R=0.95$ , данное значение показывает максимально возможную толщину



для дифрактометров серии ДРОН [127]. Линейный коэффициент поглощения рассчитывался по формуле [129]:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i \alpha \frac{\mu_i}{\rho_i}$$

где  $i$  – номер химического элемента, входящего в состав фазы,  $\alpha_i$  – весовая доля  $i$ -го компонента,  $\rho_i$  – плотность вещества из  $i$ -го компонента.

### 2.2.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Для исследования образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в работе использовалась методика подготовки образцов, состоящая из нескольких подготовительных этапов. На первом этапе из массивного образца электроэрозионным методом вырезается две тонкие пластинки толщиной не более 0,5 мм, пластинки вырезают перпендикулярно обрабатываемой поверхности таким образом, чтобы, как минимум, на одной из ее граней был анализируемый слой. Для предотвращения скалывания слоя при дальнейшей обработке образцы склеивают упрочненными слоями друг к другу с использованием эпоксидной смолы. Затем происходит утонение (шлифование) пластинок до толщины порядка 0,1 мм. На втором этапе проводилось ионное утонение полученных пластинок с использованием ионного слайсера EM 09100 IS (JEOL, Япония), (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН, Томск). Образцы размещались в слайсере таким образом, чтобы область перфорации (с тонкими краями, достаточными для исследования методом ПЭМ) попадала на границу «склейки» образцов. В результате такого утонения было возможно исследование тонкой структуры материала упрочненного слоя и матрицы в сечении, поперечном обрабатываемой поверхности, и на необходимой глубине от поверхности. Исследования выполняли на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ, оснащенный приставкой для рентгеновского микроанализа (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН). Расшифровка

микродифракционных картин осуществлялась с использованием стандартных приемов, описанных в [130-134].

#### **2.2.4 Трибологические испытания**

Трибологические исследования проводили на установке Nanovea tribometer с использованием стандартной методики «шар по диску» (международный стандарт ASTM G 133–95). В качестве контртела использовался 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. Продолжительность испытания была ограничена 30 минутами ввиду катастрофического износа исходного титанового образца, то есть для предотвращения контакта образца с держателем для контртела. Для каждого режима обработки было испытано по два образца. Измерение убыли массы образцов и контртела проводили с помощью аналитических весов AND BM-22.

#### **2.2.5 Определение адгезионной прочности сцепления покрытия с подложкой методом царапания (Scratch-test)**

Прочность сцепления покрытий с подложкой (адгезионная прочность) определяли на установке CSM Scratch Test (CSM-Instruments, Швейцария). Метод царапания (Scratch-test) заключается в том, что алмазный индентор (индентор Роквелла) касается поверхности и движется вдоль образца, при этом на индентор действует постоянно возрастающая сила нагружения. При увеличении нагрузки индентор разрушает покрытие, в результате остается индивидуальный «след», по которому можно оценить адгезионную прочность покрытия. Диапазон сил, длину царапины, скорость и время перемещения можно изменять в зависимости от поставленных задач. В данной работе индентор двигался с постоянной скоростью  $v=1$  мм/мин, сила нагружения, возрастала от 0 Н до 25 Н. В ходе такого исследования получали данные о нормальной силе нагружения  $F_n$ , глубине погружения индентора в материал  $h$  и акустической эмиссии  $AE$

### 3 СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЯ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ В ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ ВТ6 ДО И ПОСЛЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

#### 3.1 Структура, элементный и фазовый состав исходного алюминиевого покрытия и подложки из титанового сплава ВТ6

Сплав ВТ6 относится к классу двухфазных ( $\alpha+\beta$ ) титановых сплавов переходного типа из-за небольшого содержания  $\beta$ -фазы. На рисунке 3.1 представлены СЭМ изображения исходной микроструктуры титанового сплава ВТ6, используемого в данной работе.

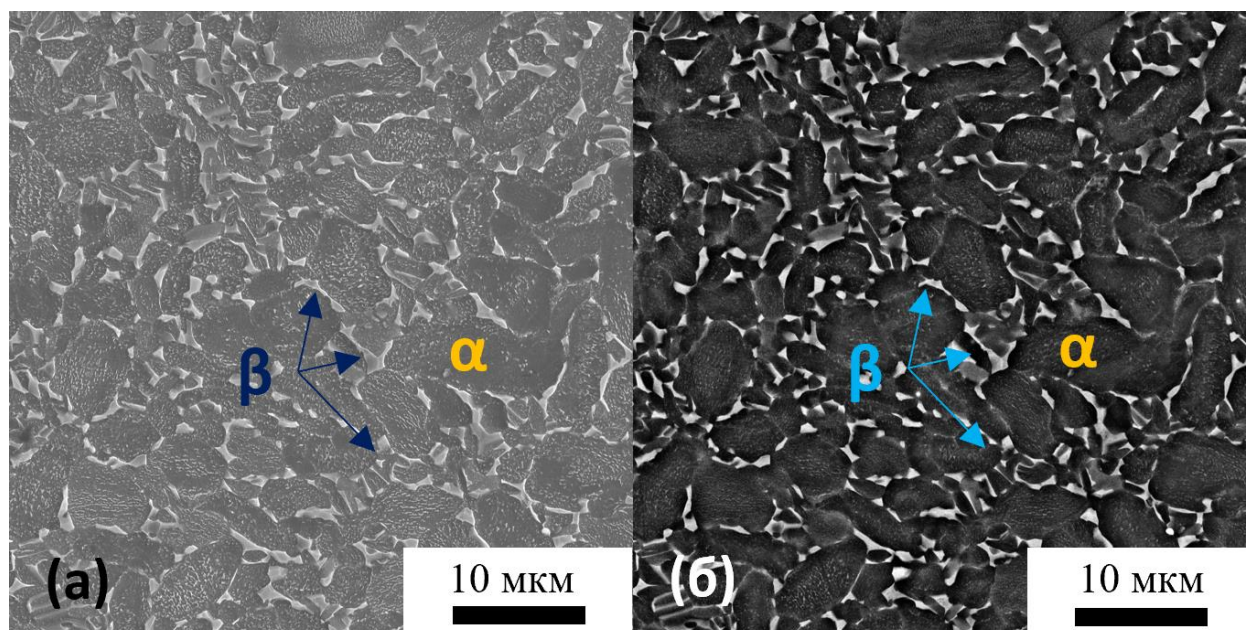


Рисунок 3.1 – СЭМ изображения микроструктуры титанового сплава ВТ6 в состоянии поставки: а – детектирование вторичных электронов; б – детектирование обратно рассеянных электронов

Исходная микроструктура сплава в состоянии поставки представлена крупными первичными зернами  $\alpha$ -Ti, средний размер которых составил 6,9 мкм. Крупные зерна  $\beta$ -Ti располагаются в основном вблизи границ зерен  $\alpha$ -Ti. Яркие области ( $\beta$ -Ti) на СЭМ-изображении (рисунок 3.1б), полученные при детектировании обратно рассеянных электронов, показывают распределение и

морфологию  $\beta$ -фазы в исходной микроструктуре. Такой тип микроструктуры характерен для сплава ВТ6, полученного горячей прокаткой и последующим отжигом [135,136].

На рисунке 3.2 представлены СЭМ-изображения микроструктуры образцов с алюминиевым покрытием. Как видно из рисунка 3.2 поверхность покрытия имеет волнистый рельеф, внутри покрытия структура однородна, видны достаточно крупные зерна. В приповерхностном слое титанового образца (ниже границы «матрица-покрытие») наблюдается диффузионная область (на рисунке 3.2 отмечена как ДЗ) толщиной  $\sim 5$  мкм, структура которой состоит из  $\alpha$ -фазы Ti. Отличить данную область от основного ( $\alpha+\beta$ ) сплава можно по растворению мелких рекристаллизованных  $\beta$ -частиц внутри  $\alpha$ -зерен. Данная область сформировалась в результате диффузии алюминия в начальный момент осаждения, когда поверхность находится в активированном состоянии после ионной очистки аргоновой и алюминиевой плазмой. Во время очистки температура может достигать 400 °С, этого достаточно для диффузии алюминия в титановый сплав [137]. Дефекты структуры, возникшие в результате ионной очистки поверхности титанового сплава, также способствуют диффузии алюминия в обрабатываемый материал [138,139].

На рисунке 3.3 показаны дифрактограммы для исходного титанового сплава ВТ6 без покрытия и сплава после осаждения алюминиевого покрытия (съемка со стороны обрабатываемой поверхности).

На дифрактограмме, полученной для исходного сплава, наблюдаются линии с межплоскостными расстояниями, соответствующими фазе  $\alpha$ -Ti, но можно выделить одну линию, которая является суперпозицией линии  $\alpha$ -Ti (002) и сильной линии  $\beta$ -Ti (110). Поскольку объемное содержание  $\beta$ -Ti невысокое, то другие линии для этой фазы не выявляются при рентгеновских исследованиях.

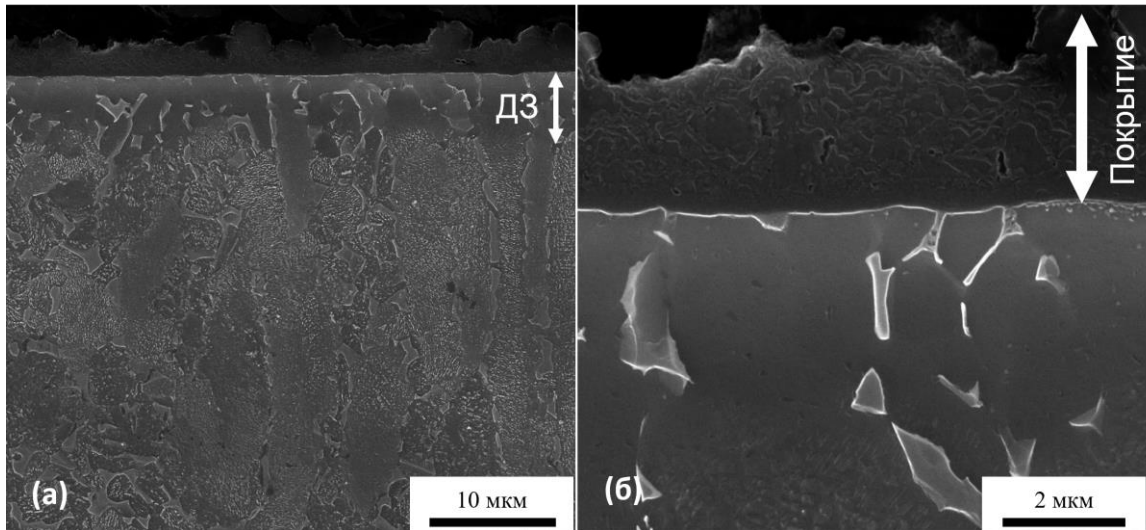


Рисунок 3.2 – Микроструктура поперечных шлифов образцов сплава ВТ6 с алюминиевым покрытием (а, б). На (б) показано увеличенное изображение покрытия.

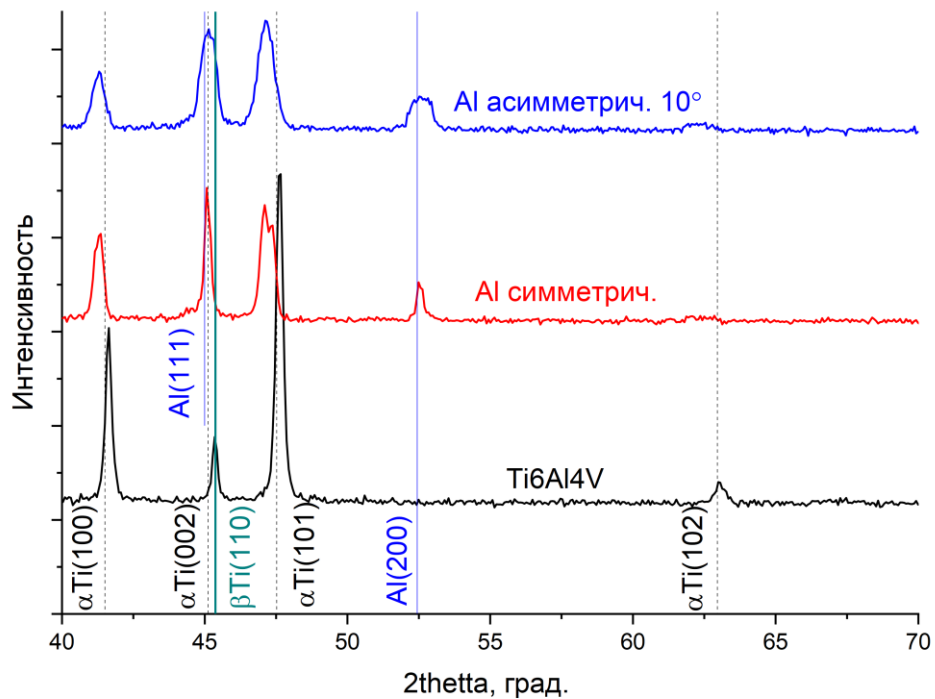


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы для исходных образцов титанового сплава ВТ6 (обозначена как Ti6Al4V) и образцов с алюминиевым покрытием (обозначены как Al). Режим съемки указан на рисунке. Пунктиром обозначены эталонные положения рентгеновских линий (PDF № 01-086-2608 ( $\alpha$ -Ti), № 03-065-5970 ( $\beta$ -Ti), № 00-004-0787 (Al)).

На дифрактограммах, полученных для образцов с покрытием, выявлены линии с межплоскостными расстояниями, характерными для алюминия. При этом интенсивность пиков от  $\alpha$ -титана снижается и одновременно происходит их уширение и смещение. Такое изменение формы и положения рентгеновских максимумов указывает на образование твердых растворов на основе титана в результате диффузии алюминия в сплав ВТ6, что коррелирует с изменениями микроstructures, которые были обнаружены при СЭМ исследованиях (рисунок 3.2). Также происходит расщепление пика (101)  $\alpha$ -титана, что, по всей видимости, также связано с образованием  $\alpha$ -стабилизированной области, которая дает дополнительный рентгеновский максимум. Ассиметричная съемка подтверждает данные рассуждения, максимум от исходного  $\alpha$ -титана полностью исчезает, и остается только смещенный пик, который также имеет значительное уширение.

Изображения микроstructures покрытий, полученные методом ПЭМ, представлены на рисунке 3.4.

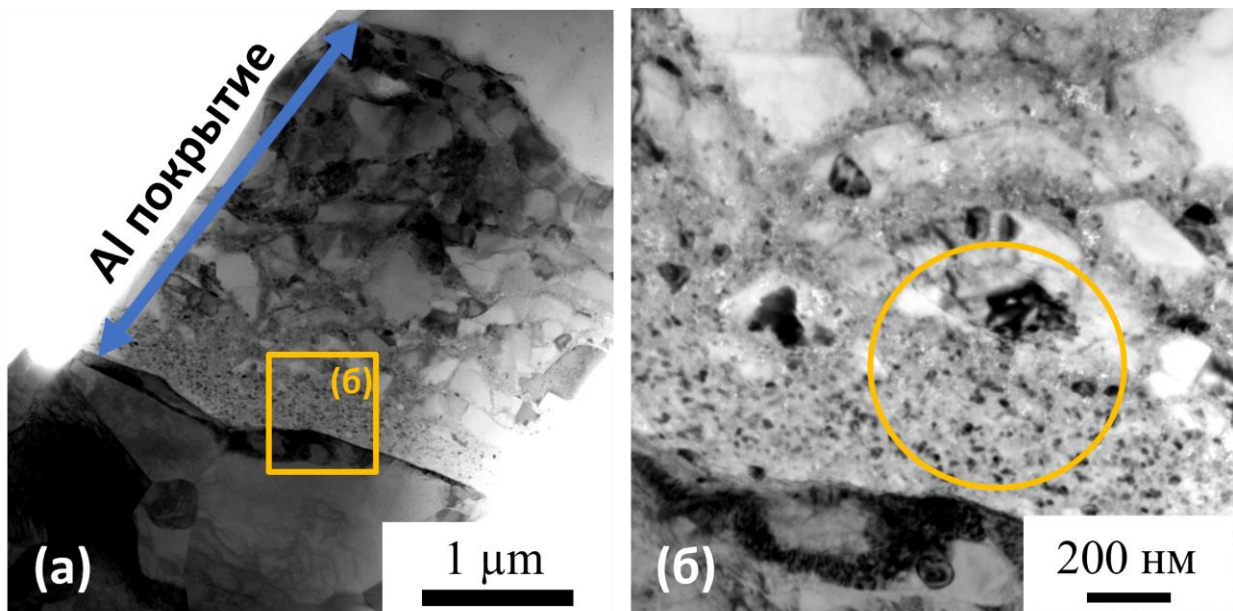


Рисунок 3.4 – Светлопольные ПЭМ изображения микроstructures алюминиевого покрытия. Для выделенной на рисунке (б) области получены микродифракционные картины, приведенные на рисунке 3.5.

Покрытие имеет сложную структуру и состоит из двух областей. Первая область покрытия, у внешней поверхности образца, характеризуется ультрамелкозернистой структурой (УМЗ, характерный диапазон размеров зерен для УМЗ структуры находится в диапазоне 100 нм–1 мкм). Средний размер зерен в этой области составляет 300 нм, но некоторые зерна достигают размера 1 мкм (рисунок 3.4, а, верхняя часть). Эти зерна дают яркие точечные рефлексы на дифракционных картинах (рисунок 3.5, а). В средней части покрытия между мелкими зернами видны тонкие прослойки нанокристаллического алюминия, для которых характерны кольцевые электронограммы (рисунок 3.5, а). При получении темнопольного изображения в совмещенном рефлексе ультрамелкозернистого и нанокристаллического алюминия (рисунок 3,5, б,в,г) отчетливо видны нанокристаллические и мелкие зерна алюминия, однако, вблизи наружной поверхности образца нанокристаллические зерна не формируются. Связано это с протеканием рекристаллизации в алюминии при нанесении внешней части покрытия. Это происходит потому, что температура осаждения покрытия (400 °С) достаточна для рекристаллизации в чистом алюминии [140]. При этом концентрации титана и ванадия низкие (или отсутствуют) в этой части покрытия, то есть миграция границ зерен не затруднена в отличие от области вблизи интерфейса «покрытие-подложка» [141].

В покрытии, у границы «покрытие-подложка», наблюдается наноструктурная область, состоящая из зерен размером несколько десятков нанометров. Толщина данной области составляет ~300 нм. Формирование нанокристаллической структуры вблизи границы раздела «покрытие-титановый сплав» обусловлено формированием большого количества дефектов на поверхности титанового образца вследствие ее активации во время ионной очистки. Данные дефекты выступали центрами кристаллизации, что способствовало образованию множества зародышей зерен. Несмотря на то, что температура обработки достаточно высока для начала рекристаллизации в чистом алюминии [140], эта нанокристаллическая структура стабильна.

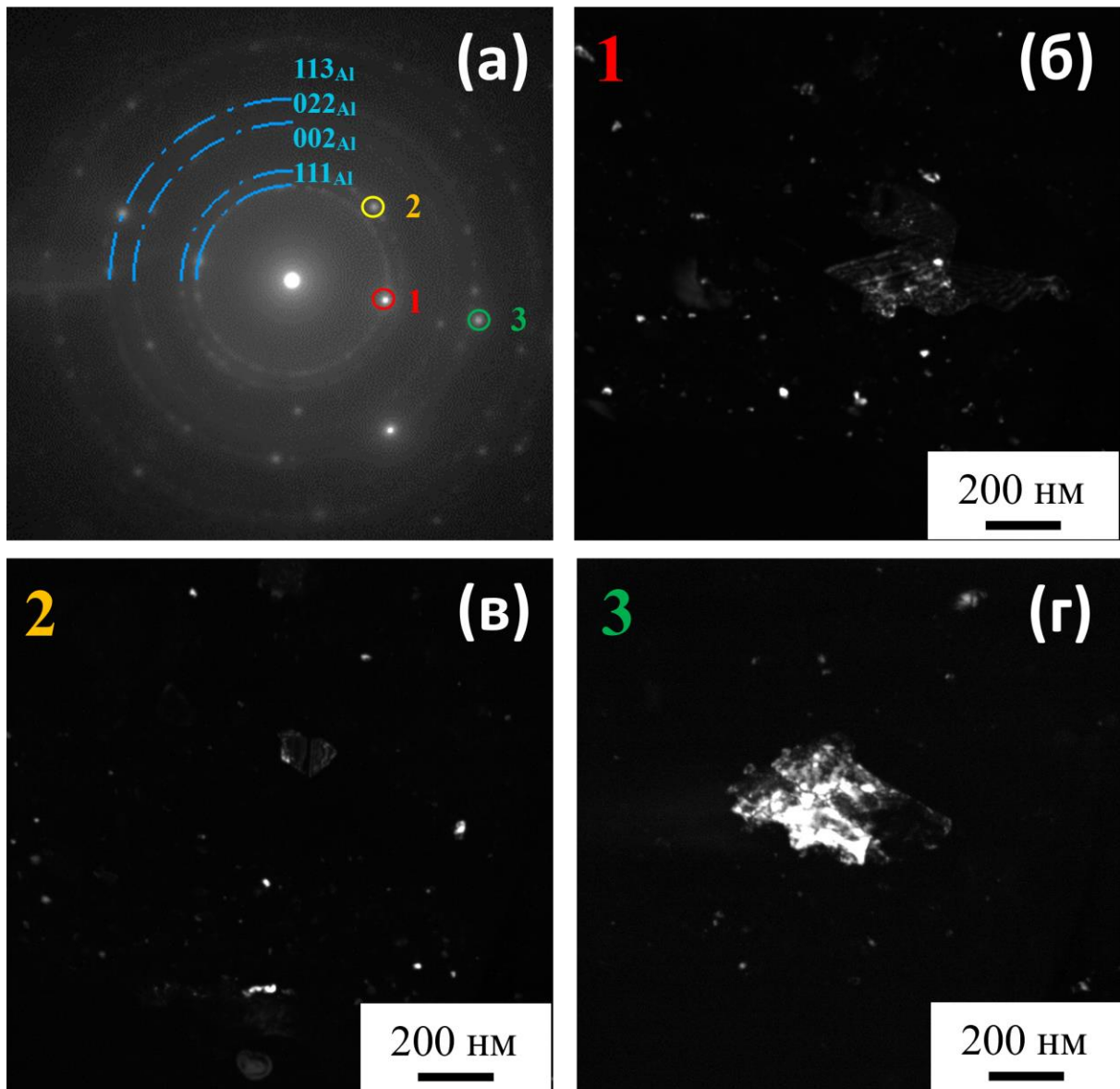


Рисунок 3.5 – Изображения смешанной (наноструктурной и УМЗ ) области в исходном алюминиевом покрытии: а – электронограмма, полученная для выделенной на рисунке 3.4.б области; б-г – темнопольные изображения в рефлексах 1, 2 и 3, обозначенных на рисунке (а)

Стабилизация нанокристаллической структуры в данном случае обусловлена тем, что сегрегации по границам зерен могут подавлять рост зерен вблизи границы раздела «титановый сплав-покрытие» [141]. Это могут быть элементы Ti и V, диффундировавшие из основного материала, или оксиды алюминия, осажденные с поверхности катода (что происходит только в начальный момент нанесения покрытия из-за неизбежного окисления поверхности катода). В работе [142] было



показано, что аналогичная зона с нанокристаллической структурой образуется при магнетронном напылении алюминиевого покрытия на титановый сплав. Авторы это объясняли тем, что примеси в камере могут адсорбироваться и сегрегировать на поверхности растущих зерен, препятствуя их росту во время нанесения покрытия.

Микродифракционные картины, полученные для участка покрытия с нанокристаллической структурой, носят кольцевой характер, а межплоскостные расстояния, определенные на основе дифракционного анализа, свидетельствуют о формировании нанокристаллических зерен алюминия (рисунок 3.5). Кольца на микродифракционных картинах состоят из множества точечных рефлексов, которые не имеют значительных азимутальных размытий. Это, в совокупности с приведенным на рисунке 3.5 темнопольным анализом, указывает на формирование разориентированной нанокристаллической структуры. Средний размер зерен составляет  $28 \pm 9$  нм. Яркие рефлексы на электронограмме принадлежат отдельным, относительно крупным зернам, судя по темнопольным изображениям размер их составляет 250 нм (УМЗ структура). Между двумя основными зонами (нанокристаллической и УМЗ) присутствует переходный слой, который представляет из себя нанокристаллическую матрицу с включениями отдельных зерен (рисунок 3.4.).

Был выполнен ЭДС анализ покрытия и титанового сплава, он представлен на рисунке 3.6 и в таблице 3.1. В состав покрытия входит, в основном, алюминий 98,3–99,5 ат.%. Детектирование малого количества (до 1,6 ат.%) титана связано с его диффузией по границам зерен в наноструктурной области в процессе осаждения покрытия. Наличие титана в данной области косвенно подтверждает высказанное выше предположение о подавлении рекристаллизации нанокристаллической структуры благодаря сегрегациям по границам зерен. В основном материале в  $\alpha$ -зернах наблюдается повышенное содержание алюминия 12-13 ат.%, что коррелирует с результатами СЭМ изображений, на которых проявлялась  $\alpha$ -стабилизированная область (рисунок 3.2.). Данное содержание алюминия является предельным для существования твердого раствора Ti(Al) [143]. Выше данного

содержания уже возможно образование интерметаллида  $Ti_3Al$ . Однако в данном случае его формирование не происходит из-за того, что при осаждении покрытия температуры не достаточно для формирования данной фазы.

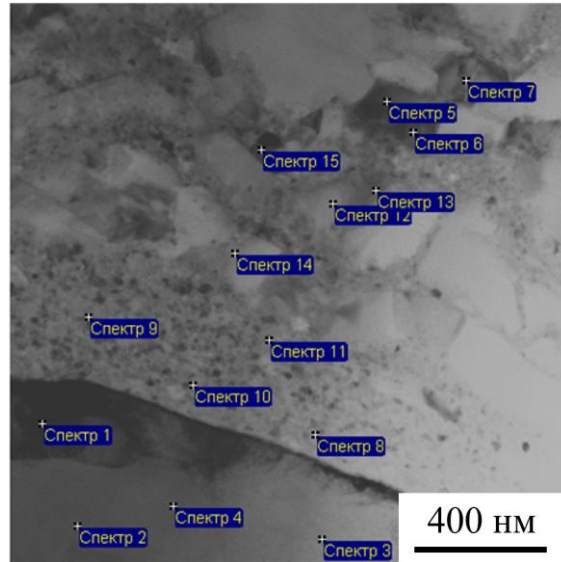


Рисунок 3.6 – ПЭМ-изображение участка покрытия и титанового сплава, для которого выполнен ЭДС анализ (результаты представлены в таблице 3.1)

Таблица 3.1. Элементный состав областей (в ат. %), отмеченных на рисунке 3.6

Спектр	Al	Ti	Итог
<b>Спектр 1</b>	<b>13.11</b>	<b>86.89</b>	<b>100.00</b>
<b>Спектр 2</b>	<b>12.26</b>	<b>87.74</b>	<b>100.00</b>
<b>Спектр 3</b>	<b>13.22</b>	<b>86.78</b>	<b>100.00</b>
<b>Спектр 4</b>	<b>6.62</b>	<b>93.38</b>	<b>100.00</b>
Спектр 5	99.40	0.60	100.00
Спектр 6	99.02	0.98	100.00
Спектр 7	99.49	0.51	100.00
Спектр 8	98.34	1.66	100.00
Спектр 9	98.58	1.42	100.00
Спектр 10	98.85	1.15	100.00
Спектр 11	99.04	0.96	100.00
Спектр 12	99.25	0.75	100.00
Спектр 13	99.37	0.63	100.00
Спектр 14	99.30	0.70	100.00
Спектр 15	99.39	0.61	100.00

На рисунке 3.7 представлены светлопольные, темнопольные изображения и микродифракционные картины для участков сплава ВТ6 вне диффузионной зоны.

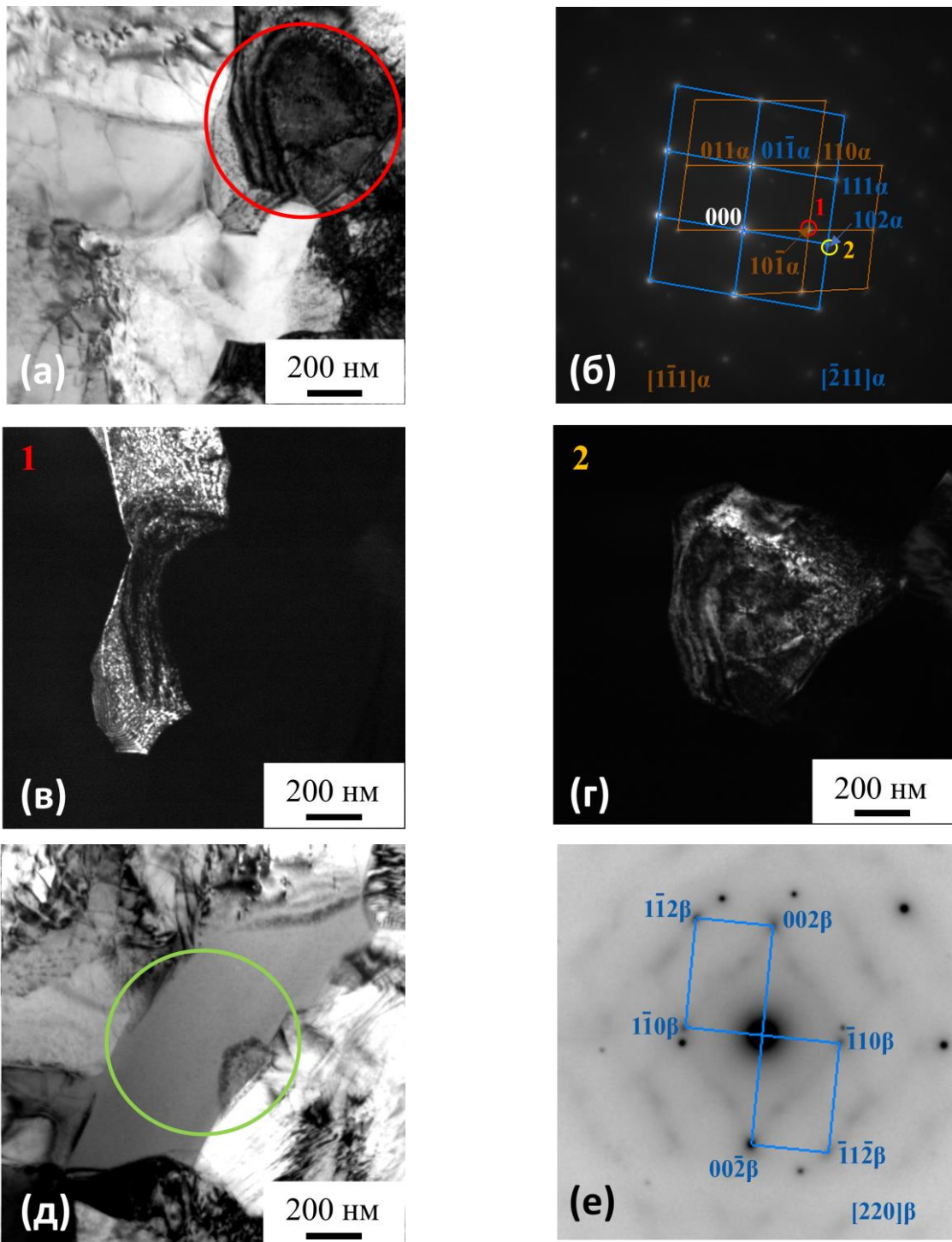


Рисунок 3.7 – ПЭМ изображения структуры сплава ВТ6 после осаждения покрытия: а, д – светлопольные изображения зерен  $\alpha$  и  $\beta$  титана; б, е – соответствующие электронограммы; б, в – темнопольные изображения зерен  $\alpha$ -Ti, полученные в рефлексах 1 и 2, обозначенных на рисунке (б), соответственно.

Структура и фазовый состав подложки не изменились в процессе нанесения покрытия, и в сплаве ВТ6 наблюдается типичная ( $\alpha + \beta$ ) структура, состоящая из глобулярных зерен, ограниченных равновесными границами, и содержащими хаотично распределенные дислокации (рисунок 3.7).

Вышеприведенный анализ показал, что нанесение алюминиевого покрытия на сплав ВТ6 обеспечивает формирование слоистого покрытия с градиентной микроструктурой (с точки зрения зёрненной структуры), преимущественно нанокристаллической ( $<100$  нм) вблизи границы раздела «покрытие-подложка» и ультрамелкозернистой ( $<1$  мкм) во внешней части покрытия.

### 3.2 Структура, элементный и фазовый состав модифицированных слоев после ионного воздействия на образцы сплава ВТ6 с алюминиевым покрытием

На рисунке 3.8 представлены СЭМ изображения поперечного шлифа образца сплава ВТ6 с алюминиевым покрытием, подвергнутого ионно-плазменной обработке при температуре  $500$  °С в течение 60 минут (толщина исходного алюминиевого покрытия до обработки составляла  $2,5$  мкм).

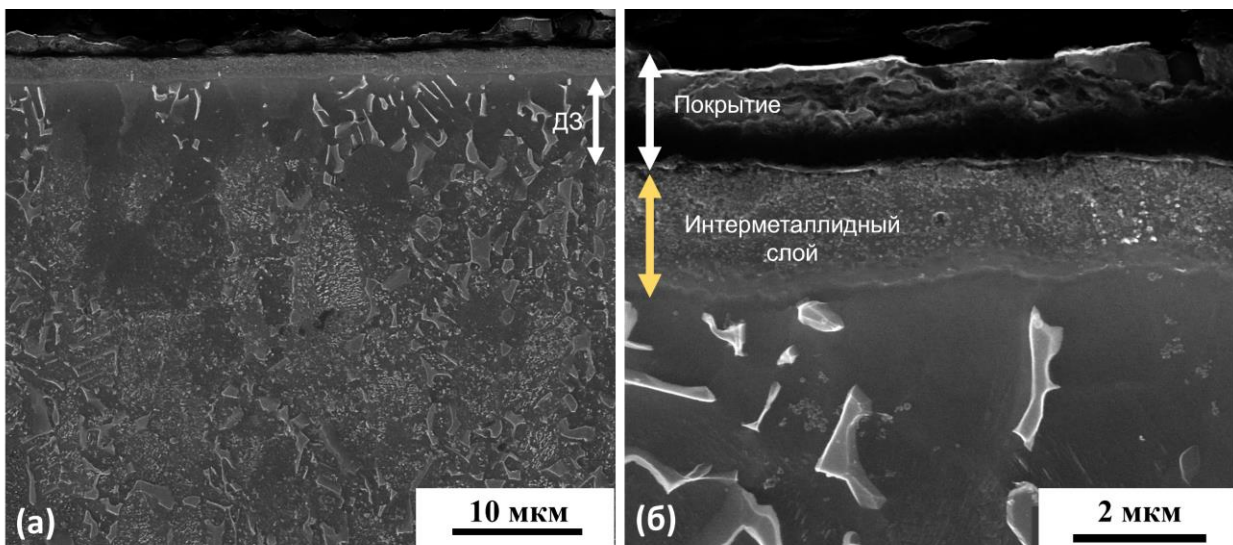


Рисунок 3.8 – Микроструктура поперечных шлифов образцов сплава ВТ6 после ИПО алюминиевого покрытия при температуре  $500$  °С

После ионно-плазменной обработки (ИПО) толщина алюминиевого покрытия нервномерная, она изменяется от 1,0 до 1,5 мкм. Под покрытием (в сплаве ВТ6) формируется модифицированный слой толщиной 2 мкм, микроструктура которого отличается как от основного сплава ВТ6, так и от микроструктуры покрытия. Под модифицированным слоем формируется диффузионная зона толщиной 10 мкм, в ней не наблюдается дисперсная фаза  $\beta$ -Ti внутри зерен  $\alpha$ -Ti. Данный результат закономерен, так как алюминий является  $\alpha$ -стабилизирующим элементом в титане [1,2].

После ИПО (рисунок 3.9а) на рентгенограммах появляется множество рефлексов, соответствующих фазе  $TiAl_3$ , что согласуется с исследованиями, в которых было отмечено, что данная фаза является первым продуктом взаимодействия титана и алюминия [113-116]. Помимо фазы  $TiAl_3$  также обнаруживаются слабые единичные рефлексы, которые могут быть отнесены к фазе  $TiAl$ , но их интенсивность мала и однозначно судить об образовании этой фазы при обработке, неверно, опираясь только на данные рентгеноструктурного анализа. После ИПО на рентгенограммах не выявляются линии от исходного алюминия. Учитывая, что рост фазы  $TiAl_3$  будет происходить до тех пор, пока в покрытии есть непрореагировавший алюминий, можно предположить, что исходное покрытие полностью прореагировало с титаном.

В асимметричной геометрии съемки уменьшение угла падения рентгеновских лучей позволяет анализировать материал на разной глубине. В случае  $\alpha = 10^\circ$  глубина анализа составляет около 7,6 мкм и включает как покрытие (около 2 мкм), модифицированный поверхностный слой из титанового сплава, так и часть основного материала (рисунок 3.8б). В таком режиме съемки интенсивность рефлексов для фаз  $\alpha$ -Ti и  $\beta$ -Ti снижается, а для интерметаллических фаз она остается высокой, по сравнению с рентгенограммами, полученными в симметричной геометрии (рисунок 3.9б). Уменьшение угла  $\alpha$  до  $5^\circ$  (глубина анализа  $\approx 4$  мкм) сопровождается исчезновением рефлексов для фаз титана и интерметаллида  $TiAl$ , что хорошо коррелирует с данными рисунка 3.8б и таблицы 3.2: в область анализа попадает только покрытие и верхняя часть

модифицированного поверхностного (интерметаллидного) слоя. При  $\alpha = 3^\circ$  (глубина анализа менее 3 мкм) наблюдаются рефлексы для фаз  $\text{TiAl}_3$ , так как в основном в область анализа попадает только покрытие.

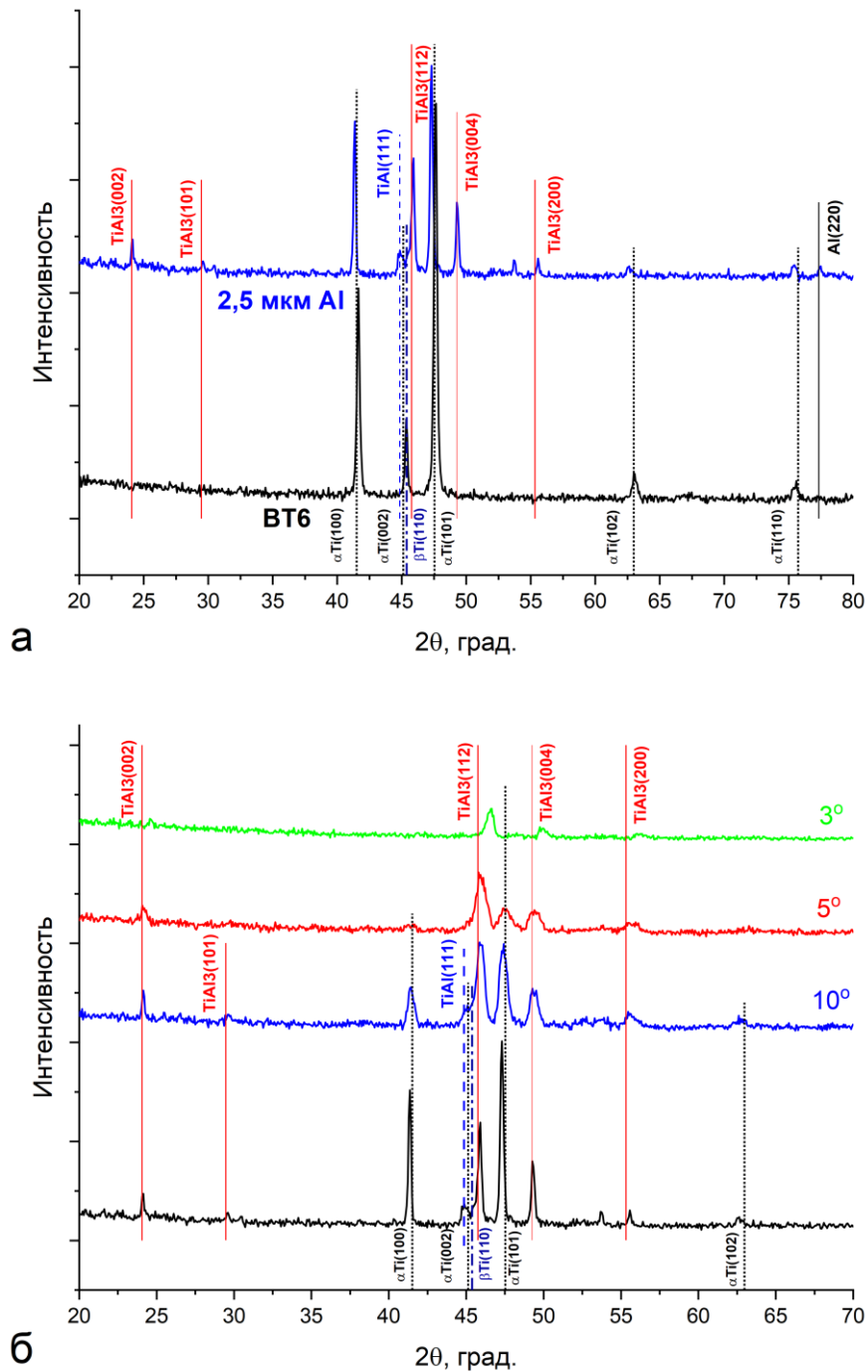


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы образцов после ионно-плазменной обработки исходного алюминиевого покрытия: а – симметричная съемка; б – асимметричная съемка.

Элементный анализ образцов, выполненный в колонне ПЭМ, для каждого из изучаемых подслоев (рисунок 3.10, таблица 3.2), подтверждает результаты рентгеновского анализа. Как видно из представленных данных, распределение элементов в исследуемых слоях соответствует областям гомогенности для фаз, описанных выше. Дополнительно к этому, повышенное содержание титана, соответствующее области гомогенности фазы  $Ti_3Al$ , наблюдается в зернах, расположенных на глубине до 2,5 мкм интерфейса “покрытие-подложка”. Несмотря на то что на дифрактограммах не было выявлено пиков с межплоскостными расстояниями, характерными для фазы  $Ti_3Al$ , дифракционный ПЭМ-анализ и элементный состав зерен указывают на ее формирование.

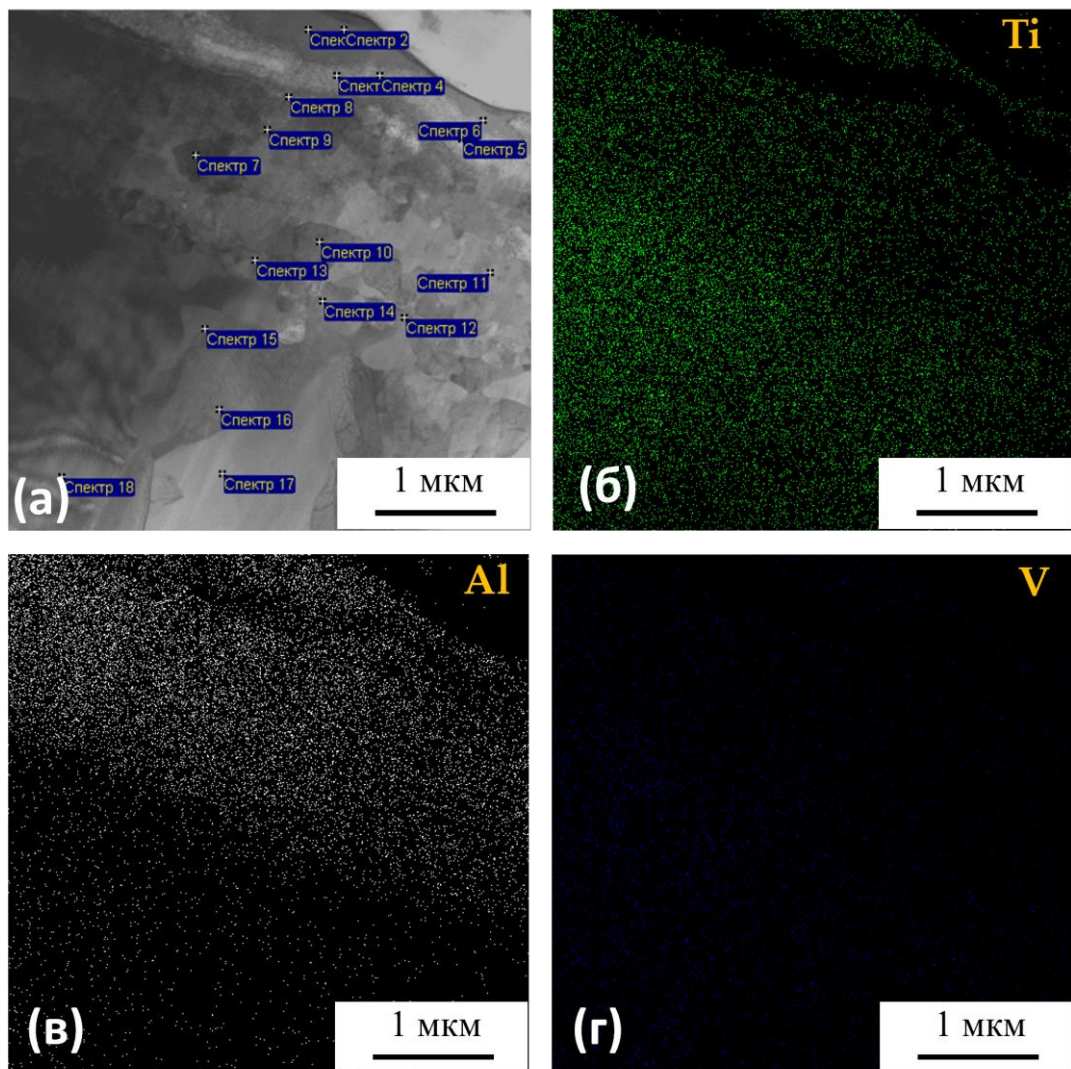


Рисунок 3.10 – ЭДС анализ (поперечное сечение) образцов сплава ВТ6 после ИПО при температуре 500°C: а – ПЭМ-изображение, б, в, г – карты распределения титана, алюминия и ванадия в микроструктуре образца, соответственно.

Таблица 3.2. Элементный состав областей (в ат. %), отмеченных на рисунке 3.10

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

После ИПО покрытие состоит из двух характерных зон (рисунок 3.11а). Первая зона располагается у границы «покрытие-подложка» и имеет толщину 200 нм (обозначена как НК на рисунке 3.11 а). По всей видимости, данная зона наследует нанокристаллическую структуру исходного алюминиевого покрытия. На микродифракционных картинах, полученных для данной области, видны диффузные кольца, которые имеют сильные радиальные размытия. По сравнению с нанокристаллической структурой в исходном алюминиевом покрытии, дифракционные кольца не состоят из точечных рефлексов, рефлексы имеют значительные азимутальные размытия. Размытия рефлексов (колец) не позволяют идентифицировать их однозначно. Межплоскостные расстояния для данных колец наиболее близки алюминию, но другие фазы (прежде всего  $\alpha$ -Ti) также нельзя исключать из рассмотрения (рисунок 3.11 б, таблица 3.3).

Электроннограмма для переходной области (расположенной ближе к поверхности образца) состоит из точечных рефлексов, соответствующих фазе TiAl<sub>3</sub>, и диффузных колец, аналогичных наблюдаемым в нанокристаллическом



слое (рисунок 3.11 в). Это соответствует наблюдаемой микроструктуре – видны прослойки с нанокристаллической структурой (диффузионные кольца) и достаточно крупные зерна (точечные рефлексы, фаза  $TiAl_3$ ). Учитывая радиальное размытие диффузных колец [129], можно предположить, что в процессе ИПО происходит твердорастворное упрочнение нанокристаллических зерен алюминия элементами, входящими в состав титанового сплава (Ti,V), формирование нанокристаллического  $\alpha$ -Ti или интерметаллида  $Al_3Ti$  в зернограничных областях.

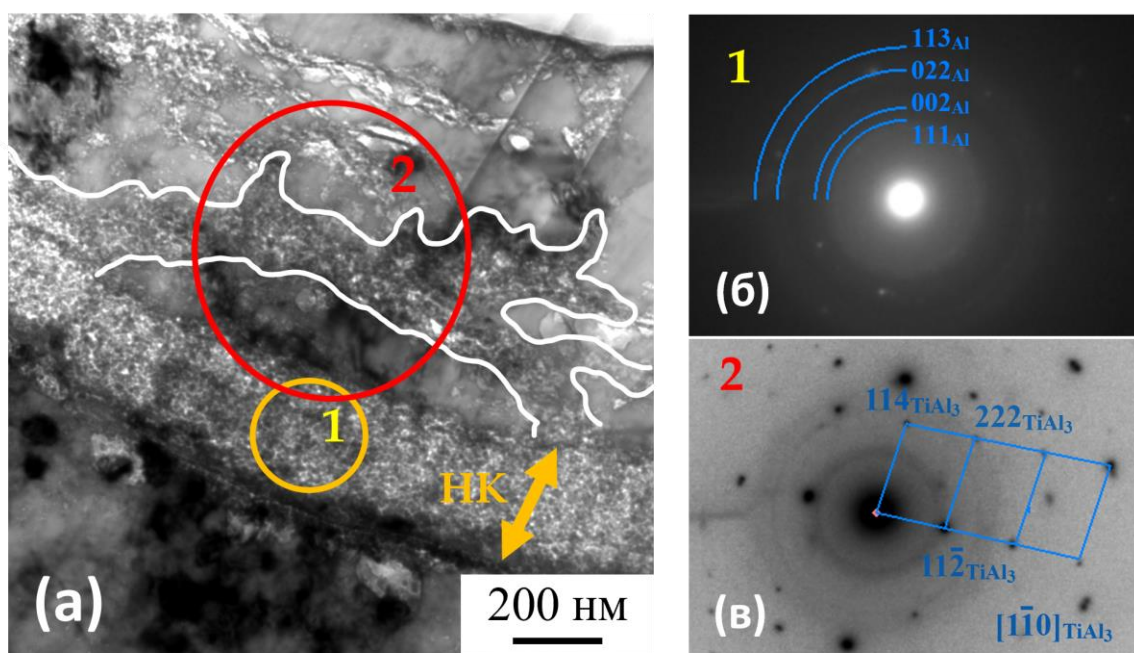


Рисунок 3.11 – Светлопольное изображение (а) структуры алюминиевого покрытия после ионно-плазменной обработки и дифрактограммы (б,в) с указанных на (а) участков 1 и 2.

Вторая зона расположена выше нанокристаллической зоны (у поверхности покрытия) и состоит из относительно крупных зерен. Расшифровка электронограмм, полученных для данного участка, показала, что при ИПО в основной части покрытия формируется мелкокристаллическая фаза  $TiAl_3$ . На темнопольных изображениях, полученных на этой части покрытия (рисунок 3.12 в,г), видно, что его структура состоит из относительно крупных зерен, размер которых с помощью ПЭМ корректно определить сложно.

Таблица 3.3. Экспериментально полученные межплоскостные расстояния для дифракционных колец на рисунке 3.11(в) и теоретические межплоскостные расстояния для фаз Al,  $\alpha$ -Ti и  $TiAl_3$ .

Экспериментальные значения	Теоретические значения					
	$\alpha$ -Ti		Al		$Al_3Ti$	
$d_{hkl}$ , Å	hkl	d, Å	hkl	d, Å	hkl	d, Å
<b>2,556</b>	100	<b>2,558</b>	111	2,338	002	4,29195
	002	2,341			101	3,51566
					110	2,72498
<b>2,23</b>	101	<b>2,244</b>	002	2,025	112	2,30048
					103	2,2973
					004	2,14598
<b>1,73</b>	102	<b>1,729</b>	-	-	200	1,92685
					202	1,75783
					211	1,68971
					114	1,68594
<b>1,48</b>	110	<b>1,475</b>	022	<b>1,432</b>	105	1,5682
					213	1,47631
					204	1,43372
					006	1,43065
<b>1,34</b>	103	<b>1,326</b>	-	-	220	1,36249
<b>1,26</b>	200	<b>1,275</b>	113	<b>1,221</b>	222	1,29862
	112	<b>1,244</b>			301	1,27042
					116	1,26669

Для оценки размера зерна и определения возможной текстуры в покрытии, был использован метод ДОО (рисунок 3.13). Представленные на рисунке 3.13 данные соответствуют плоскости, параллельной поверхности обработки образцов при ИПО. Анализ данных показал, что структура  $TiAl_3$  покрытия характеризуется неравноосными зернами, средний размер которых составил 2,2 мкм. То есть в результате ИПО в основной части покрытия происходит не только фазовое, но структурное превращение: УМЗ структура (алюминий) трансформируется в мелкозернистую структуру (интерметаллид  $TiAl_3$ ). При этом выраженной текстуры роста фазы  $TiAl_3$  не выявлено, зерна ориентированы случайным образом (рисунок 3.13 б).

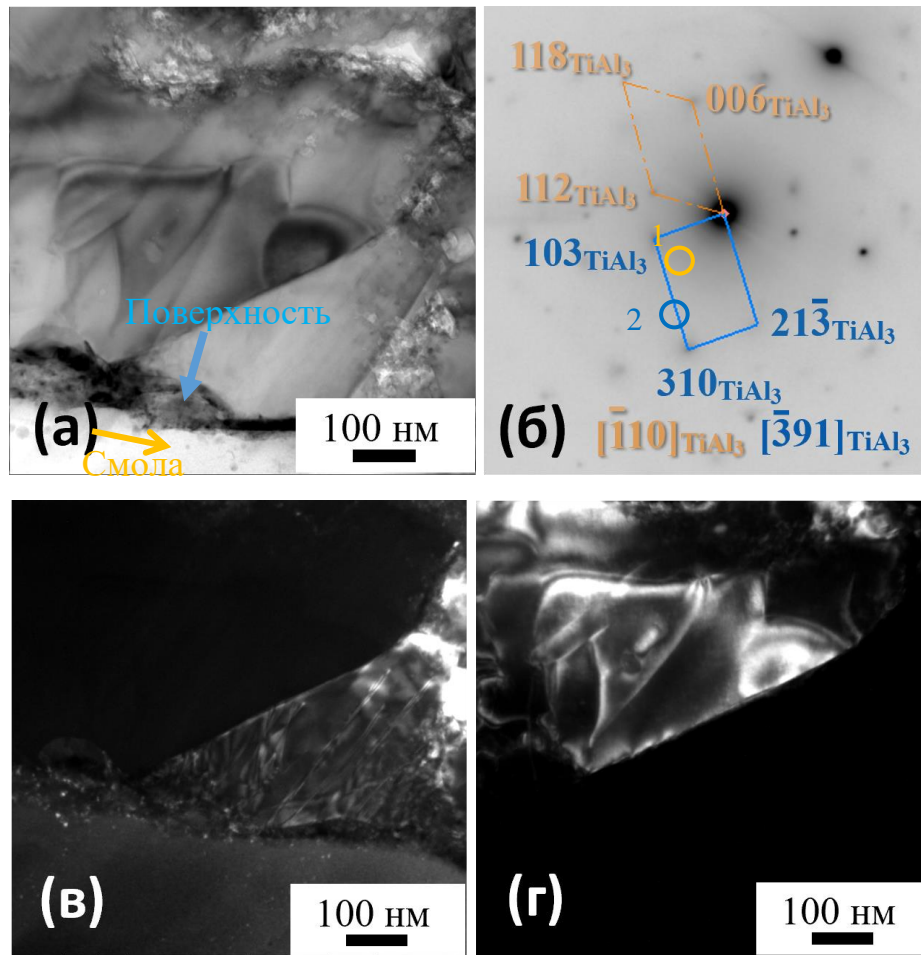


Рисунок 3.12 – ПЭМ изображение участка покрытия после ИПО: а- светлопольное изображение, б – электроннограмма с указанного участка, в,г – темнопольные изображения, полученные в рефлексах 1 и 2, отмеченных на (б), соответственно.

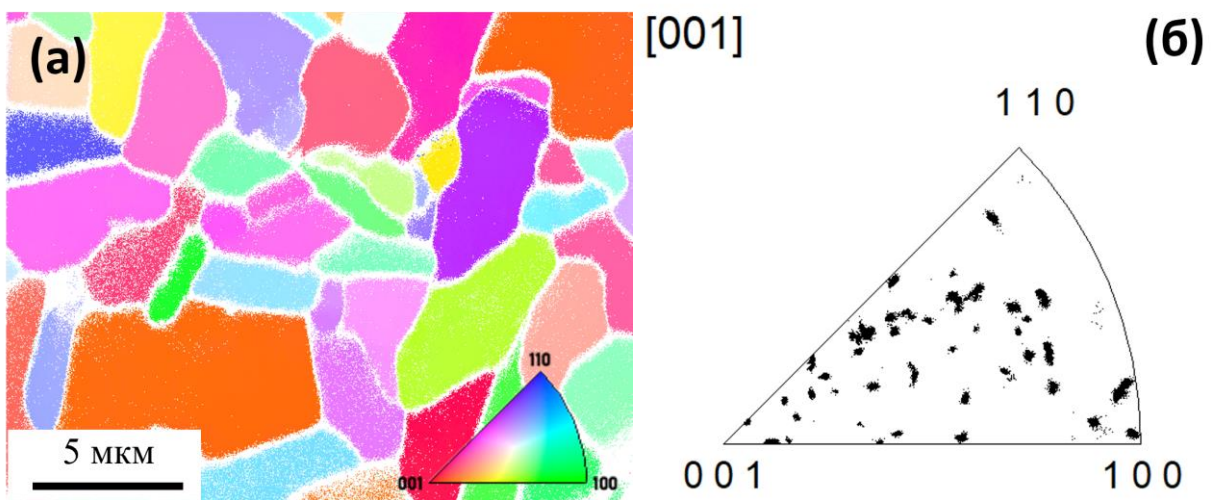


Рисунок 3.13 – Ориентационная ДОЭ-карта (а) и стандартный стереотреугольник (б), показывающие ориентацию зерен в покрытии. Цветовой код для карты (а) приведен на рисунке. Детектирование проведено для фазы  $\text{TiAl}_3$ .

Таким образом, в результате ИПО произошло полное превращение исходного алюминия в интерметаллидную фазу  $TiAl_3$  и алюминий прореагировал с титаном по реакции:  $Ti+3Al \rightarrow TiAl_3$ . Полученный результат согласуется с исследованиями закономерностей протекания твердофазной реакции титана и алюминия, описанной в работах других авторов [144,145]. Одновременно с фазовым превращением происходит рост зерен в данной области, что приводит к формированию мелкокристаллической структуры в большей части покрытия. В нанокристаллической области исходного алюминиевого покрытия, расположенной вблизи интерфейса «покрытие-титановый сплав» аналогичной твердофазной реакции образования интерметаллидной фазы  $TiAl_3$  не происходит. Модифицированная область состоит на 97-98% из алюминия, а содержание титана и ванадия не превышает 3% (рисунок 3.10, таблица 3.3, спектры 3, 4, 5). Данная концентрация титана и ванадия превышает предельную растворимость для твердого раствора  $Al(Ti,V)$  [143], однако ее недостаточно для формирования интерметаллидной фазы  $TiAl_3$  во всем объеме данной области. При этом возможно формирование небольшой доли интерметаллида  $TiAl_3$  по границам нанокристаллических зерен алюминия, также свободный титан и ванадий могут располагаться по границам наноразмерных зерен. Как было отмечено ранее сегрегации и формирование оксидов алюминия на границах зерен может сдерживать рост зерен [141], что, по всей видимости, и является причиной стабильности нанокристаллической структуры. Оксиды алюминия также могут препятствовать диффузии титана в нанокристаллические зерна алюминия и подавлять формирование интерметаллидной фазы в них. В свою очередь границы зерен в нанокристаллических структурах могут обеспечивать быструю диффузию титана, алюминия и ванадия [146], выступая при ИПО диффузионными каналами для быстрого транспорта  $Ti$  и  $V$  в верхнюю часть покрытия, а атомов  $Al$  в титановую подложку.

На рисунке 3.14 представлены ПЭМ изображения структуры модифицированного слоя в титановом сплаве ВТ6. Модифицированный слой состоит из нескольких характерных подслоев.

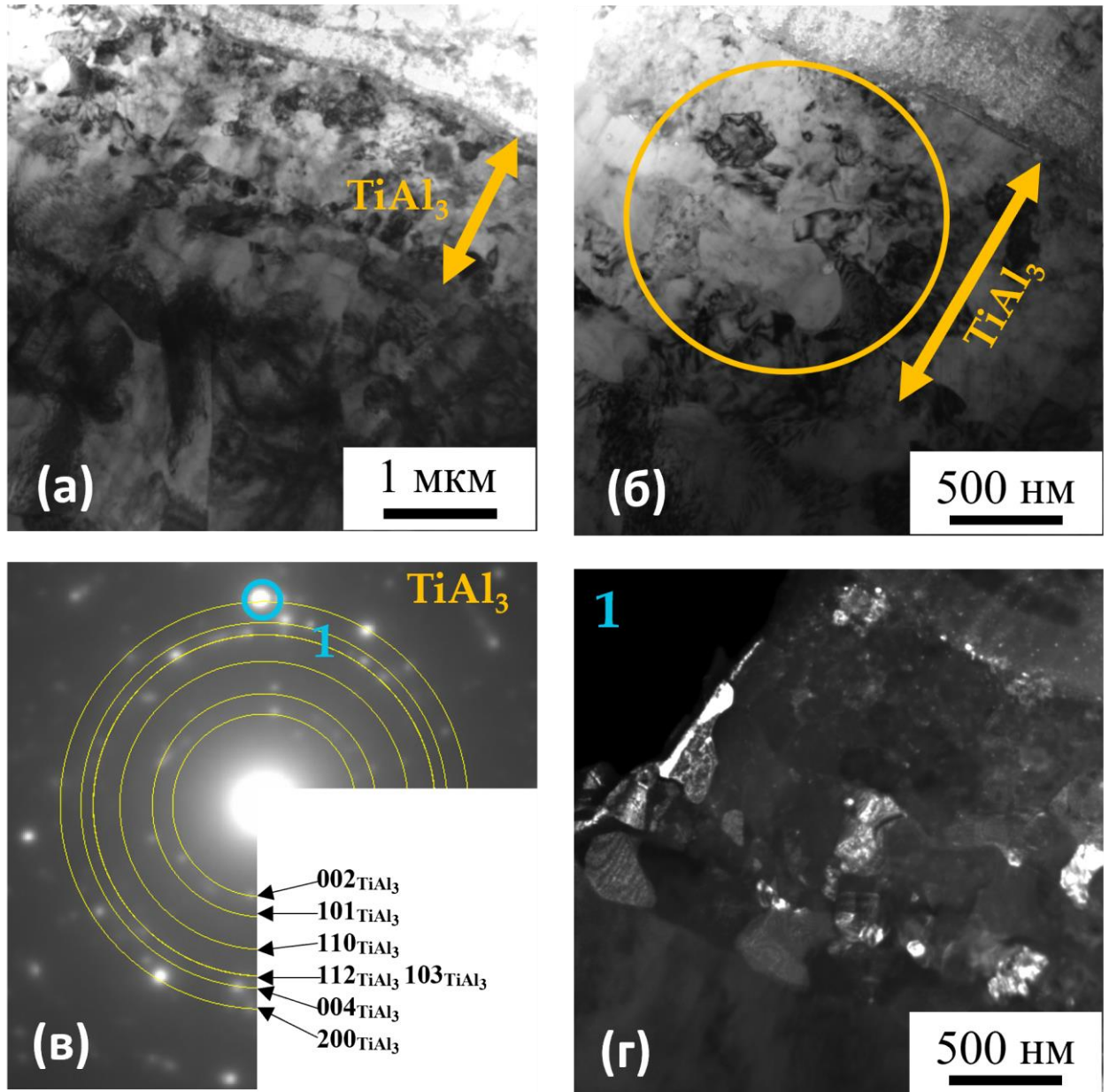


Рисунок 3.14 – ПЭМ изображения структуры модифицированного слоя в титановом сплаве ВТ6 (а, б, г) и микродифракционная картина, полученная для области, выделенной на рисунке (б): а, б – светлопольные изображения; г – темнопольное изображение, полученное в рефлексе 1, обозначенном на (в).

Первый подслой формируется у границы «покрытие-подложка» и имеет среднюю толщину 1,5 мкм. Структура данного слоя представлена мелкими равноосными зернами. Микродифракционные картины, полученные для данного участка, представляют собой множество точечных рефлексов, которые не

замыкаются в сплошные кольца, а распределены по ним достаточно однородно. Межплоскостные расстояния, вычисленные для большинства рефлексов, совпадают со значениями, типичными для фазы  $TiAl_3$ . Присутствуют лишь единичные точечные рефлексы с межплоскостными расстояниями, характерными для фазы  $TiAl$ . На темнопольном ПЭМ изображении видно, что зёрненная структура в подслое не однородна, она слоистая. Также важно отметить, что средний размер зерна фазы  $TiAl_3$  в данном подслое меньше, чем в покрытии. Обусловлено это, очевидно, различием в температурах рекристаллизации алюминия и титанового сплава ВТ6, в которых происходит твердофазная реакция с образованием одной и той же интерметаллидной фазы  $TiAl_3$  при ИПО.

Второй подслоем расположен под слоем интерметаллида  $TiAl_3$  и состоит из неравноосных зерен размером 250–300 нм, которые вытянуты вдоль слоя (рисунок 3.15). Анализ электронограмм, полученных для данного подслоя, показал, что в нем формируется интерметаллидная фаза  $TiAl$  (рисунок 3.15 б, в). Также на нижележащих зернах (ближе к матрице) были обнаружены зерна интерметаллида  $Ti_3Al$  (рисунок 3.15 г, д). Схожий характер распределения фаз в титановой основе был получен в работе [142], в которой алюминиевое покрытие, нанесенное магнетронным методом, было обработано в плазме тлеющего разряда. Однако в их исследовании применялась смесь аргона с воздухом, а также температура обработки достигала 680 °С, что привело к полному распылению алюминиевого покрытия и образованию на поверхности оксида алюминия. ПЭМ-анализ, проведенный в данной работе, показал, что в результате ИПО при температуре 500 °С происходит формирование интерметаллидов разного стехиометрического состава, что из-за малой объемной доли фаз  $TiAl$  и  $Ti_3Al$  методом рентгеноструктурного анализа они либо не выявляются, либо их идентификация затруднена.

Под интерметаллидными слоями формируется диффузионная зона, которая характеризуется стабилизированной фазой  $\alpha-Ti$ , как и в случае после осаждения алюминиевого покрытия, и отличается только большей концентрацией алюминия (рисунок 3.10, таблица 3.3, спектры 15-18). Под диффузионной зоной структура

титанового сплава не претерпела изменений и аналогична представленной на рисунке 3.7.

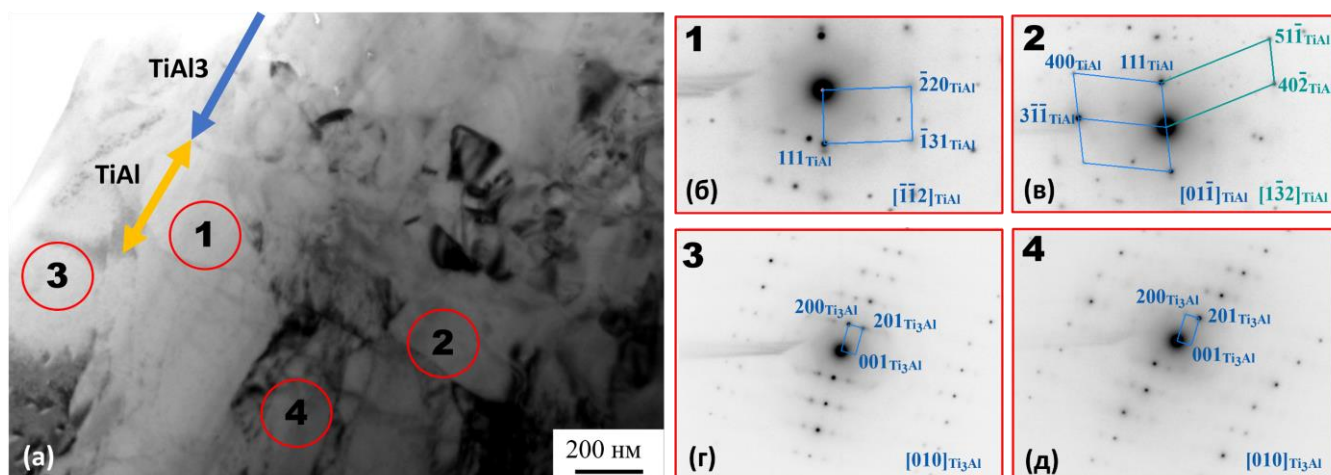


Рисунок 3.15 – Светлопольное ПЭМ изображение участка структуры модифицированного слоя в титановом сплаве ВТ6: а – светлопольное изображение; 1,2,3,4 – электронограммы для указанных на (а) зерен.

Таким образом после ионно-плазменной обработки (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 таком модифицированном слое фазы расположены в следующем порядке (от поверхности к матрице):

$[\text{TiAl}_3 \rightarrow \text{TiAl}_3 + \text{нк-(Al(Ti) + } \alpha\text{-Ti)} \rightarrow \text{нк-(Al(Ti) + } \alpha\text{-Ti)}] \rightarrow [\text{TiAl}_3 \rightarrow \text{TiAl}_3 + \text{TiAl} \rightarrow \text{TiAl} \rightarrow \text{Ti}_3\text{Al} \rightarrow \text{дз } \alpha\text{-Ti} \rightarrow (\alpha + \beta) \text{ исходный сплав}]$ , где нк – нанокристаллическая область; дз – диффузионная зона.

Изменение микроструктуры происходит в следующем порядке (от поверхности к матрице):

$[\text{Мелкое зерно (ИМ)} \rightarrow \text{мелкое зерно (ИМ)} + \text{нанокристаллиты (нк-(Al(Ti) + } \alpha\text{-Ti))} \rightarrow \text{нанокристаллиты (нк-(Al(Ti) + } \alpha\text{-Ti))}] \rightarrow \text{граница раздела «покрытие/подложка»} \rightarrow [\text{ультрамелкое зерно (ИМ)} \rightarrow \text{мелкое зерно (исходный сплав)}]$ , где ИМ – интерметаллидная фаза.

Квадратные скобки объединяют фазы в покрытии и в подложке, соответственно. Важным результатом проведенного микроструктурного анализа является формирование эквиатомного  $TiAl$  и обогащенного титаном  $Ti_3Al$  интерметаллидов при температуре обработки  $500^{\circ}C$ . Однако основной фазой является триалюминид титана  $TiAl_3$ , поэтому необходимо было продолжить исследования по влиянию режимов обработки на состав покрытия и модифицированного слоя в титановом сплаве для того, чтобы уменьшить содержание фазы  $TiAl_3$  и увеличить доли желательных фаз  $TiAl$  и  $Ti_3Al$ .

### **3.3 Влияние продолжительности обработки на структуру, фазовый состав упрочненных слоев**

Как показали проведенные исследования (разделы 3.2), после ионно-плазменной обработки при температуре  $500^{\circ}C$  в течение 60 минут поверхностные слои титанового сплава с покрытием состоят преимущественно из фазы  $TiAl_3$ . Для оценки кинетики роста интерметаллидных слоев были проведены две дополнительные серии экспериментов по вариации продолжительности ИПО (при продолжительности обработки 30 и 120 минут, остальные параметры обработки не изменялись). На рисунке 3.16 представлены СЭМ изображения структуры модифицированных слоев после ИПО в течение 30 минут.

Анализ изображений 3.8 и 3.16 показал, что в результате 30-минутной обработки толщина исходного алюминиевого покрытия уменьшилась до 1,8–2 мкм. Под покрытием формируется тонкая прослойка интерметаллида  $TiAl_3$  толщиной 1 мкм. Судя по фазовому контрасту на СЭМ изображении, снятом в режиме детектирования обратно рассеянных электронов, видно, что слой в исходном покрытии более обогащен по алюминию, нежели интерметаллидный слой в основном материале. На рисунке 3.17 представлены цветовые карты распределения химических элементов в покрытии и титановом сплаве, полученные методом микрорентгеноспектрального анализа.



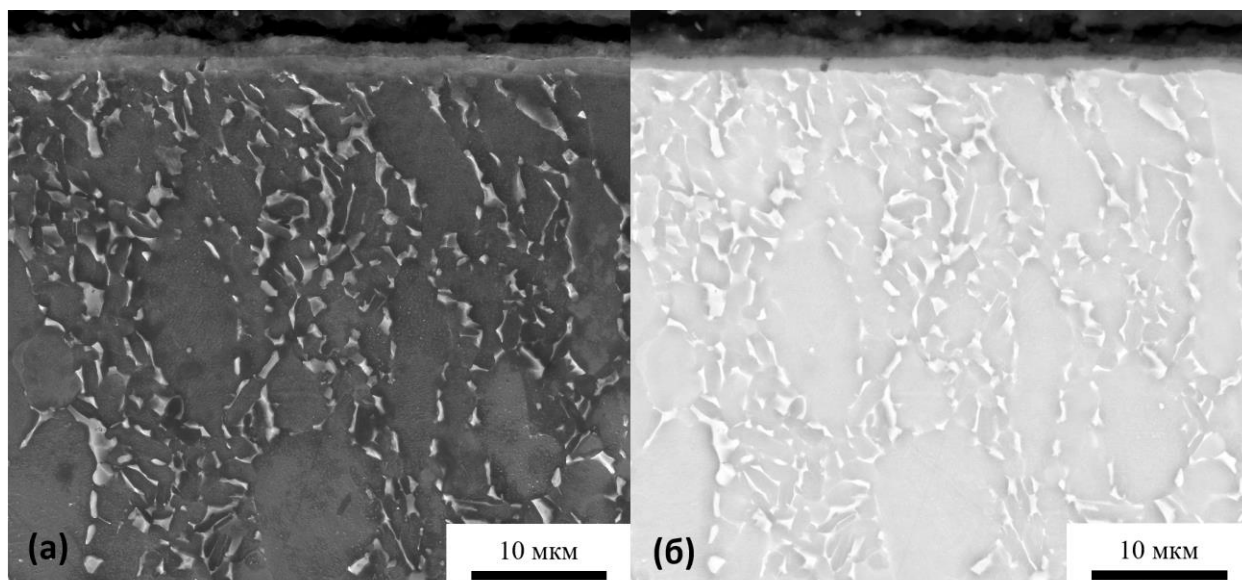


Рисунок 3.16 – Микроструктура (поперечный шлиф) образцов после ИПО при температуре 500 °С в течение 30 минут: а – детектирование вторичных электронов; б – детектирование обратно рассеянных электронов

Анализ карт на рисунке 3.17 показал, что за 30 минутную обработку происходит как диффузия титана в исходное алюминиевое покрытие, так и алюминия в титановый сплав. Количественный анализ элементного состава указанных областей указывает на то, что в исходном алюминиевом покрытии наблюдается повышенное содержание алюминия, которое соответствует области  $TiAl_3+Al$  на диаграмме состояния Ti-Al [143]. В титановой основе, наоборот, слой  $TiAl_3$  немного обеднен по алюминию и соответствует области  $TiAl_3+TiAl$  на фазовой диаграмме. Под интерметаллидным слоем присутствует диффузионная зона, с содержанием алюминия до 23 ат. %, что соответствует двухфазной области твердого раствора алюминия титана и интерметаллида  $Ti_3Al$ . Однако на рентгеновских дифрактограммах (рисунок 3.18) не наблюдаются сверхструктурные рефлексы от фазы  $Ti_3Al$  в области углов  $2\theta \approx 36^\circ$ , которые однозначно позволяют идентифицировать эту фазу [1]. Пики  $\alpha$ -титана имеют небольшое уширение и смещение, указывающее на образование твердого раствора. Также наблюдаются пики от исходного алюминия, что подтверждает предположение о том, что в исходном покрытии есть алюминий в свободном состоянии. Учитывая, что титан обнаруживается по всей толщине покрытия, можно

сделать вывод, что характер расположения слоев в данном покрытии такой же, как после 60 минутной обработки и отличается только наличием непрореагировавшего алюминия в исходном покрытии и отсутствием подслоя интерметаллида TiAl.

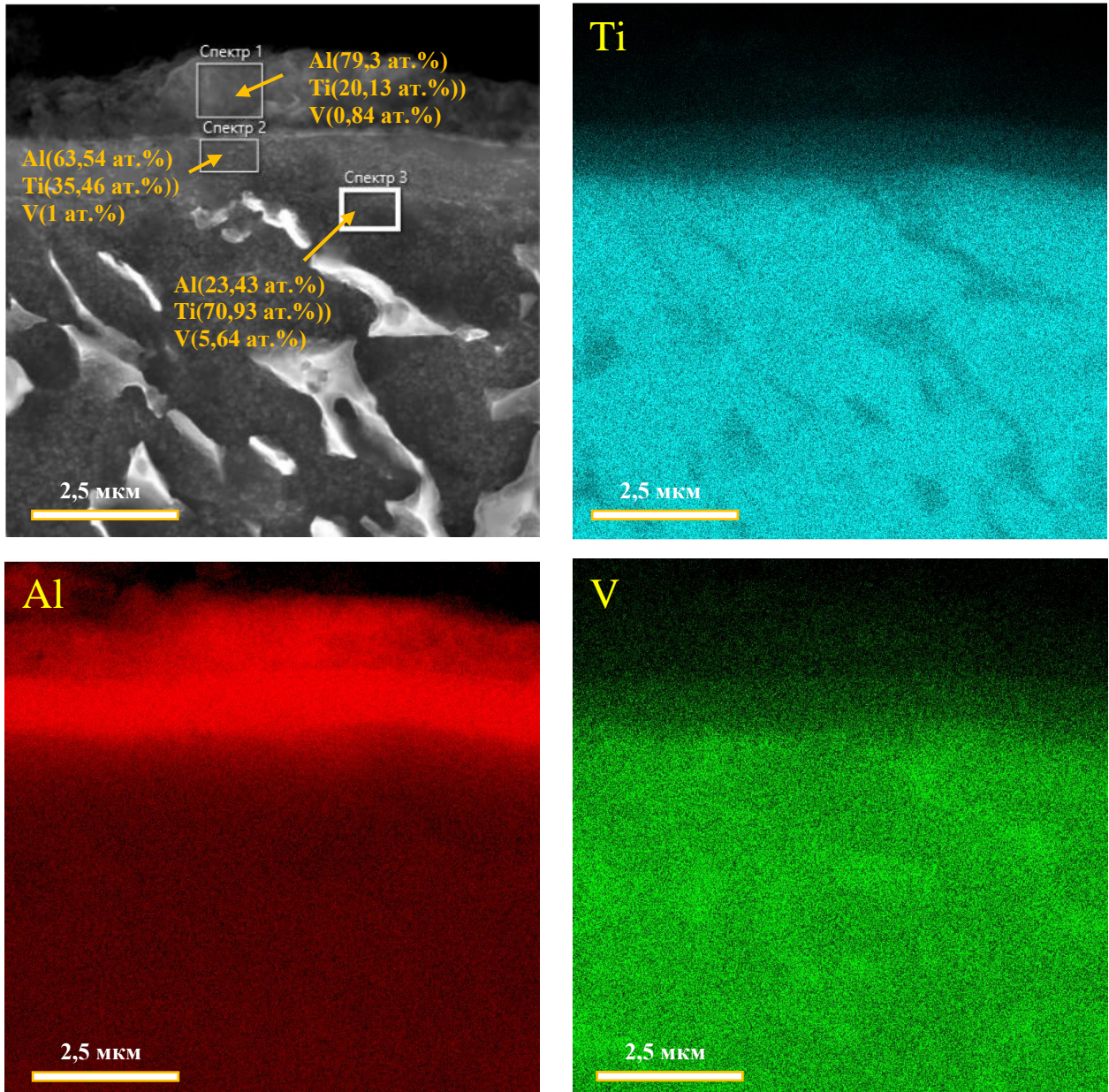


Рисунок 3.17 – СЭМ изображение микроструктуры (поперечного шлифа) и цветковые карты распределения химических элементов (ЭДС) в образце титанового сплава ВТ6 после ИПО при температуре 500 °С в течение 30 минут

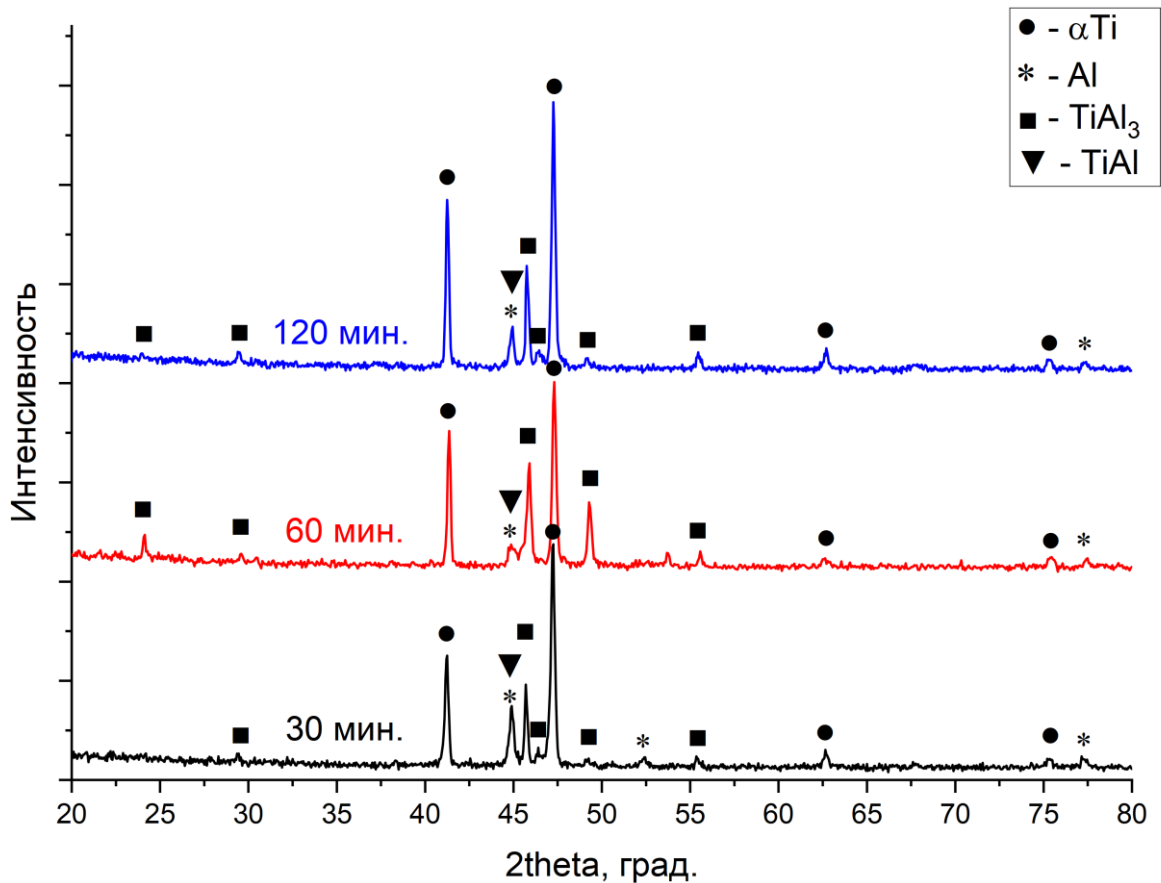


Рисунок 3.18 – Дифрактограммы, полученные для образцов сплава ВТ6 после ИПО при различной продолжительности (температура обработки - 500°C)

На рисунке 3.19 представлены СЭМ изображение структуры модифицированных слоев в титановом сплаве ВТ6 после 120 минутной ионно-плазменной обработки. Исходное алюминиевое покрытие практически полностью «стравилось», лишь на некоторых участках наблюдаются области толщиной 0,2–0,5 мкм. В титановом сплаве сформировался интерметаллидный слой толщиной  $\approx 2,2$  мкм. Он состоит из двух характерных подслоев, которые имеют такую же морфологию, как и в образцах после ИПО в течение 60 минут, и отличаются от них только протяженностью. Первый подслой представлен интерметаллидной фазой TiAl<sub>3</sub>, на что указывает наличие соответствующих линий на дифрактограмме и элементный анализ данного слоя (состав подслоя соответствует области гомогенности данной фазы, см. рисунок 3.20). Вторым подслоем состоит из интерметаллида TiAl, на рентгенограммах также присутствуют соответствующие отражения (рисунок 3.18). Толщина данного подслоя составляет в среднем 0,7 мкм.

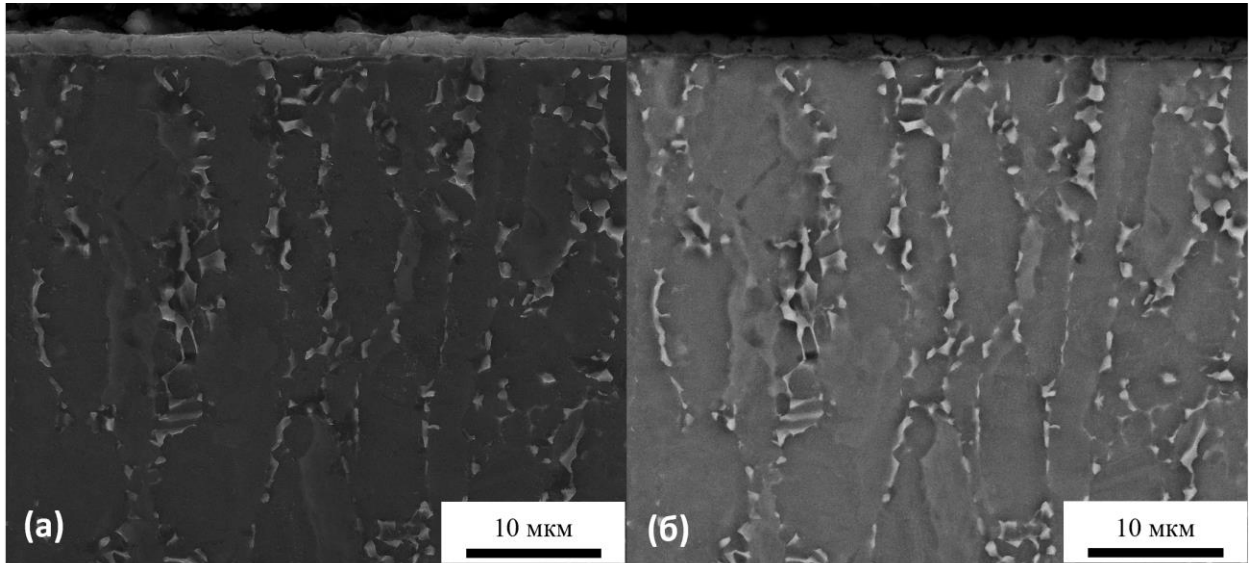


Рисунок 3.19 – Микроструктура поперечных шлифов образцов после ионного легирования алюминиевого покрытия при температуре 500 °С в течение 120 минут: а – режим детектирования вторичных электронов; б – обратно рассеянных электронов

Как видно из приведенных в разделе данных по рентгеновскому анализу фазового состава покрытий и модифицированных слоев в титановом сплаве ВТ6, с увеличением времени обработки до 120 минут рефлексов от фазы  $TiAl_3$  становится меньше и их интенсивность снижается. Что обусловлено, во-первых, меньшим содержанием интерметаллидной фазы  $TiAl_3$  в анализируемом при рентгеновском анализе слое, так как часть рефлексов, которые наблюдались на рентгенограммах для образцов после 60-минутной обработки, включали фазу  $TiAl_3$  в покрытии, а после 120 минут обработки покрытие практически полностью «стравилось», и в область анализа попадает преимущественно модифицированный поверхностный слой титанового сплава. Во-вторых, увеличение продолжительности обработки изменяет соотношение фаз  $TiAl_3$  и  $TiAl$  в модифицированном слое. Эквиатомный интерметаллид  $TiAl$  и чистый  $Al$  не могут быть точно идентифицированы из-за низкой интенсивности и сочетания рефлексов на рентгенограмме. Тем не менее, относительно высокая интенсивность совмещенного рефлекса при  $2\theta \approx 45^\circ$  для  $(111)Al$  и  $(111)TiAl$  может быть интерпретирована в пользу фазы  $TiAl$ , принимая в

расчет результаты ЭДС анализа (рисунок 3.20а) и того факта, что исходное алюминиевое покрытие было полностью распылено. Интенсивность пика, который характеризует фазу TiAl, становится выше с ростом продолжительности ИПО, что коррелирует с микроструктурными исследованиями: элементный ЭДС анализ свидетельствует об увеличении области с практически эквиатомным содержанием титана и алюминия.

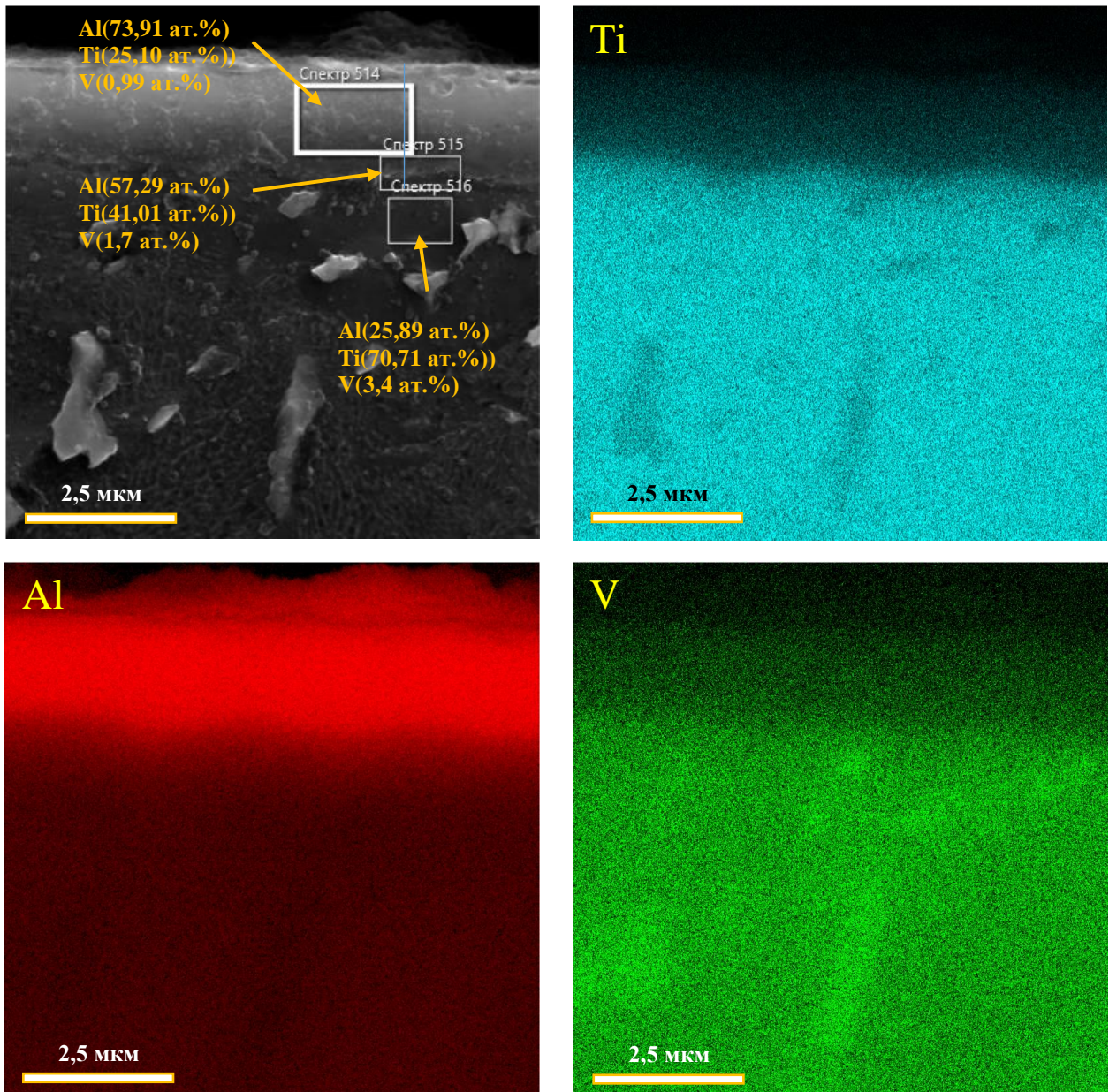


Рисунок 3.20 – СЭМ изображение микроструктуры (поперечного шлифа) и цветные карты распределения химических элементов (ЭДС) в образце титанового сплава ВТ6 после ИПО при температуре 500 °С в течение 120 минут

Таким образом, изменение продолжительности ИПО кардинально не влияет на фазовый состав получаемых слоев в титановой основе, который представлен преимущественно интерметаллидом обогащенным алюминием  $TiAl_3$ . Увеличение продолжительности обработки позволяет увеличить содержание эквиатомной интерметаллидной фазы  $TiAl$ , однако происходит полное распыление исходного покрытия и, соответственно, уменьшения суммарной толщины модифицированного слоя. Уменьшить распыление покрытия можно за счет уменьшения напряжения смещения, и как следствие температуры обработки. Далее рассмотрим влияние этого параметра.

### 3.4 Влияние температуры обработки на структуру и фазовый состав упрочненных слоев в титановом сплаве ВТ6

Для уменьшения скорости травления исходного алюминиевого покрытия была уменьшена температура обработки. На рисунке 3.21 представлены СЭМ изображения структуры модифицированных слоев после ИПО при температуре обработки  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 60 минут.

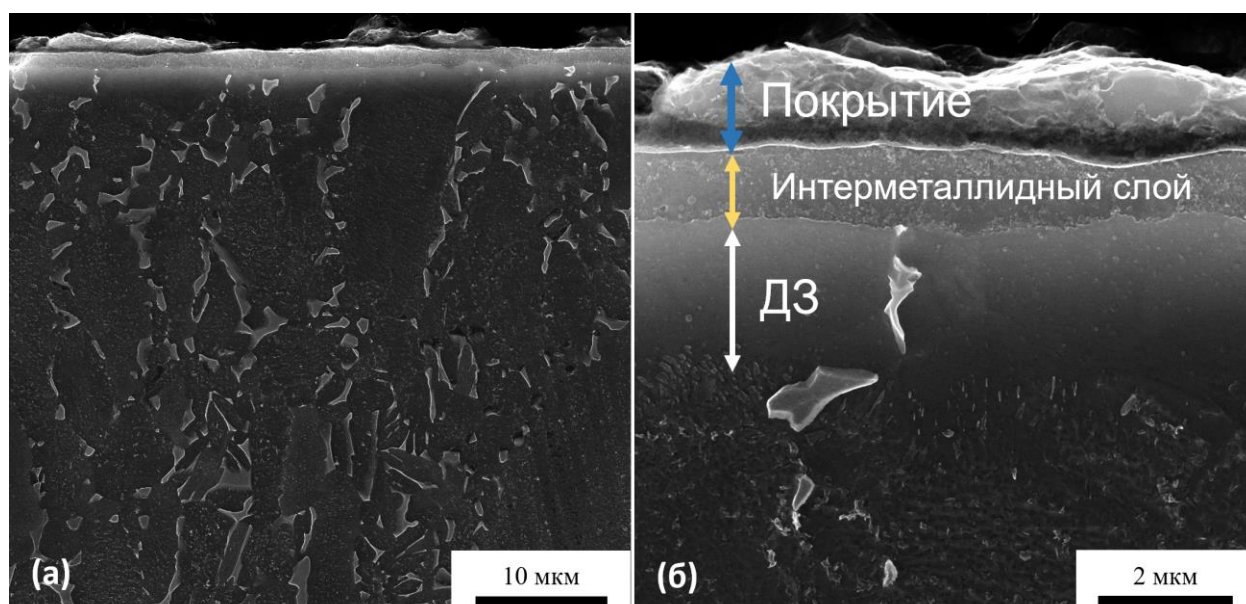


Рисунок 3.21 – Микроструктура (поперечный шлиф) образцов сплава ВТ6 после ИПО при температуре  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  (60 минут)

В результате ионно-плазменной обработки при 450 °С приповерхностная область обработанного титанового образца включает в себя покрытие и прилежащие к нему модифицированные слои. Толщина исходного алюминиевого покрытия уменьшилась до 2 мкм после ИПО. Само покрытие, как и в случае обработки при 500 °С, состоит из двух подслоев. Первый расположен от границы «покрытие-подложка» вглубь покрытия, он имеет толщину порядка 300 нм и также представляет собой слой алюминия, наследуемый от исходного алюминиевого покрытия. Выше, вплоть до поверхности расположен интерметаллидный слой, представленный фазой  $TiAl_3$ . В титановом сплаве сформировался слой интерметаллида  $TiAl_3$  толщиной 1,0–1,2 мкм, под данным слоем расположена диффузионная зона толщиной 1,8–2 мкм. Как в случае обработки при температуре 500 °С, прослойка интерметаллида  $TiAl$  на СЭМ-изображениях не видна.

Рентгенофазовый анализ подтверждает, что после обработки при температуре 450 °С фазовый состав преимущественно представлен интерметаллидом  $TiAl_3$ . При этом интенсивность рефлексов от  $TiAl_3$  выше, чем при температуре обработки 500 °С. Вероятно это обусловлено большей толщиной слоя  $TiAl_3$  в покрытии ввиду меньшего распыления исходного алюминиевого покрытия при меньшей температуре обработки. Рефлексов от фазы чистого алюминия не было обнаружено при рентгеновских исследованиях, это подтверждает, что в процессе ИПО весь алюминий, нанесенный как покрытие, прореагировал с образованием интерметаллидной фазы  $TiAl_3$ .

Таким образом, при понижении температуры обработки от 500 °С до 450 °С структура и фазовый состав модифицированного слоя и покрытия не изменяются, они отличаются только большей толщиной ввиду меньшего распыления. В титановом сплаве модифицированный слой имеет толщину на 50% меньше, чем после обработки при 500 °С. Под интерметаллидным слоем также формируется диффузионная зона с морфологией, аналогичной описанной выше в деталях для образцов, обработанных при температуре 500 °С, но отличается меньшей протяженностью.

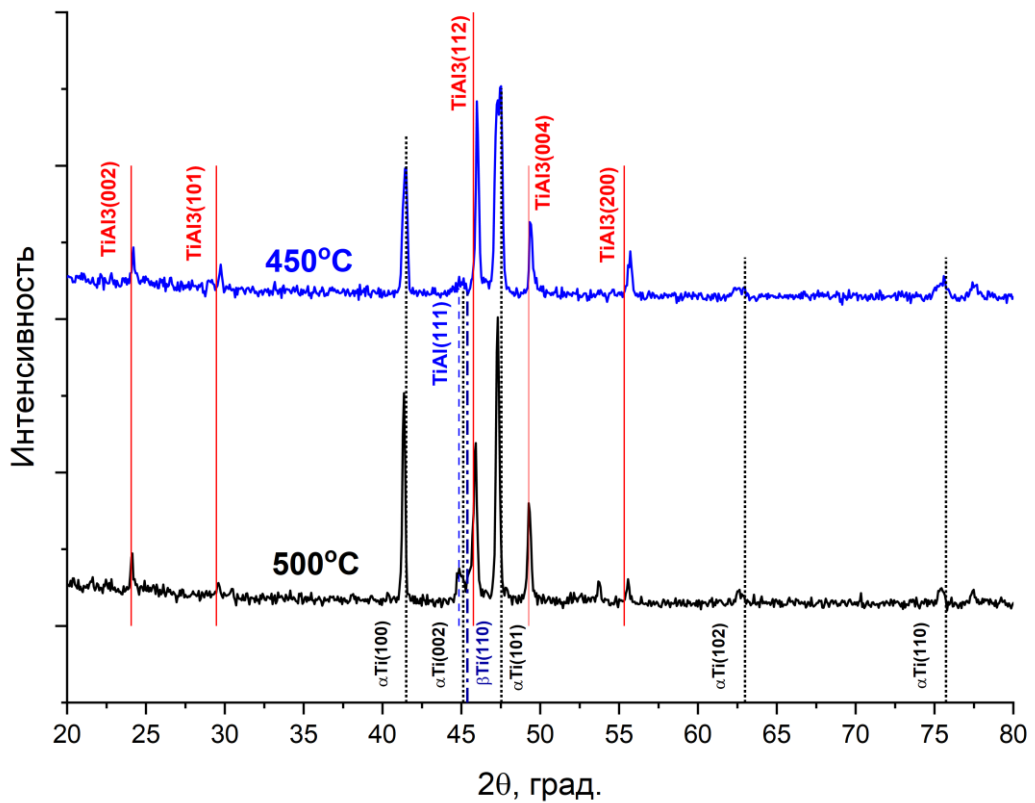


Рисунок 3.22 – Дифрактограммы для образцов титанового сплава ВТ6, после ионно-плазменной обработки при температурах 450 °С и 500 °С

### 3.5 Влияние толщины исходного алюминиевого покрытия на фазовый состав упрочненных слоев

Представленные выше исследования показали, что при увеличении продолжительности обработки происходит полное взаимодействие алюминия с титаном с образованием фазы  $TiAl_3$ , а дальнейшая выдержка способствует началу протекания реакции  $TiAl_3$  и  $Ti$  с образованием интерметаллидов  $TiAl$  и  $Ti_3Al$ . Однако проблема увеличения продолжительности обработки заключается в неэффективности использования алюминиевого покрытия, большая часть которого распыляется. В связи с этим, логичным выглядит уменьшение толщины исходного алюминиевого покрытия для ускорения протекания первичной реакции и начала



реакции формирования интерметаллидов  $TiAl$  и  $Ti_3Al$ . Для оценки влияния толщины исходного алюминиевого покрытия, что можно рассматривать как уменьшение концентрации реакционного алюминия, были подготовлены образцы с толщиной алюминиевого покрытия 1 и 0,5 мкм (при неизменных параметрах последующего процесса ИПО: температура 500°C, 60 минут).

На рисунке 3.23 представлены дифрактограммы для образцов, подвергнутых ионно-плазменной обработке, с исходно различной толщиной алюминиевого покрытия, нанесенного до ИПО. Как видно из представленных данных, при уменьшении толщины исходного алюминиевого покрытия от 2,5 мкм (ПЭМ-исследования приведены для этого случая) до 1 мкм происходит значительное снижение содержания фазы  $TiAl_3$  в структуре образца, подвернутого ИПО. При этом интенсивность линии, соответствующей фазе  $TiAl$ , значительно увеличивается. При уменьшении толщины исходного покрытия до 0,5 мкм полностью исчезают линии фазы  $TiAl_3$ , и дифрактограмма представлена исходными пиками от  $\alpha$ -титана, которые имеют смещение в область малых углов, а также одним рефлексом от фазы  $TiAl$ . Ассиметричная рентгеновская съемка позволила выявить, что данный пик с большой долей вероятности принадлежит фазе  $TiAl$ , на что указывает изменение соотношения интенсивностей линий для фаз  $\alpha$ -титана и  $TiAl$  при изменении режима съемки: интенсивность рефлексов (100) и (101)  $\alpha$ -титана значительно снизилась, тогда как интенсивность от пика  $TiAl$  уменьшилась не так сильно. Таким образом можно сделать вывод о том, что в результате ионно-плазменной обработки образца сплава ВТ6 с алюминиевым покрытием толщиной 1 мкм, формируется интерметаллидный слой состава  $TiAl_3+TiAl+Ti(Al)$ , а в случае обработки образцов с меньшей концентрацией реакционного алюминия (меньшей толщиной исходного алюминиевого покрытия, 0,5 мкм) состоит преимущественно из фаз  $TiAl+Ti(Al)$ .

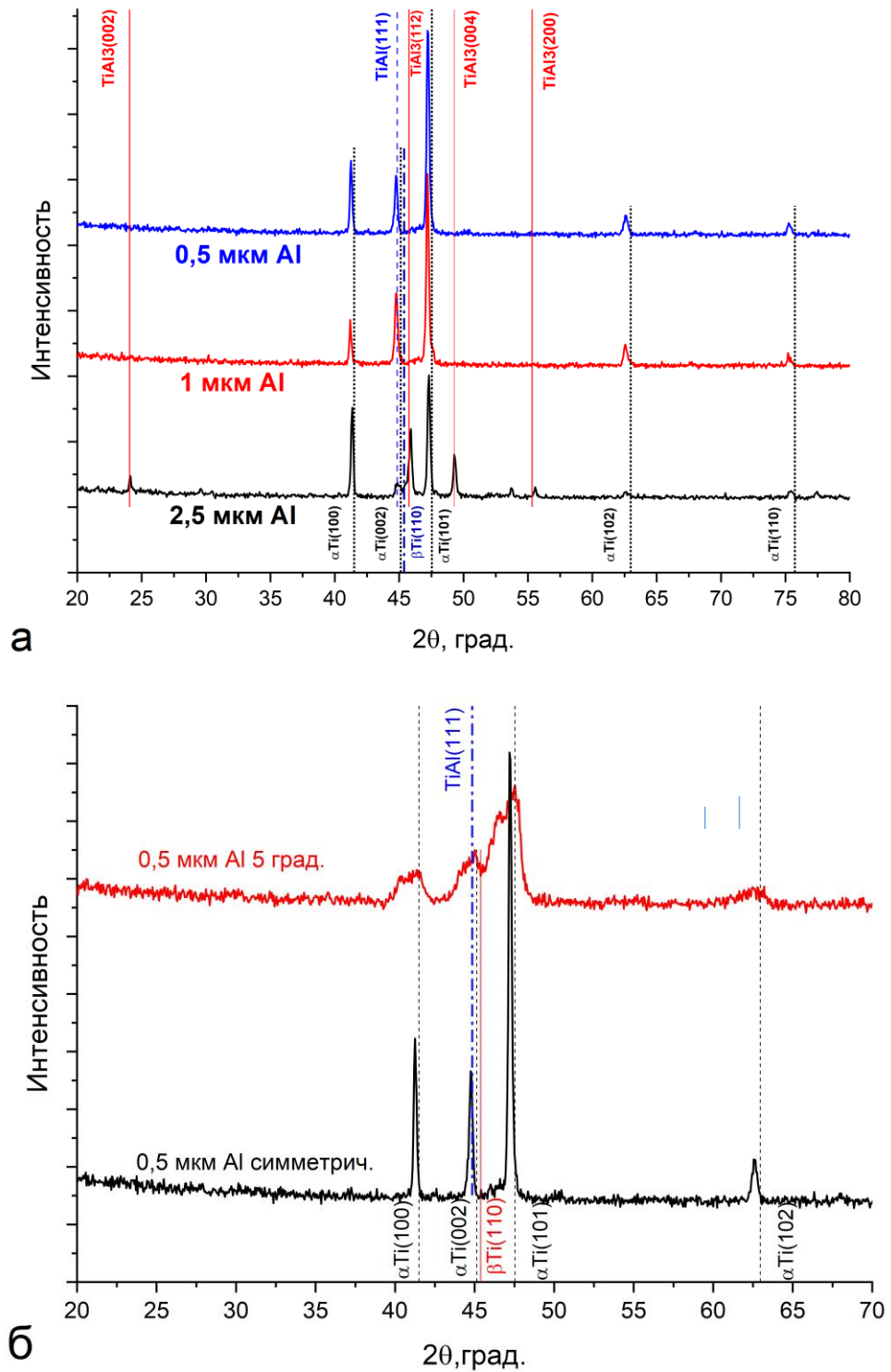


Рисунок 3.23 – Дифрактограммы для образцов, подвергнутых ионно-плазменной обработке, в зависимости от толщины алюминиевого покрытия, нанесенного перед ИПО: а-симметричная съемка; б – ассиметричная съемка образца с исходным покрытием толщиной 0,5 мкм, после ИПО

### **3.6 Анализ особенностей формирования интерметаллидных фаз при ионно-плазменной обработке титанового сплава с предварительно нанесенным алюминиевым покрытием**

Образование интерметаллических фаз при ионно-плазменной обработке исходного алюминиевого покрытия представляет собой реакционный процесс, контролируемый диффузией как алюминия в исходный титановый сплав, так и титана в алюминиевое покрытие. Диффузионный рост интерметаллидов на границах раздела обычно описывают на основе вакансионного механизма [147]. В случае бомбардировки поверхности ионами газовой плазмы может происходить проникновение иона в материал. В результате возникает каскад упругих столкновений смещенных атомов, что приводит к обмену энергией и импульсами между атомами. Конечным результатом такого каскада, в случае передачи достаточной энергии, будет отрыв атома с поверхности что приведет к образованию вакансии [148]. В таком случае, путем перехода нижележащего атома на место образовавшейся вакансии, будет происходить ее миграция вглубь покрытия. Помимо этого, в металле в результате нагрева могут возникать дефекты Шоттки и Френкеля [147]. Таким образом, ускоренная диффузия в результате ионно-плазменной обработки обусловлена большим наличием точечных дефектов. Учитывая, что образование вакансий начинается на поверхности алюминиевого покрытия, можно предположить, что диффузионный поток титана в алюминиевое покрытие будет выше. Это также дополнительно обусловлено наличием нанокристаллической структуры в исходном покрытии, которая также является областью с высокой диффузионной проницаемостью. Однако такое предположение работоспособно при атомарной диффузии, когда не происходит образование химического соединения, и диффузионная пара сохраняется. В нашем случае, на границе титан-алюминий происходит формирование интерметаллида  $TiAl_3$ , и тогда скорость и направление диффузии будет определяться коэффициентом диффузии титана и алюминия в фазе  $TiAl_3$ . В работах [149,150] было отмечено, что для большинства упорядоченных интерметаллидов  $A_mB_n$  (при

$m/n > 2$ ) диффузия атомов основного элемента происходит значительно быстрее, чем атомов неосновных. Таким образом, ожидается, что скорость роста слоя  $TiAl_3$  в титановую основу будет выше, чем в алюминиевое покрытие. С другой стороны, для формирования соединения  $TiAl_3$  в титановой основе необходимо, чтобы продифундировало 65–80 ат. % алюминия, а в алюминиевом покрытии для формирования триалюминид титана достаточно 20–35 ат. % титана. Ряд исследований, посвященных вакуумному отжигу титановых и алюминиевых фольг, показали, что при рассматриваемых температурах рост интерметаллидного слоя происходит преимущественно в сторону Al слоя [113-115, 151]. Так, например, в работе [151] после 64-часового отжига при температуре 575 °C толщина титановой фольги уменьшилась на 3,9 мкм, тогда как алюминиевой - на 22,7 мкм. Схожие результаты были получены и в ряде других работ [152-156]. Учитывая все данные, полученные в данной работе, при продолжительности ИПО 30 минут, можно сделать вывод о том, что после ИПО также наблюдается преимущественный рост фазы  $TiAl_3$  в алюминиевое покрытие. Однако скорость роста слоев значительно отличается по сравнению с вакуумным отжигом, что, очевидно, является результатом ионно-плазменного воздействия на образец титанового сплава с алюминиевым покрытием. В работе [151] также было показано, что в результате диффузионного отжига пары Ti-Al при температуре обработки 520 °C в течение 2 часов, формируется интерметаллидный слой толщиной 1 мкм. При этом фазовый состав представлен только фазой  $TiAl_3$ , когда как в случае ИПО при той же продолжительности обработки и близкой температуре толщина интерметаллидного слоя составила 2,2 мкм, и он состоит из фаз  $TiAl_3 + TiAl$ . Обусловлено это, во-первых, более мелким зерном в исходном алюминиевом покрытии, в том числе, “диффузионно проницаемой” нанокристаллической областью. Во-вторых, наличием постоянного притока точечных дефектов с поверхности за счет ионной бомбардировки. В ряде работ [152,153] также было отмечено, что при приложении электрического тока для некоторых систем образование интерметаллидных фаз происходит при меньших энергиях.

Образование первой фазы  $TiAl_3$  связано с более отрицательной свободной энергией Гиббса (рисунок 3.24) из трех стабильных интерметаллидов  $TiAl_3$ ,  $TiAl$ ,  $Ti_3Al$  в рассматриваемой системе  $Ti-Al$ . Несмотря на то, что для образования фаз  $TiAl_2$  и  $Ti_2Al_5$  требуется меньшая энергия, для их формирования необходима промежуточная фаза  $TiAl$  [154]. Как показали исследования С. Романкова [113-115] по вакуумному отжигу алюминиевого покрытия на титане, в качестве исходной фазы всегда образуется интерметаллид  $TiAl_3$ . Для получения интерметаллидов  $TiAl$  и  $Ti_3Al$  необходимо либо повысить температуру отжига, либо увеличить его продолжительность.

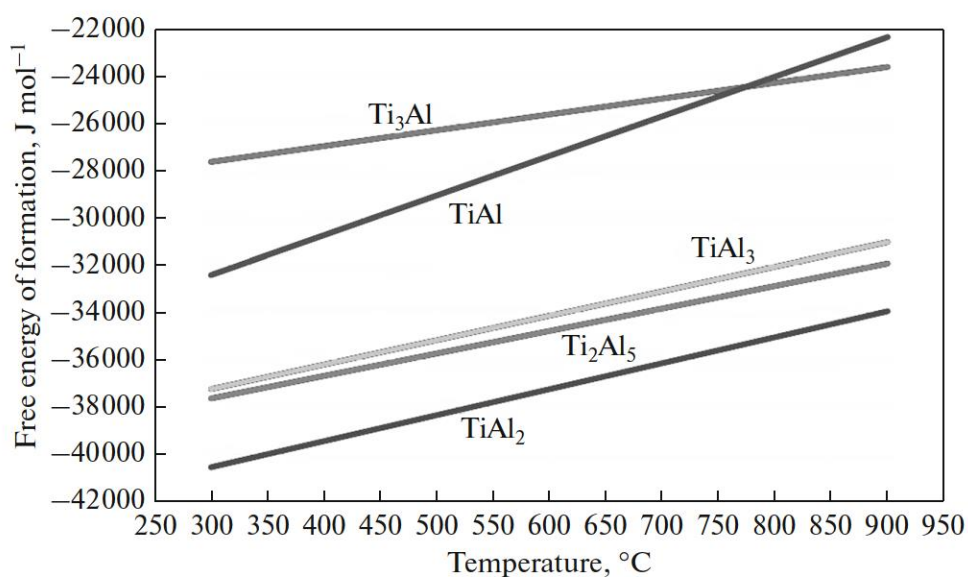


Рисунок 3.24 – Диаграмма зависимости свободной энергии образования интерметаллидов системы  $TiAl$  от температуры [155]

В ряде других работ [156-158] было показано, что путь к получению эквиатомного интерметаллида  $TiAl$  при взаимодействии титана и алюминия включает два этапа. На первом этапе происходит формирование фазы  $TiAl_3$ . На втором этапе происходит постепенный переход из фазы  $TiAl_3$  в фазу  $TiAl$  на границе  $TiAl_3$  и  $Ti$ , что может быть достигнуто либо за счет повышения температуры отжига, либо за счет увеличения продолжительности выдержки. При этом рост фазы  $TiAl$  будет происходить в сторону фазы  $TiAl_3$ .

На основе полученных в диссертационной работе результатов и литературных данных можно представить следующую схему образования

интерметаллических соединений в процессе ионно-плазменной обработки исходного алюминиевого покрытия на титановом сплаве ВТ6 (рисунок 3.25).

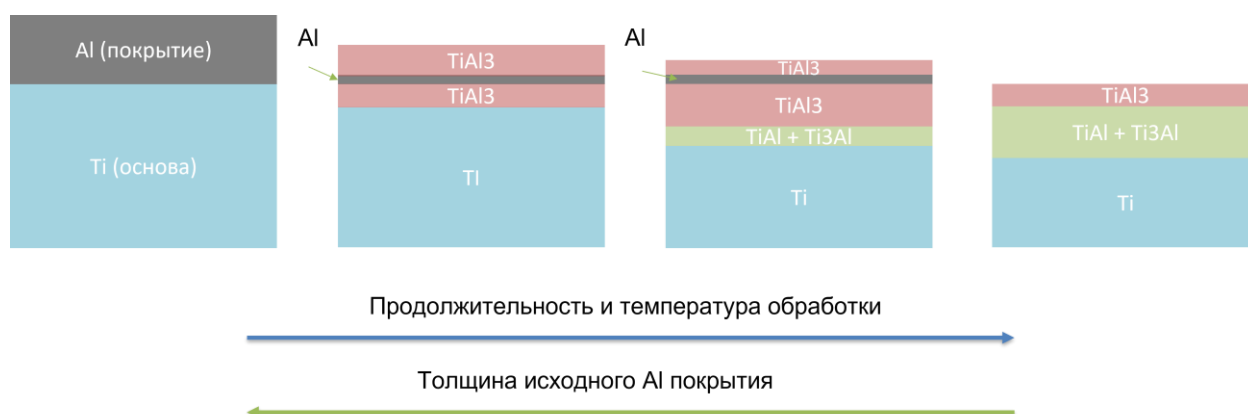


Рисунок 3.25 – Схема формирования интерметаллидов TiAl при ИПО алюминиевого покрытия на титановом сплаве ВТ6

Таким образом последовательность образования интерметаллидных фаз при ионно-плазменной обработке исходного алюминиевого покрытия происходит схожим образом как при вакуумном отжиге. Однако формирование вторичных интерметаллидных фаз происходит при температурах на 100 °С ниже. Обусловлено это образованием точечных дефектов вследствие ионной бомбардировки поверхности покрытия и создания неравновесных состояний в структуре материала, способствующих интенсификации диффузии и образованию интерметаллидных соединений.

### 3.7 Выводы по Главе 3

1. Установлено, что алюминиевое покрытие, нанесенное на поверхность образцов титанового сплава ВТ6, имеет градиентную зеренную структуру, которая изменяется от нанокристаллической до мелкозернистой. Нанокристаллическая область формируется у границы «покрытие-подложка» вглубь покрытия, и размер кристаллитов в данной области составляет 28 нм. Экспериментально показано, что структура исходного алюминиевого покрытия определяет его микроструктуру после ИПО. Показано, что при осаждении алюминиевого покрытия в

поверхностном слое титанового сплава ВТ6 формируется диффузионная зона с повышенным содержанием алюминия.

2. Установлено, что ионно-плазменная обработка титанового образца с алюминиевым покрытием (толщиной 2,5 мкм) при температуре 500 °С (в течение 1 ч) приводит к формированию интерметаллидных слоев как в покрытии, так и в титановом сплаве ВТ6. Покрытие представлено интерметаллидной фазой  $TiAl_3$  и нанокристаллической прослойкой, в которой не происходит фазовых превращений и рекристаллизации при ИПО, а в титановом сплаве ВТ6 интерметаллидные слои состоят из фаз  $TiAl_3$ ,  $TiAl$  и  $Ti_3Al$ .

3. Рассмотрено влияние продолжительности ИПО на толщину и фазовый состав интерметаллидных слоев. Установлено, что при увеличении продолжительности обработки от 30 до 60 минут происходит увеличение толщины слоя интерметаллида  $TiAl_3$  и формирование интерметаллида  $TiAl$ . Дальнейшее увеличение продолжительности обработки до 120 минут приводит к практически полному «растравливанию» покрытия и увеличению содержания фазы  $TiAl$  в титановой подложке.

4. Установлено, что понижение температуры ИПО от 500 до 450 °С приводит к образованию в титановой основе только интерметаллидного слоя  $TiAl_3$ . При этом толщина его на 50% меньше, по сравнению с температурой обработки 500 °С.

5. Показано, что за счет уменьшения толщины исходного алюминиевого покрытия от 2,5 до 0,5 мкм при ИПО удастся сформировать преимущественно фазу  $TiAl$  в модифицированном слое титанового образца.

Результаты опубликованы в работе [159].

## 4 ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ СЛОЕВ В СПЛАВЕ ВТ6

### 4.2 Микротвердость исследуемых модифицированных слоев

Как показали микроструктурные исследования покрытий и модифицированных слоев в сплаве ВТ6, получаемых в результате ИПО, их толщины составляют не более 5 мкм. В связи с этим проводить измерения микротвердости в поперечном к покрытию и слою сечении является нецелесообразным. Судить о распределении микротвердости по слоям в данном случае можно за счет изменения нагрузки на индентор при индентировании поверхности обработанного образца, что даст различную глубину вдавливания и интегральную характеристику прорабатываемых при такого рода измерениях слоев. Для этой цели измерение микротвердости проводилось при трех различных нагрузках 100, 50, 25 граммов.

На рисунке 4.1 показан график изменения микротвердости в зависимости от прилагаемой нагрузки для образцов титанового сплава ВТ6, подвергнутых ИПО, после нанесения алюминиевого покрытия разной толщины.

При наименьшей нагрузке на индентор микротвердость практически одинакова для всех исследуемых образцов. В их поверхностных слоях в процессе ИПО формировались фазы  $TiAl_3$  и  $TiAl$ , и микротвердость при малых нагрузках на индентор, очевидно, характеризует прочностные свойства композиционных интерметаллидных слоев. 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 у отпечатков индентора. Обусловлено это продавливанием (и разрушением) хрупкого слоя интерметаллида  $TiAl_3$ , который преобладает в такого сорта образцах. Наклон зависимостей на рисунке 4.1 также указывает на худшие прочностные свойства образцов сплава ВТ6, в которых покрытие и модифицированный слой были образованы с максимальной толщиной исходного



алюминиевого покрытия, наносимого перед ИПО, и в которых формировалась наибольшая доля фазы  $TiAl_3$  (см. главу 3).

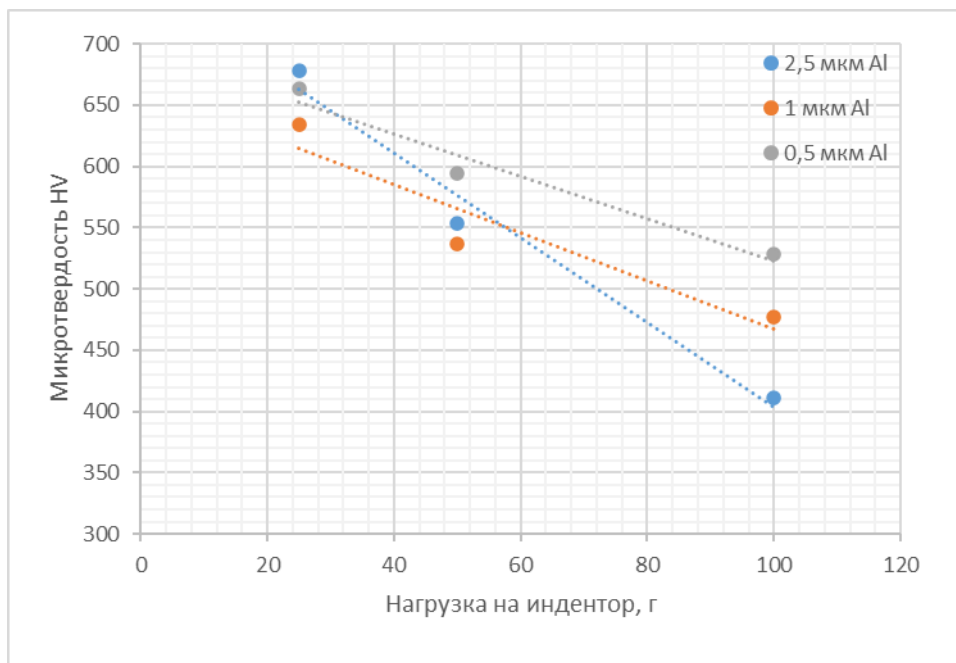


Рисунок 4.1 – Зависимости микротвердости от прилагаемой нагрузки, построенные для образцов титанового сплава ВТ6, подвергнутых ИПО после нанесения алюминиевого покрытия разной толщины. Толщины исходного покрытия указаны на рисунке.

### 4.3 Трибологические испытания исследуемых модифицированных слоев

Для оценки износостойкости получаемых интерметаллидных слоев были проведены трибологические испытания, методика которых описана в Главе 2. Для сравнительного анализа с износостойкостью образцов, обработанных с помощью существующих технологий упрочнения поверхности, были подготовлены дополнительно два эталонных (референтных) образца. Первый образец был обработан по технологии ионного азотирования с применением плазменного источника «ПИНК», режимы обработки были следующие: температура 500 °С, время выдержки 1 час, газовая смесь аргон с азотом в соотношении 1/4. Режимы и способ ионного азотирования выбирались на основании ранее проведенных нами

исследований, результаты которых отражены в публикациях [160,161]. На второй образец катодно-дуговым методом с плазменным ассистированием источником «ПИНК» было нанесено монослойное покрытие TiAlN толщиной ~4 мкм (рисунок 4.2). Покрытие имело плотную сплошную структуру без видимых дефектов в виде капельной фракции. Подробное описание всех режимов и условное обозначение образцов, упомянутых в данном разделе, представлено в таблице 4.1.

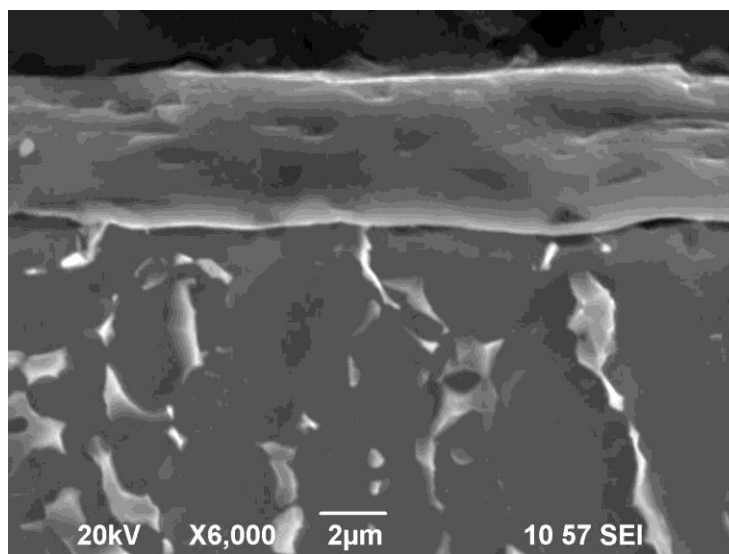


Рисунок 4.2 – СЭМ изображение покрытия TiAlN (поперечное сечение)

Таблица 4.1. Режимы обработки рассматриваемых образцов

Условное обозначение образца	Режимы обработки
Ti	Исходный сплав ВТ6
TiAlN	Ток дугового испарителя: Ti – 80А, Al-60А; $U_{см}$ – 180В, t-1ч, Ток «ПИНК» - 20А.
N <sub>2</sub>	Азотирование с «ПИНК» 500 С, 1 ч, 80/20 – N <sub>2</sub> /Ar
TiAl <sub>3</sub> +TiAl	2,5 мкм Al + ИПО 500 С, 1 ч, в поверхностных слоях преобладает фаза TiAl <sub>3</sub>
TiAl+ TiAl <sub>3</sub>	1 мкм Al + ИПО 500 С, 1 ч, в поверхностных слоях преобладает фаза TiAl <sub>3</sub> , но доля фазы TiAl выше, чем у образца, обозначенного как «TiAl <sub>3</sub> +TiAl»

TiAl	0,5 мкм Al + ИПО 500 С, 1 ч, в поверхностных слоях преобладает фаза TiAl
------	--

На рисунке 4.3 представлены результаты расчета весовой интенсивности изнашивания всех исследуемых образцов и контртела после трибологических испытаний.

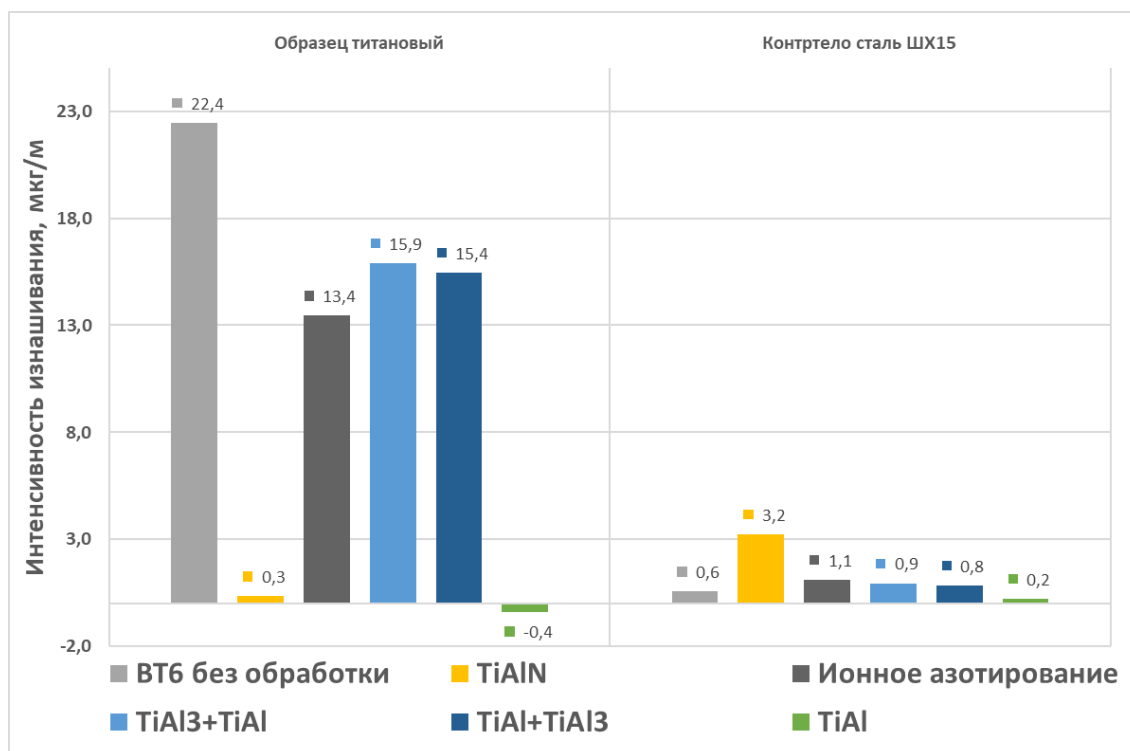


Рисунок 4.3 – Интенсивность изнашивания образцов и контртела в процессе трибологических испытаний

Формирование интерметаллидных покрытий позволило снизить износ титанового образца, но степень износа зависит от фазового состава упрочненного слоя. Для образца TiAl<sub>3</sub>+TiAl, в котором преобладает фаза TiAl<sub>3</sub>, износостойкость образца повысилась на 30%, по сравнению с исходным сплавом. В случае же испытания образцов с покрытиями, состоящими преимущественно из фазы TiAl, износостойкость сплава VT6 повысилась по-разному. Для образца, в поверхности которого преобладает фаза TiAl, наблюдается минимальное значение износа контртела, и не наблюдается износ образца (рисунок 4.3). Небольшая по величине

прибыль массы на поверхности образца произошла из-за налипания материала контртела и смена пары трения от «интерметаллидное покрытие-сталь» на «сталь–сталь». Сопоставимой износостойкостью обладает покрытие TiAlN, однако интенсивность изнашивания контртела в 14 раз выше по сравнению с TiAl, что объясняется высокой твердостью покрытия TiAlN (2100 HV<sub>0,025</sub>).

Интенсивность изнашивания для образцов TiAl<sub>3</sub>+TiAl и TiAl+TiAl<sub>3</sub> с гетерофазным градиентным поверхностным слоем близка ввиду схожего фазового состава покрытия и модифицированного слоя. Снижение износостойкости таких образцов по сравнению с образцом TiAl, обусловлено наличием хрупкой фазы TiAl<sub>3</sub>, частицы которой после разрушения могут выступать в роли абразива, на что указывает больший износ контртела.

На рисунке 4.4 представлены графики зависимости коэффициента трения от продолжительности испытания исследуемых образцов с разного рода покрытиями и упрочненными слоями. Анализ данных графиков показал, что при испытании исходного титанового сплава ВТ6 без обработки изменение коэффициента трения носит флуктуационный характер. Такое изменение отражает адгезионный механизм изнашивания, характерный для данного сплава [162]. В определенный момент времени происходит схватывание поверхностей контртела (шарик из стали ШХ15) с титановым образцом. Затем начинается отрыв материала с меньшей когезионной силой и перенос его на изнашиваемую поверхность. В таком случае происходит смена пары трения со сталь-титан на титан-титан и идет скачкообразное увеличение коэффициента трения [163]. В результате таких многоцикловых повторений происходит образование ярко выраженного рельефа на поверхности, что также сказывается на коэффициенте трения. Данные утверждения подтверждаются СЭМ изображениями треков износа образца, представленными на рисунке 4.5. Трек износа представляет собой окружность радиусом 3 мм, ширина трека составляет от 1,2 до 1,6 мм. На самом треке прослеживаются следы отрыва материала и его последующее течение вдоль трека износа. ЭДС анализ указанных участков показал, что следов материала контртела не обнаружено.

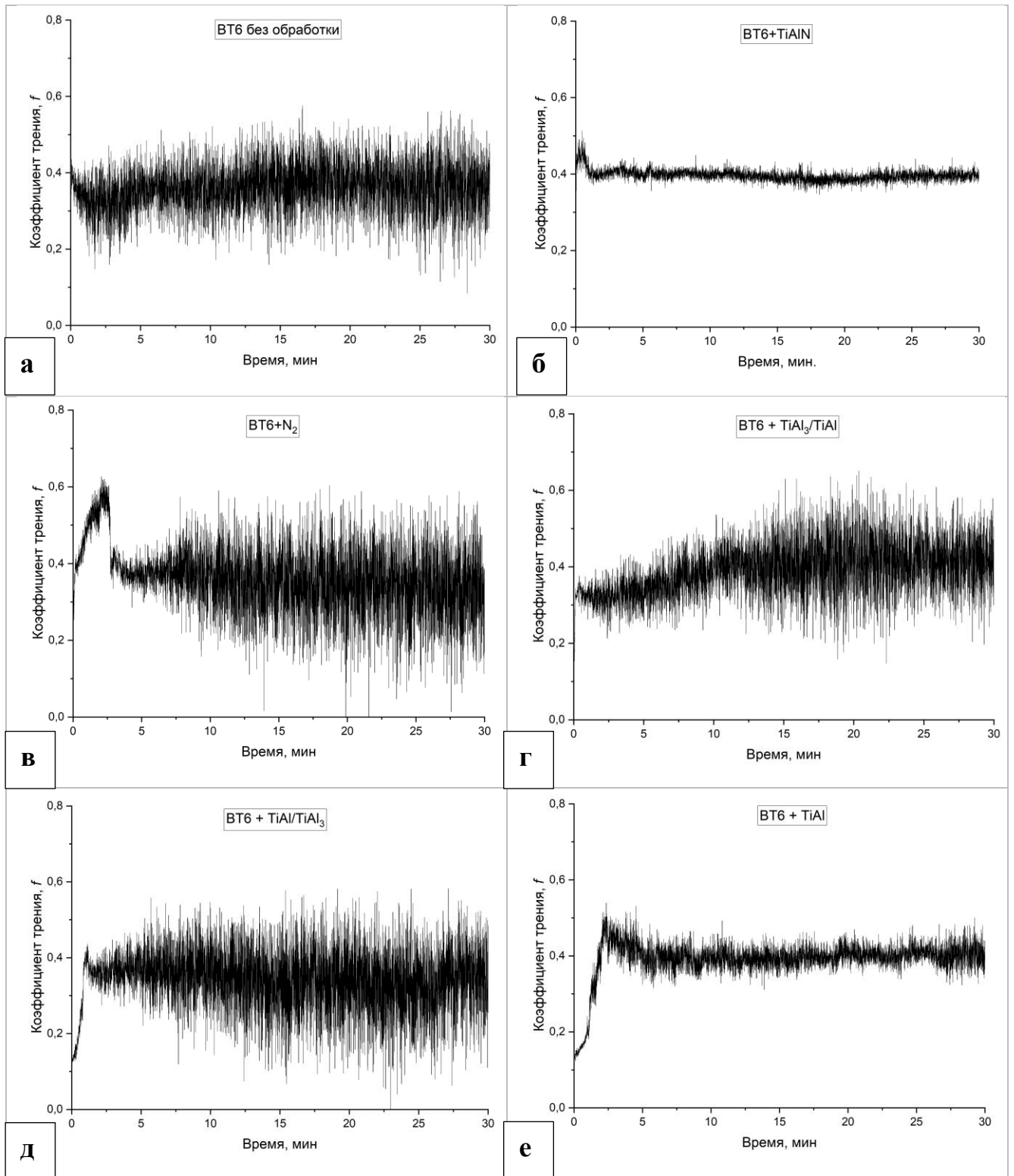


Рисунок 4.4 – Графики зависимости коэффициента трения от времени испытания образцов: а – Ti; б - TiAlN; в - N<sub>2</sub>; г - TiAl<sub>3</sub>+TiAl; д - TiAl+TiAl<sub>3</sub>; е - TiAl

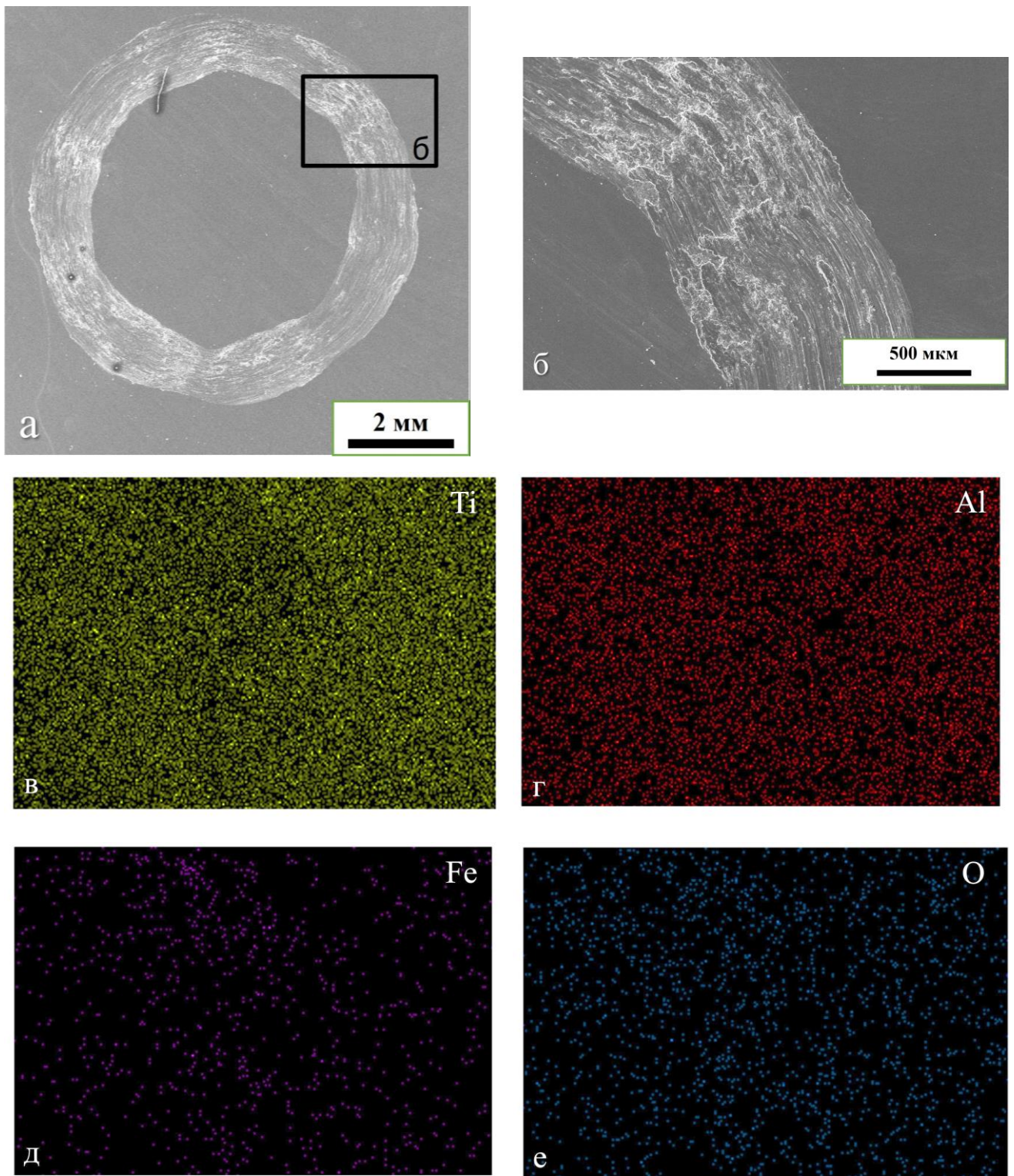


Рисунок 4.5 – РЭМ изображения треков износа (а,б) и картографии химических элементов (в,г,д,е) Ti

Для образца с покрытием TiAlN характер изменения коэффициента трения кардинально изменился (рисунок 4.4. б). В начальный момент изнашивания

происходит приработка контртела к покрытию, о чем свидетельствует повышение коэффициента трения, затем после приработки начинается нормальное изнашивание, что характерно для абразивного механизма износа. Коэффициент трения при этом практически не изменяется со временем. Среднее значение коэффициента трения составило 0,39. Это значение выше, чем при изнашивании исходного образца потому, что пара трения в данном случае была сталь-сталь+TiAlN, что подтверждается результатами исследования треков износа. На изображениях видно (рисунок 4.6), что на треках износа присутствуют участки с частицами контртела, что подтверждается ЭДС анализом элементного состава поверхности трека. Характер расположения частиц не закономерный, участки наблюдаются вдоль всей окружности как на внешнем радиусе, так и на внутреннем. На некоторых участках присутствуют следы износа самого покрытия.

Для азотированного образца изменение коэффициента трения носит также флуктуационный характер с ярко выраженной зоной приработки продолжительностью до 3,5 минут. Такой характер изнашивания обусловлен разрушением на начальном этапе тонкого нитридного слоя, и в дальнейшем происходит изнашивание диффузионной зоны. Механизм в данном случае смешанный - адгезионно-абразивный - на что указывает наличие участков схватывания и выраженных царапин от твердых частиц вдоль трека износа (рисунок 4.7). Морфология трека износа схожа с титановым сплавом без обработки, ширина его также составляет 1,2–1,6 мм. Отличительной особенностью является характер разрушения участков адгезионного взаимодействия. В данном случае видно, что разрушение происходит без выраженного течения материала и носит хрупкий характер, что обусловлено наличием напряжений в материале в результате образования твердого раствора внедрения азота, что приводит к уменьшению пластичности слоев [52].

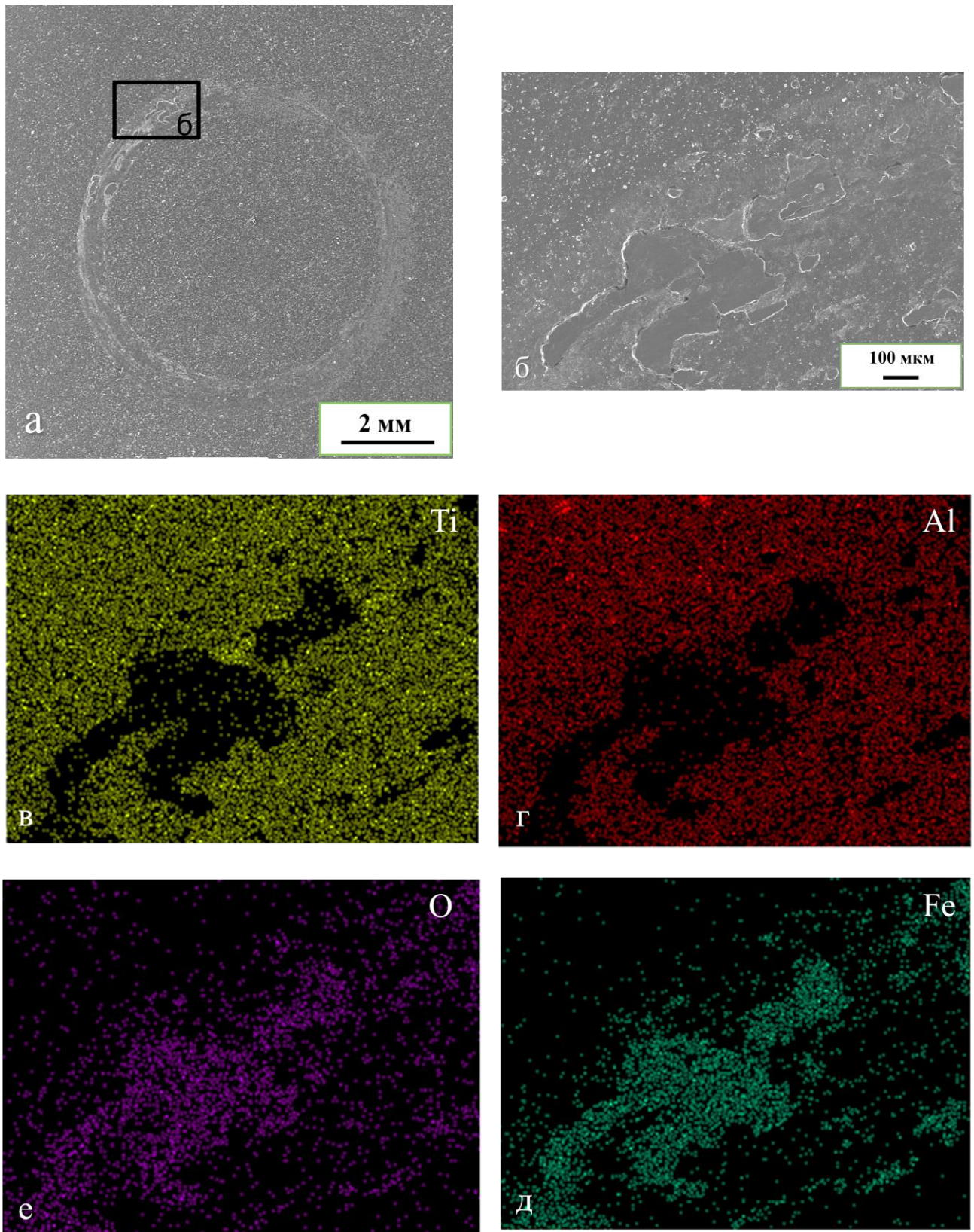


Рисунок 4.6 – РЭМ изображения треков износа (а,б) и цветные карты распределения химических элементов (в,г,д,е) в образцах TiAlN



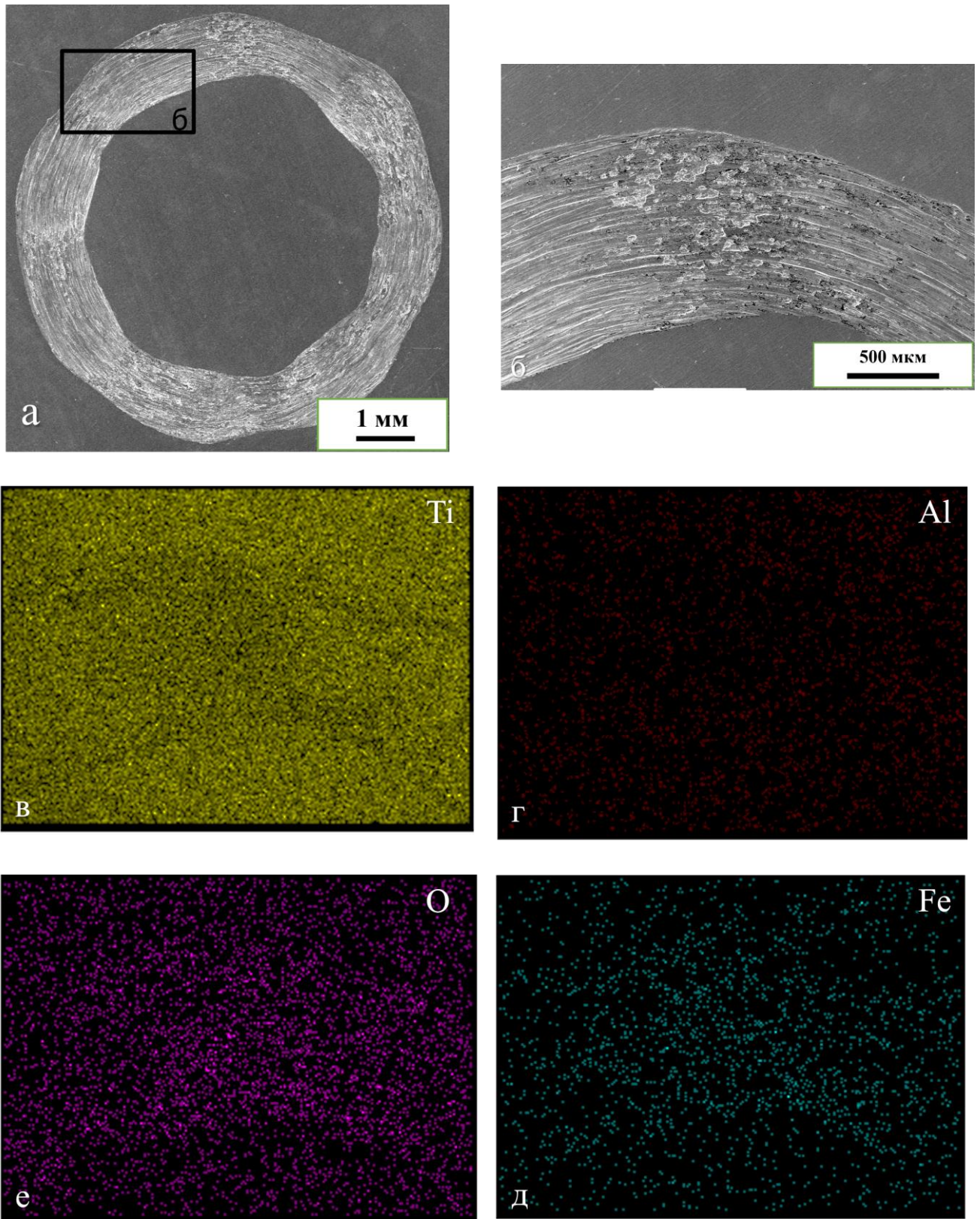


Рисунок 4.7 – РЭМ изображения треков износа (а,б) и карты распределения химических элементов (в,г,д,е) в образцах  $N_2$

Образец с покрытием  $TiAl_3+TiAl$ , фазовый состав которого представлен интерметаллидами  $TiAl_3+TiAl(Ti_3Al)$  и твердым раствором  $Ti(Al)$ , имеет коэффициент трения, сопоставимый с исходным сплавом ВТ6 (рисунок 4.4. г). Однако, разброс значений ниже, что особенно выражено на начальном этапе испытания. Такое поведение указывает на то, что происходит снижение адгезионной составляющей износа. Это обусловлено формированием трибослоя из частиц интерметаллида  $TiAl_3$ . Анализ СЭМ изображений треков износа показал, что участков схватывания стало меньше, появились риски вдоль треков, указывающие на абразивный износ. Карты элементов показывают, что произошло полное истирание интерметаллидного слоя, что заметно по резкому снижению концентрации алюминия в самом треке. Также присутствуют частицы контртела и их оксиды, которые сформировались в результате взаимодействия с трибослоем частиц  $TiAl_3$  и, вероятно, оксидов  $Al$ .

Образец с покрытием  $TiAl+TiAl_3$ , фазовый состав которого представлен интерметаллидами  $TiAl+TiAl_3$  и твердым раствором  $Ti(Al)$ , имеет самый низкий средний коэффициент трения, равный 0,34 (рисунок 4.4. д). При этом характер его изменения со временем также флуктуационный. На графике зависимости коэффициента трения от времени наблюдается небольшая стадия приработки продолжительностью до 2 минут. По всей видимости, на начальном этапе происходит приработка контртела с интерметаллидным слоем  $TiAl_3$ , учитывая его высокую хрупкость происходит его скалывание с образованием твердых частиц, которые образовывали трибослой. Все это приводило к изменению механизма изнашивания с адгезионного на смешанный абразивно-адгезионный. Анализ СЭМ изображений (рисунок 4.8) подтверждает смену механизма изнашивания, на что указывает значительное количество рисков вдоль трека износа. По сравнению с исходными и азотированными титановыми сплавами, участков схватывания меньше и все они имеют хрупкий характер разрушения. Обусловлено это также снижением пластичности упроченных слоев. ЭДС анализ показал, что произошел полный износ интерметаллидного слоя, на что указывает распределение алюминия. Также на самих треках в участках схватывания, наблюдаются частицы контртела.

Их появление связано с износом контртела из-за выкрашивания частиц интерметаллидов и оксида алюминия, который образуется в результате нагрева зоны изнашивания.

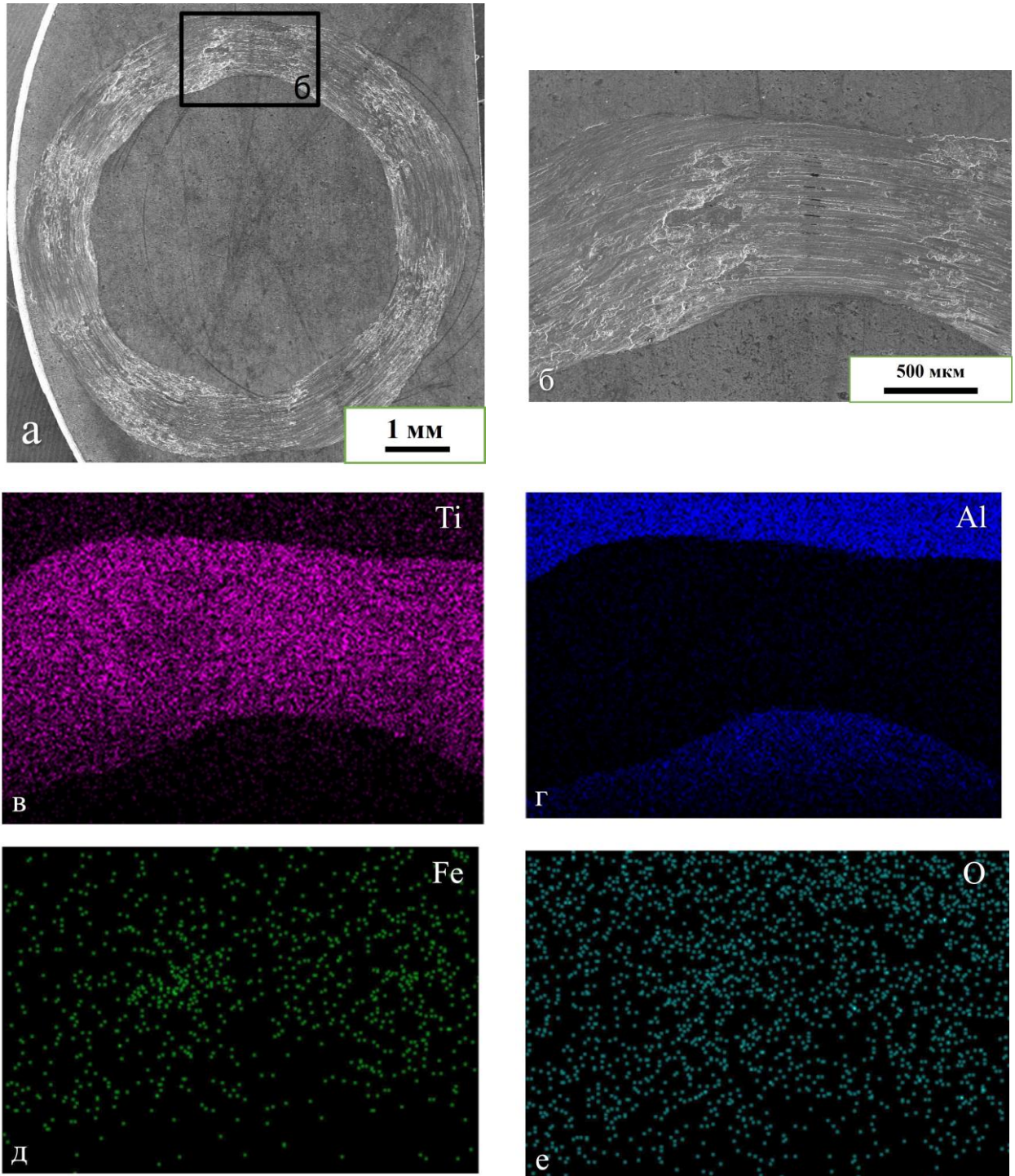


Рисунок 4.8 – РЭМ изображения треков износа (а,б) и карты распределения химических элементов (в,г,д,е) образца  $TiAl_3+TiAl$

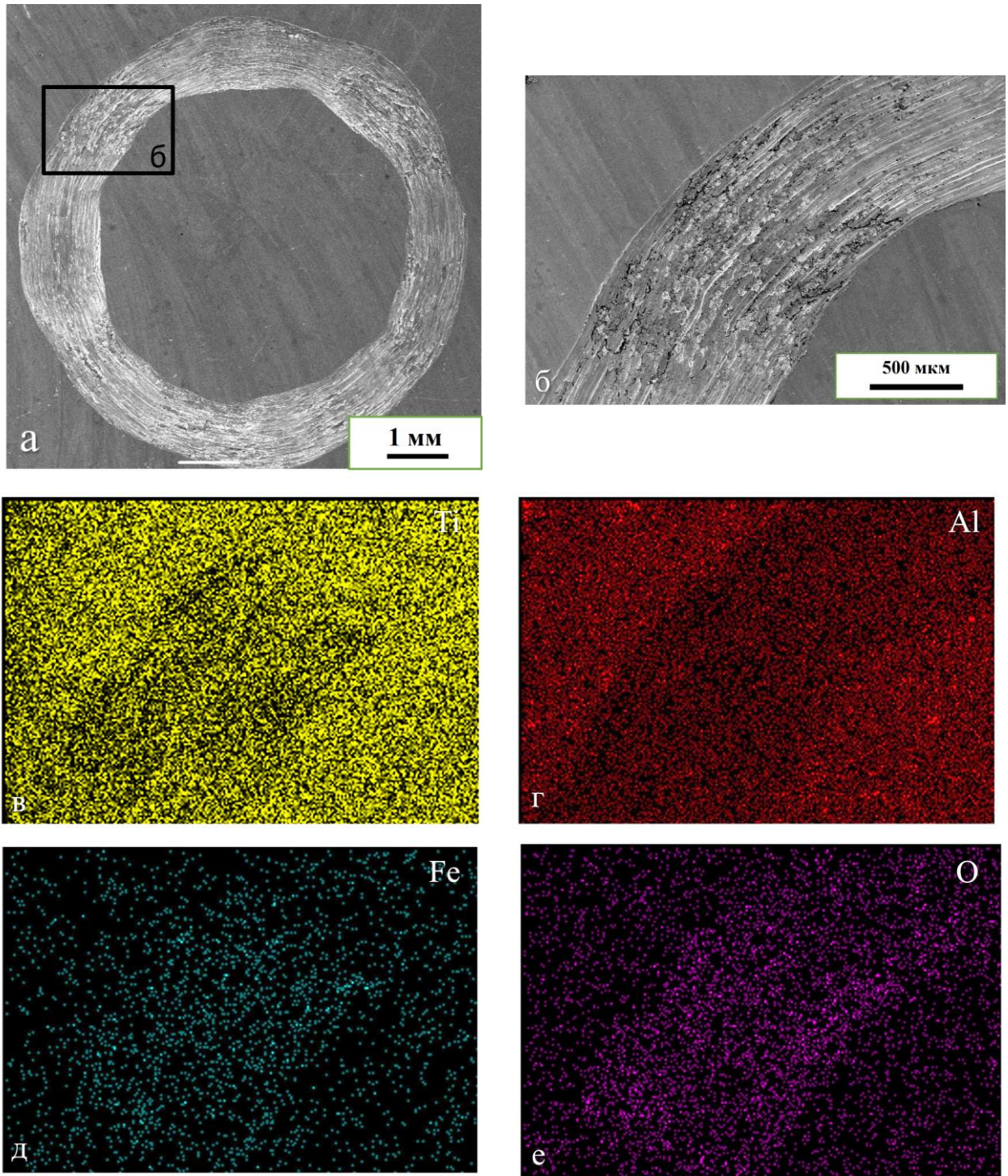


Рисунок 4.9 – РЭМ изображения треков износа (а,б) и карты распределения химических элементов (в,г,д,е) для образца  $\text{TiAl}+\text{TiAl}_3$

Образец с покрытием  $\text{TiAl}$ , фазовый состав которого представлен интерметаллидом  $\text{TiAl}$  и твердым раствором  $\text{Ti}(\text{Al})$ , имеет схожий профиль изменения коэффициента трения во времени с покрытием  $\text{TiAlN}$ . Среднее значение

коэффициента трения составило 0,39 (рисунок 4.4.е), что также указывает на смену пары трения на «сталь-сталь» [162]. При этом имеется стадия приработки, продолжительность которой составила 3 минуты. На треках износа видны множественные следы материала контртела (рисунок 4.10), а сам интерметаллидный слой при этом практически не изнашивается (рисунок 4.3). ЭДС анализ поверхностей износа также показывает, что интерметаллидный слой сохранился. На цветовой карте распределения алюминия в образце видно, что он распределен равномерно на треке износа, кроме участков, где налипли частицы контртела (рисунок 4.10 г).

Анализ СЭМ изображений (рисунок 4.11) поверхностей износа контртел показал, что налипание основного материала не происходит только в случае испытания покрытия TiAlN и TiAl. При этом для покрытия TiAlN происходит значительный износ самого контртела, что также было отмечено по убыли массы (рисунок 4.3). С практической точки зрения это является недостатком ввиду того, что будет происходить изнашивание ответной детали. Также меньшее налипание наблюдается на образце TiAl<sub>3</sub>+TiAl, что обусловлено сменой механизма изнашивания на преимущественно абразивный, как было отмечено ранее.

Таким образом, наибольшей износостойкостью обладают слои с фазовым составом TiAl+Ti(Al). При их изнашивании происходит минимальный износ как титанового сплава, так и ответной пары - стального контртела.

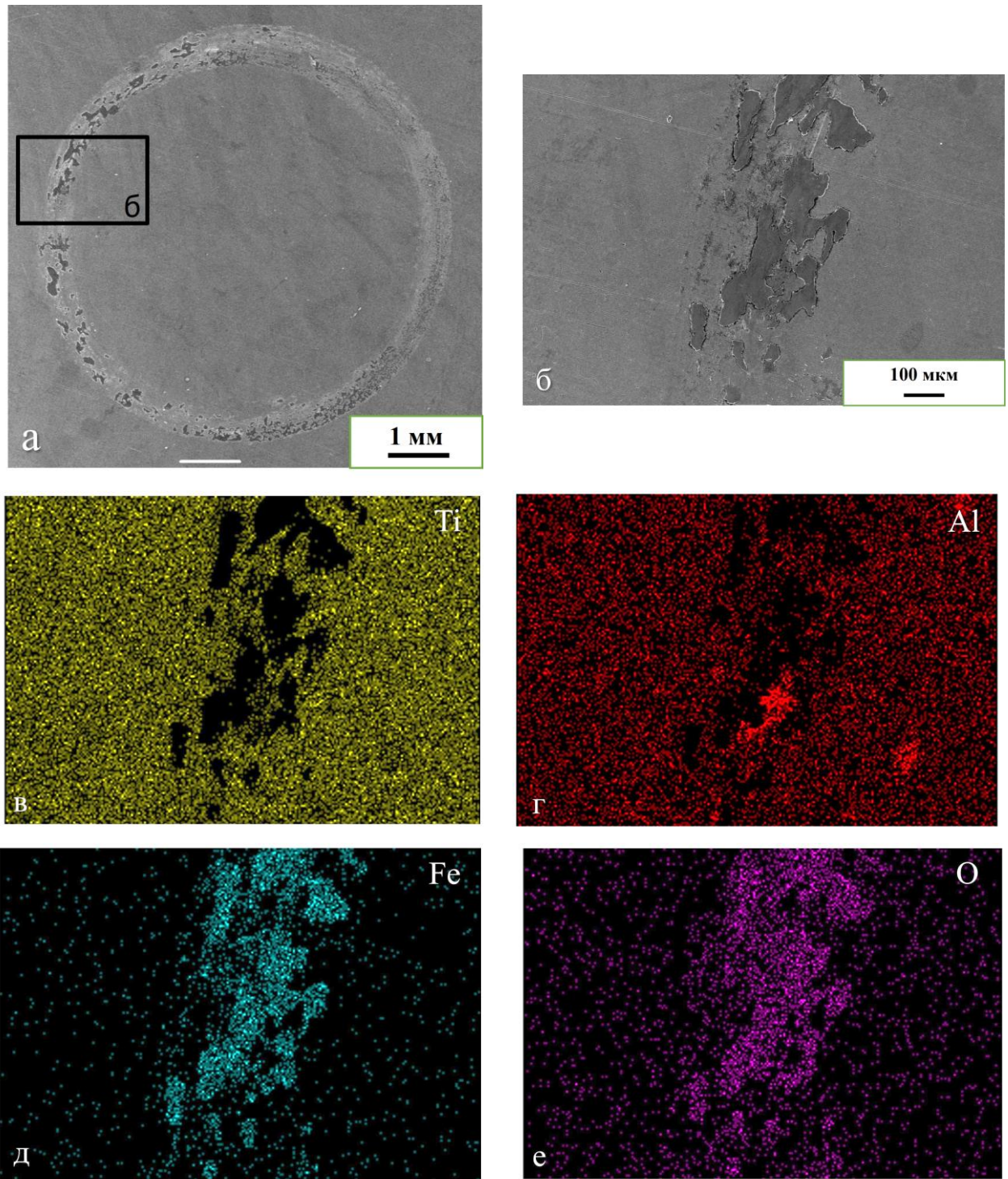
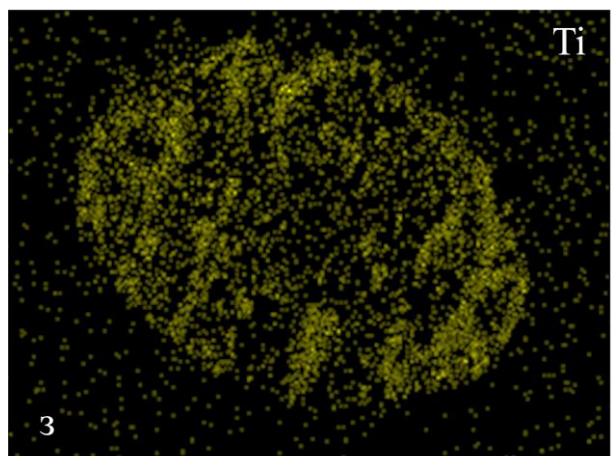
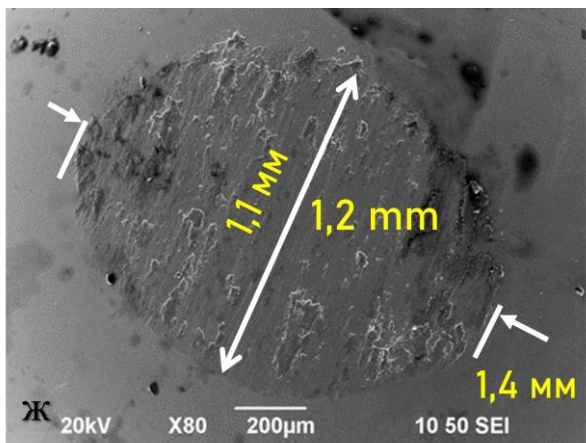
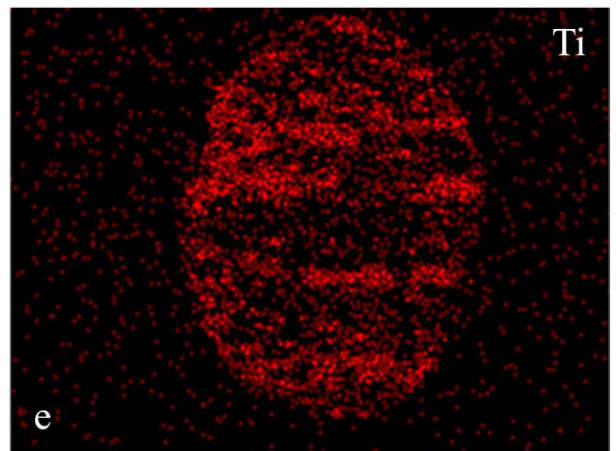
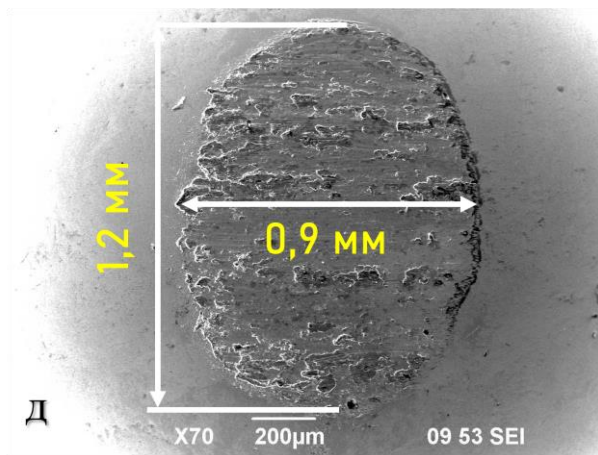
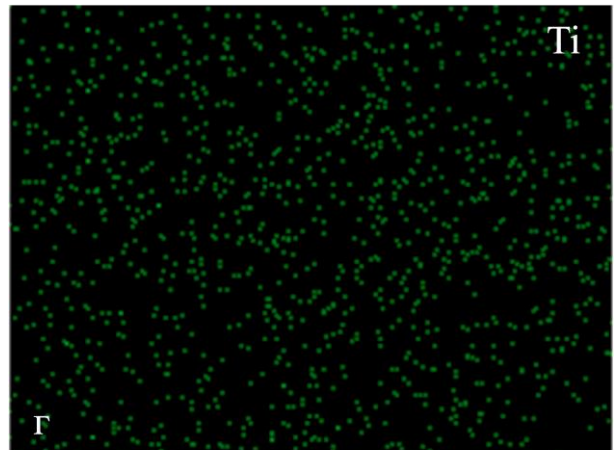
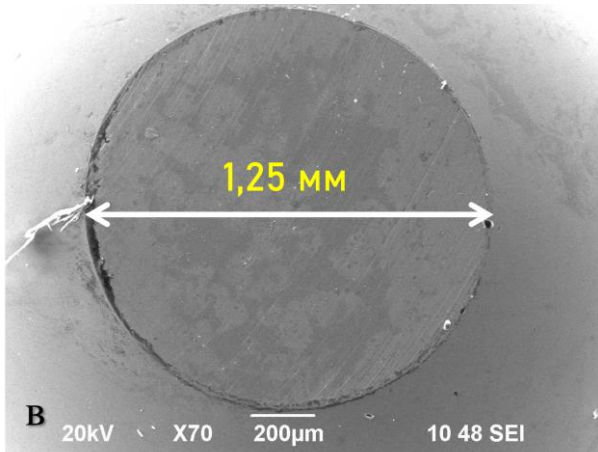
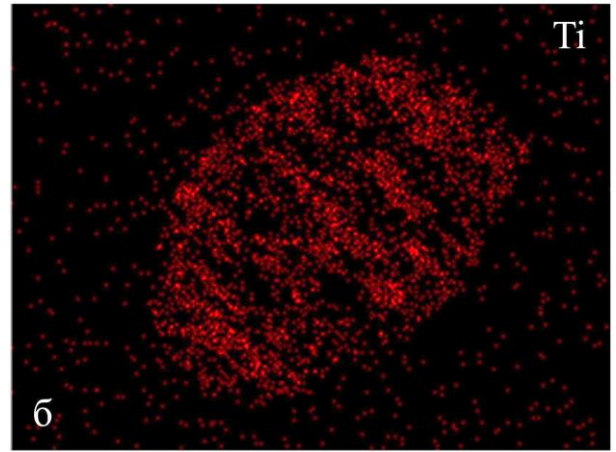
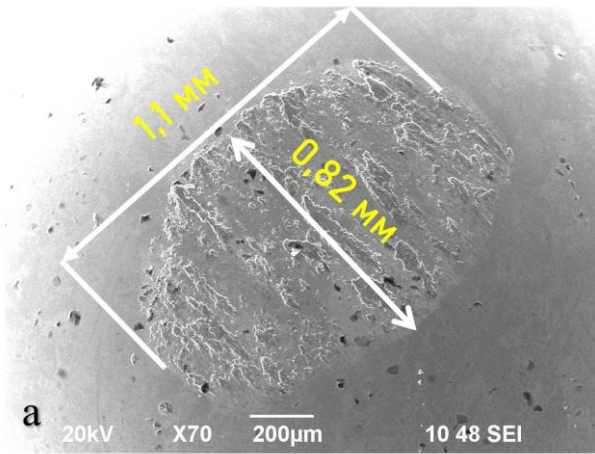


Рисунок 4.10 – РЭМ изображения треков износа (а,б) и карты распределения химических элементов (в,г,д,е) для образца TiAl



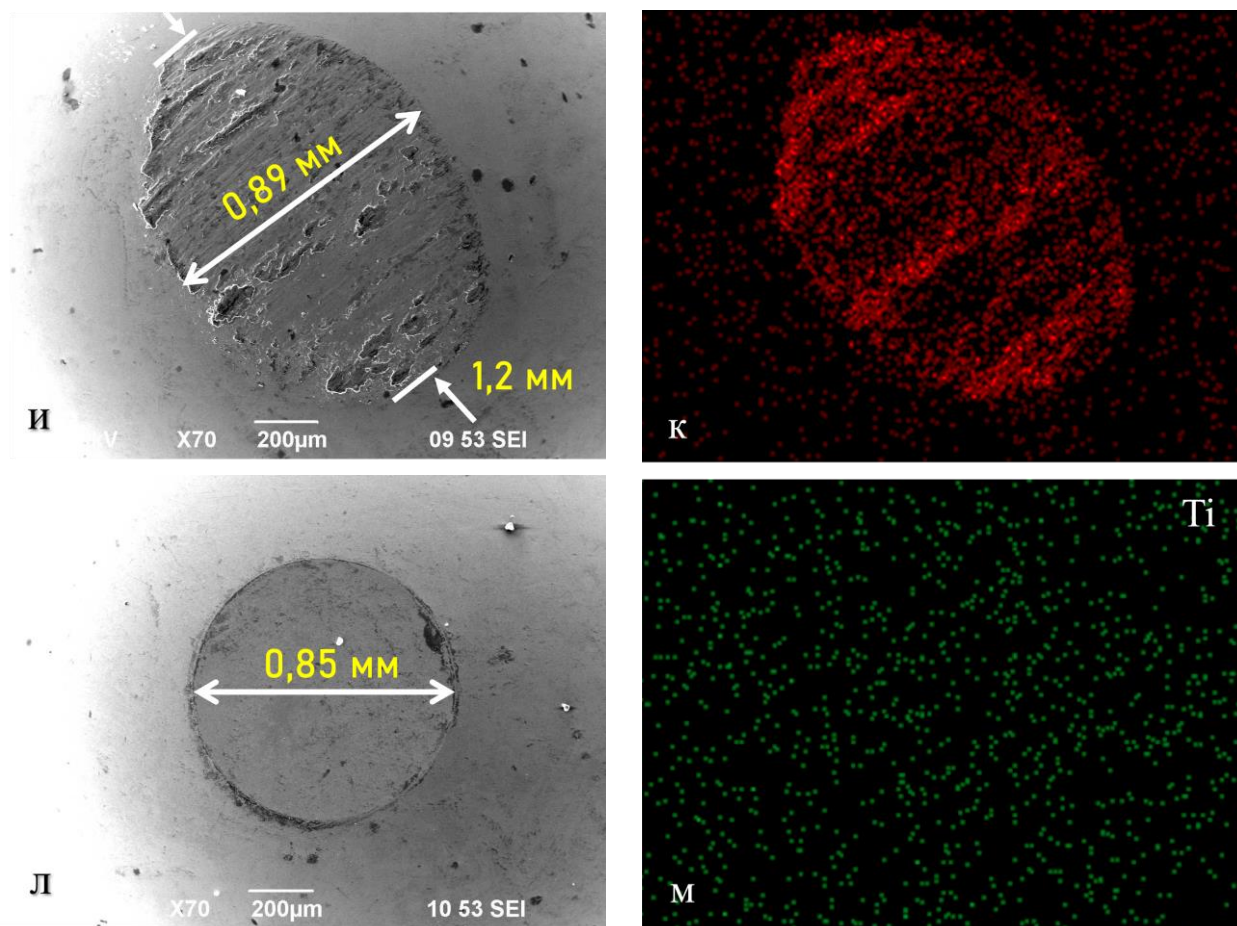


Рисунок 4.11 – РЭМ изображения (а,в,д,ж,и,л) и карты распределения титана (б,г,е,з,к,м) для шариков ШХ15 после трибологических испытаний: а,б – Ti, в,г – TiAlN; д,е – N<sub>2</sub>; ж,з - TiAl<sub>3</sub>+TiAl, и,к - TiAl+TiAl<sub>3</sub>; л,м – TiAl

#### 4.4 Склерометрические испытания модифицированных слоев

Для оценки адгезионной прочности получаемых слоев были проведены испытания методом царапания. На рисунках 4.12–4.15 представлены графики зависимостей глубин вдавливания индентора от нагрузки и оптические изображения получаемых царапин. Анализ полученных результатов показал, что только покрытие TiAlN подверглось адгезионному разрушению, что является обычным результатом для твердых покрытий на титановых сплавах. Диффузионные слои сохранили адгезионную прочность во всем диапазоне



прикладываемых нагрузок, при этом самым пластичным оказался образец после азотирования, но и глубина вдавливания в этом случае оказалась наибольшей. Интерметаллидные слои имеют наименьшие глубины вдавливания, которые составляют 7,8 мкм для TiAl+TiAl<sub>3</sub> и 8,9 мкм для TiAl образцов. При этом коэффициент упругого восстановления выше для TiAl покрытия. Такой показатель подтверждает результаты трибологических испытаний, при которых произошло хрупкое разрушение TiAl+TiAl<sub>3</sub> слоев.

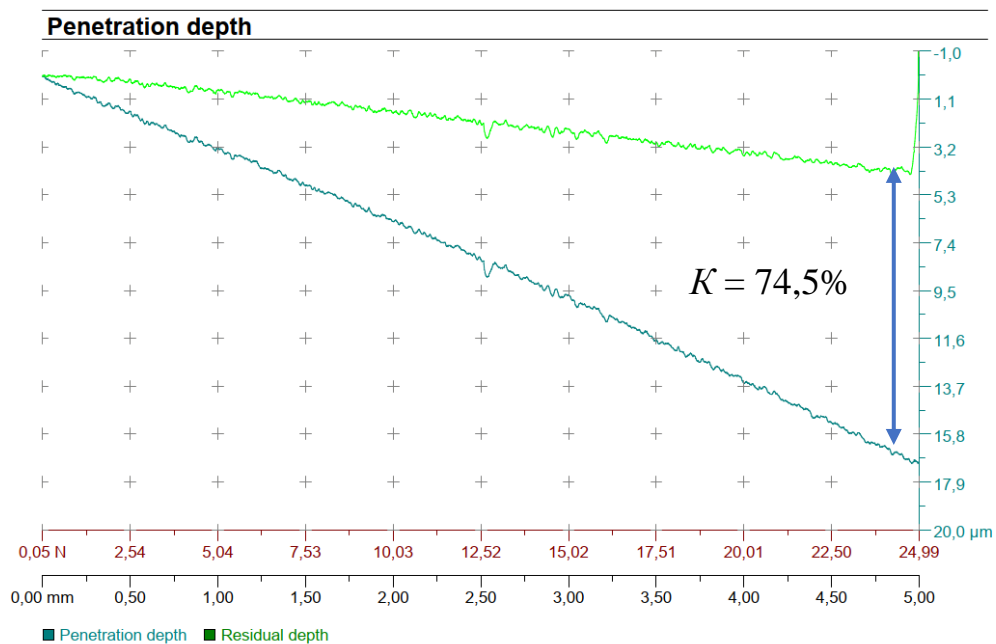


Рисунок 4.12 – График зависимости глубины вдавливания от нагрузки, совмещенный с изображением полученной при тестировании царапины для образца, подвергнутого ионному азотированию при 500°C

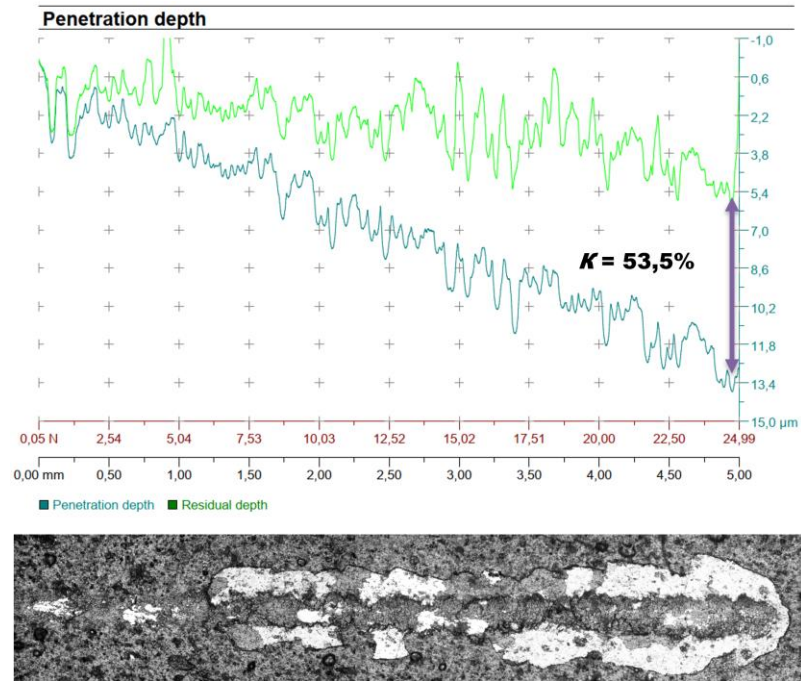


Рисунок 4.13 – График зависимости глубины вдавливания от нагрузки, совмещенный с изображением полученной при тестировании царапины для образца с покрытием TiAlN

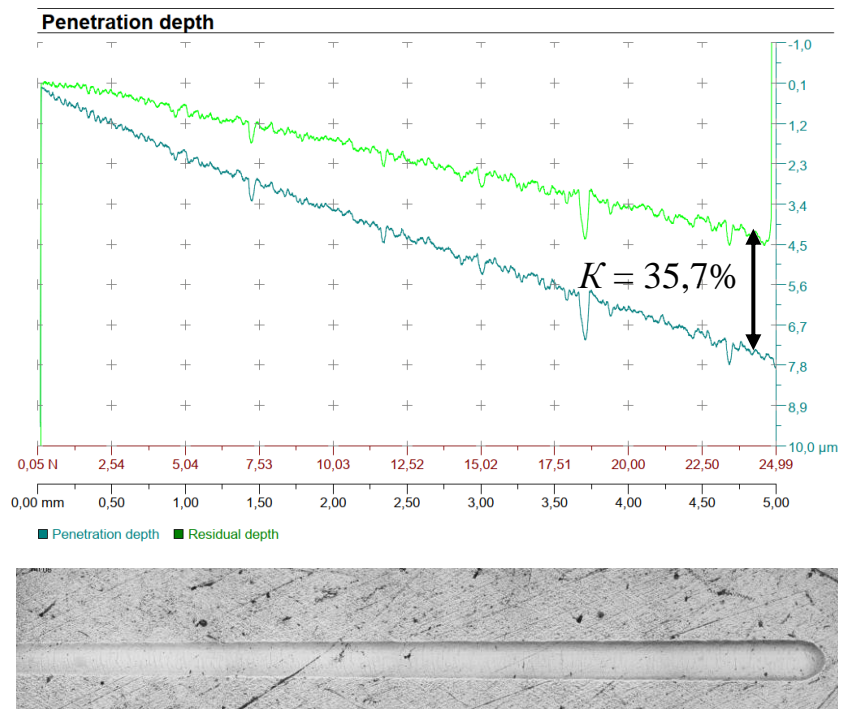


Рисунок 4.14 – График зависимости глубины вдавливания от нагрузки, совмещенный с изображением полученной при тестировании царапины для образца TiAl+TiAl<sub>3</sub>

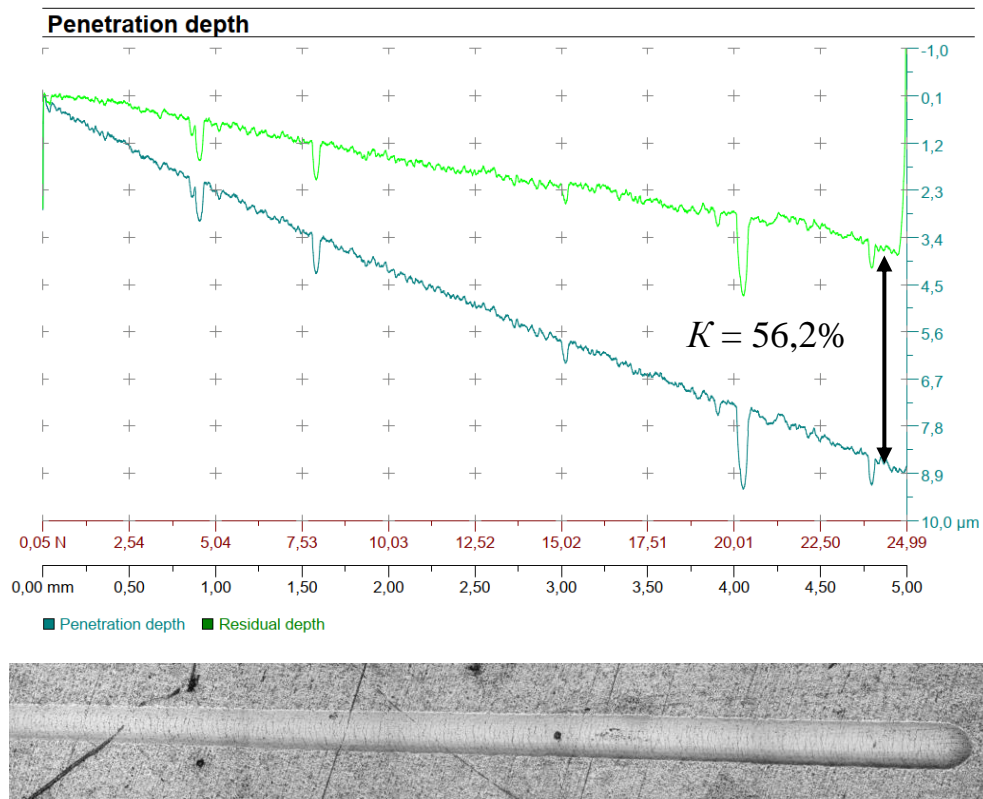


Рисунок 4.15 – График зависимости глубины вдавливания от нагрузки, совмещенный с изображением полученной при тестировании царапины для образца TiAl

#### 4.5 Практическое применение разработанных покрытий на примере упрочнения детали «Шатун»

Для деталей «Шатун» наблюдалась проблема адгезионного износа боковых поверхностей кривошипных (нижних) головок шатунов (на рисунке 4.16 выделено желтым кругом) во время контакта со стальным коленчатым валом. Данные шатуны изготовлены из титанового сплава ВТ6, финальный этап термообработки заключался в старении при температуре 550 °С. Таким образом, комбинированная технология ионно-плазменной обработки, разработанная в данной диссертации, может быть использована для обработки детали, так как температура ИПО на 50 °С ниже температуры старения. Для решения проблемы адгезионного износа шатуны были обработаны по технологии, представленной на рисунке 4.17. Технологические режимы были выбраны таким образом, чтобы обеспечить формирование защитного покрытия на основе фазы TiAl.

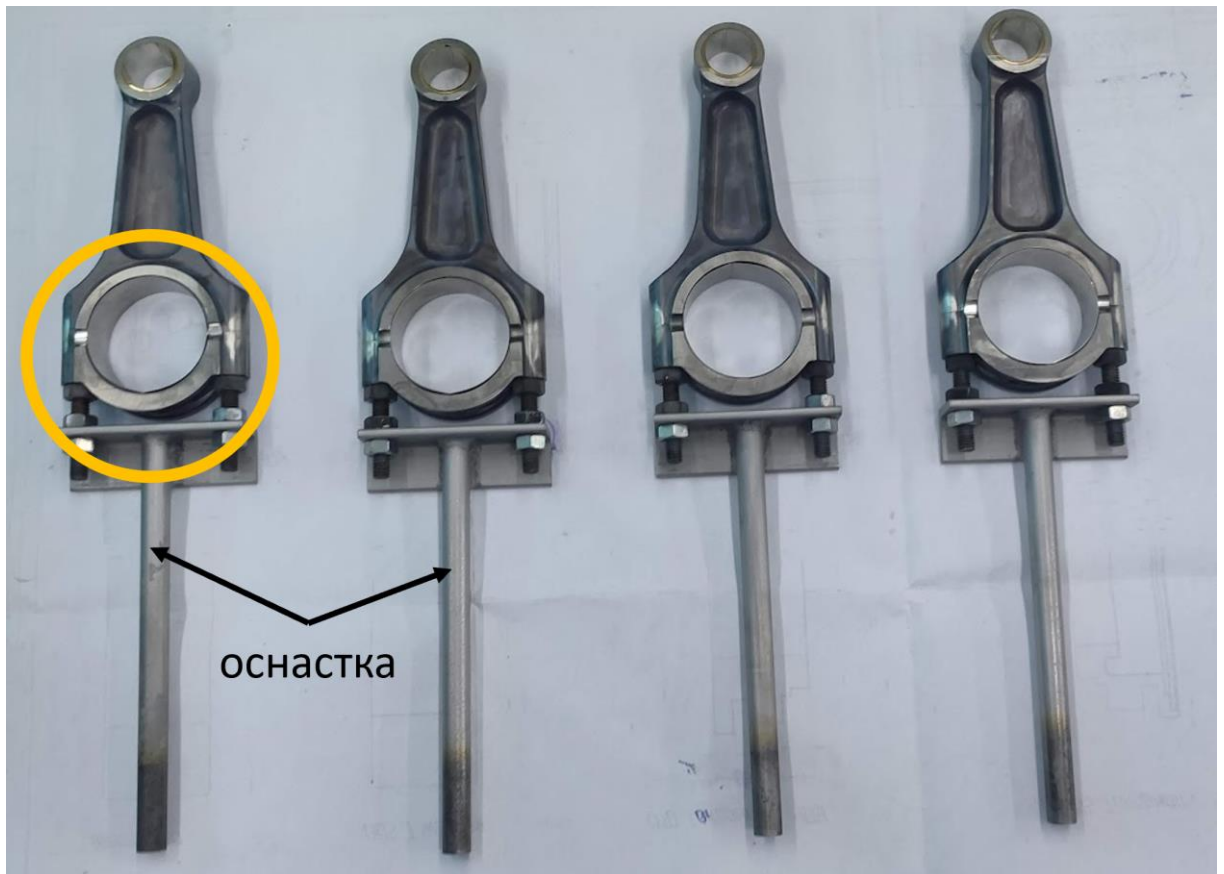


Рисунок 4.16 – Детали шатуны, закрепленные в технологической оснастке для размещения на поворотном столе

Разработанный технологический процесс получения композиционного покрытия на основе интерметаллида TiAl состоит из следующих основных этапов:

- Этап предварительной подготовки необходим для удаления неорганических и органических загрязнений с целью обеспечения адгезии покрытия с подложкой. Для устранения неорганических загрязнений (пыль, влага, металлическая стружка и т.п.) используется продувка сжатым воздухом. Удаление органических загрязнений (масляные пленки, следы краски и т.п.) проводится в ультразвуковой ванне, сначала в среде растворителя «Нефрас», затем в ацетоне.

- На этапе окончательной подготовки происходит сборка деталей в специальную оснастку. Для данных деталей не допускается наличие покрытия на внутренних посадочных поверхностях, поэтому они были закрыты экранами из титановой фольги. Высота крепежной оснастки подбиралась для совпадения центра детали с центром плазменного источника «ПИНК» и дугового испарителя.

Затем происходит откачка воздуха до давления ниже рабочего, как минимум на один порядок для обеспечения минимизации концентрации остаточного кислорода.

- Ионная очистка применяется для удаления оксидных пленок и других примесных элементов с поверхности и ее активации для обеспечения высокой адгезии между покрытием и подложкой. Вначале происходит очистка аргоновой плазмой, генерируемой источником «ПИНК», затем дуговыми испарителями в алюминиевой плазме. Время очистки алюминиевой плазмой было увеличено до 5 минут для полного удаления оксидной пленки с поверхности катодов. Также на данном этапе происходит нагрев поверхности деталей до температуры 400 °С, что дополнительно увеличивает адгезию покрытия с подложкой.

- Осаждение алюминиевого покрытия проводится в среде аргона с применением торцевого электродугового испарителя без магнитной фильтрации капельной фракции. Для ассистирования процесса осаждения используется плазменный источник «ПИНК», который позволяет уменьшить содержание капельной фракции и уменьшает размер зерна в покрытии за счет ионной бомбардировки. Режимы осаждения представлены в блок-схеме на рисунке 4.17.

- Этап ионно-плазменной обработки проводится в едином вакуумном цикле и начинается сразу после завершения осаждения алюминиевого покрытия. Вначале этапа, после выключения дуговых испарителей необходимо увеличить давление до 0,5–0,7 Па и ток разряда источника «ПИНК» до 70А, а напряжение смещения до -650В, что обеспечит нагрев деталей до 500 °С. Затем происходит выдержка при данной температуре в течение 1 часа. При завершении процесса в течение 10 минут проводится плавное снижение напряжения и тока разряда для обеспечения медленного охлаждения до температуры 350 °С.

- Финальным этапом служит охлаждение деталей в вакууме в течение 2 часов, что обеспечивает их остывание до температуры 30–40 °С в инертной среде.

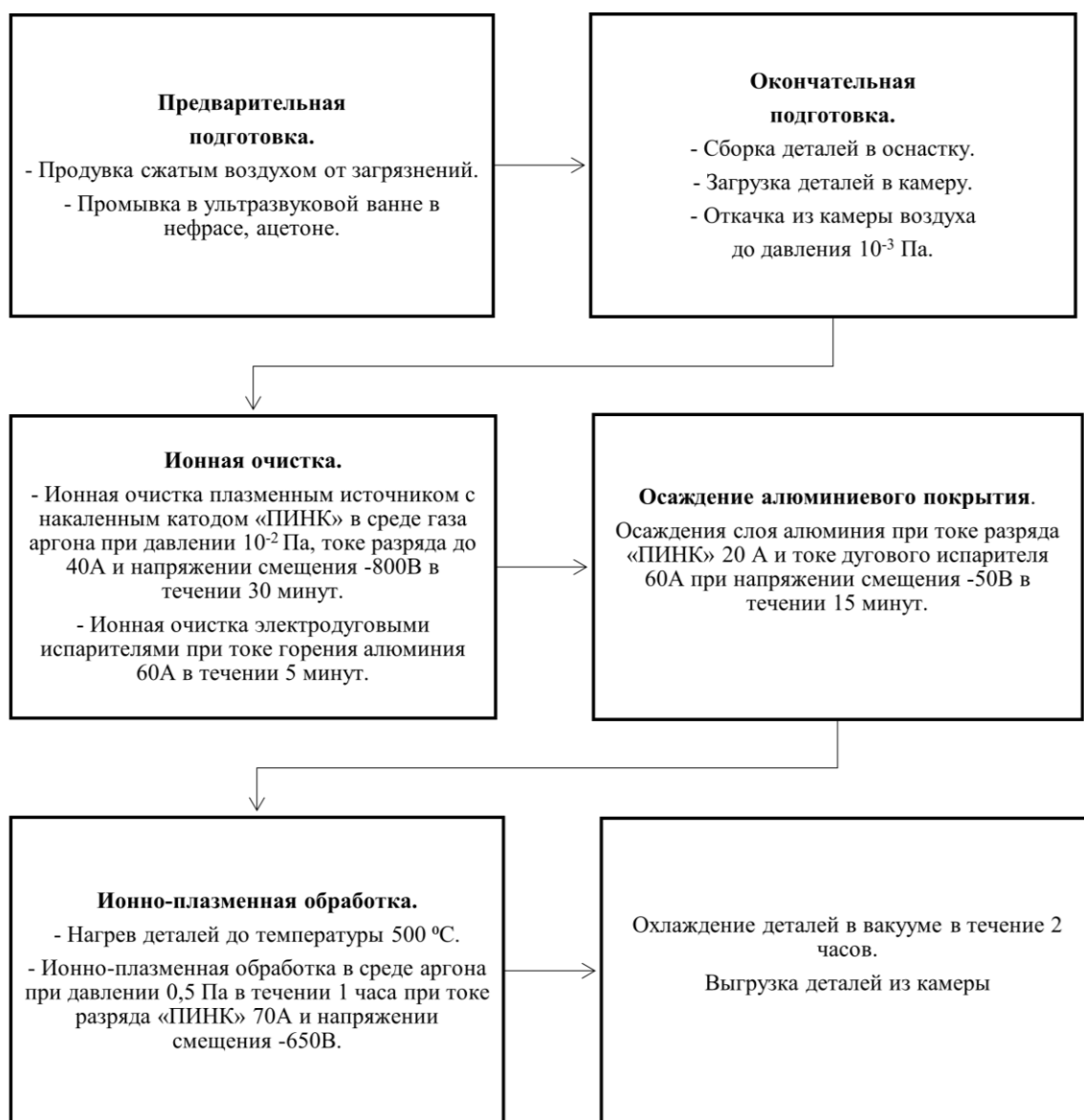


Рисунок 4.17 – Блок-схема технологического процесса ионно-плазменной обработки

Обработанные шатуны прошли предварительные испытания в двигателе на тестовом стенде. Испытания показали, что обработанные шатуны и коленчатый вал не имеют следов износа, характерных для необработанных шатунов. По результатам испытаний был получен акт об использовании результатов диссертационной работы (приложение А), в котором отмечено, что полученные результаты могут быть использованы при изготовлении шатунов после проведения дополнительных ресурсных испытаний.

#### 4.6 Выводы по Главе 4

1. Установлено, что микротвердость поверхностных интерметаллидных слоев, сформированных в титановом сплаве ВТ6, слабо зависит от их фазового состава и составляет 680–700 НV, что соответствует значениям для фаз TiAl-TiAl<sub>3</sub>. По мере увеличения нагрузки на индентор и, как следствие, глубины вдавливания, происходит растрескивание покрытия для образца с наибольшим содержанием фазы TiAl<sub>3</sub> в поверхностных упрочненных слоях.

2. На основании трибологических испытаний было установлено, что наибольшей износостойкостью обладают образцы титанового сплава, упрочненная поверхность которых состоит преимущественно из фаз TiAl+Ti(Al). При этом также наблюдается низкая скорость износа материала контртела.

3. Показано, что при изнашивании интерметаллидных слоев происходит смена механизма износа от адгезионного, характерного для необработанного титанового сплава ВТ6, на смешанный абразивно-адгезионный и абразивный для титановых образцов с интерметаллидными поверхностными слоями TiAl<sub>3</sub>+TiAl+Ti(Al) и TiAl+Ti(Al), соответственно. При этом диффузионные интерметаллидные слои, полученные и описанные в данной работе, обладают высокой адгезионной прочностью, по сравнению с износостойким покрытием TiAlN.

4. Был получен акт об использовании результатов диссертационной работы, в котором отмечено, что полученные результаты могут быть использованы при изготовлении деталей "Шатун".

Результаты опубликованы в работах [160,164].

## 5 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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  $TiAl_3 \rightarrow$  мелкозернистый  $TiAl_3 +$  нанокристаллический  $-(Al(Ti) + \alpha-Ti) \rightarrow$  нанокристаллический  $-(Al(Ti) + \alpha-Ti)] \rightarrow$  [ультрамелкозернистый  $TiAl_3 \rightarrow$  ультрамелкозернистый  $TiAl_3 +$  ультрамелкозернистый  $TiAl \rightarrow$  ультрамелкозернистый  $TiAl \rightarrow$  ультрамелкозернистый  $Ti_3Al \rightarrow$  мелкозернистая диффузионная зона  $\alpha-Ti \rightarrow$  мелкозернистый  $(\alpha + \beta)$  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  $TiAl_3$ , а после обработки при температуре 500°С происходит образование интерметаллидов  $TiAl_3$ ,  $TiAl$  и  $Ti_3Al$ . Толщина интерметаллидного слоя  $TiAl_3$  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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисова, Е. А. Металлография титановых сплавов / Е.А. Борисова, Г.А. Бовчар, М.Я. Брун, С.Г. Глазунов, Б.А. Колачев, О.С. Коробов, А.В. Мальков, В.Н. Моисеев, А.Б. Ноткин, Н.З. Перцовский, И.С. Польшкин, Н.М. Семенова, О.П. Солонина, Г.В. Шаханова- М.: Metallurgy. - 1980. - Т. 464. - С. 4.
2. Ильин, А. А., Колачев Б. А., Польшкин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. - М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. - 520 с.
3. Сбитнев, А. Г., Повышение износостойкости деталей из титановых сплавов на основе комбинированного применения полиионной имплантации и ультразвукового воздействия: дисс... канд. техн. наук.: 05.16.01 / Сбитнев Артем Геннадьевич. - М., 2020. - 168 с.
4. Buckley, D. H. The metal-to-metal interface and its effect on adhesion and friction //Plenary and invited lectures. – Academic Press, 1977. – С. 37-54.
5. Miyoshi, K. Adhesion, friction, and wear behavior of clean metal-ceramic couples //International Tribology Conference. – 1995. – №. NAS 1.15: 106815.
6. Flom, D. G., Some indentation and sliding experiments on single crystal and polycrystalline materials / D. G. Flom, R. Komanduri //Wear. - 2002. - Т. 252. - №. 5-6. - С. 401-429.
7. Верхотуров, А. Д. Электроискровое легирование титана и его сплавов металлами и композиционными материалами / А. Д. Верхотуров, И. А. Подчерняева, В. М. Панашенко, Л. А. Коневцов. – Комсомольск на Амуре : Институт машиноведения и металлургии, 2014. – 320 с.
8. Ленивцева, О. А. Поверхностное упрочнение титановых сплавов карбидными частицами, с использованием технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки: дисс... канд. техн. наук: 05.16.09 / Ленивцева Ольга Геннадьевна. – Новосибирск., 2014. – 198 с.
9. Kustas, F. M. Friction and wear of titanium alloys //Friction, lubrication, and wear technology. Metals park. – 1992.

10. Букатый, А. С. и др. Назначение режимов дробеструйной обработки элементов шасси из титановых сплавов // Управление движением и навигация летательных аппаратов. – 2018. – С. 18-20.
11. Патент № 2507055 С2 Российская Федерация, МПК В24С 1/10, В24С 3/32. Способ ультразвуковой дробеструйной обработки деталей газотурбинных двигателей : № 2010146976/02 : заявл. 17.04.2009 : опубл. 20.02.2014 / А. Вигера Санчо.
12. Макеева, К. И. Упрочнение виброгалтовкой и виброударным способом / К. И. Макеева // Инновационное развитие науки и образования: сборник статей XVII Международной научно-практической конференции, Пенза, 30 января 2023 года. – Пенза: Наука и Просвещение, 2023. – С. 24-26.
13. Александров, Д. А. Упрочнение поверхности титановых сплавов методом ионной имплантации и ионного модифицирования / Д. А. Александров, С. А. Мубояджян, А. Н. Луценко, П. Л. Журавлева // Авиационные материалы и технологии. – 2018. – № 2(51). – С. 33-39..
14. Круковский, К. В. Закономерности изнашивания титана ВТ1-0 и сплавов ПТ-3В и ВТ6 с крупнозернистой и ультрамелкозернистой структурой: дисс... канд. техн. наук: 05.16.01, 01.04.07 / Круковский Константин Витальевич. – Томск, 2012. –171 с.
15. Патент № 2479667 С2 Российская Федерация, МПК С23С 14/48. способ ионно-имплантационной обработки деталей из титановых сплавов : № 2011122111/02 : заявл. 31.05.2011 : опубл. 20.04.2013 / С. П. Павлинич, М. Ю. Дыбленко, К. С. Селиванов [и др.] ; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Научно-производственное предприятие "Уралавиаспецтехнология"
16. Шаркеев, Ю. П. Эффект дальнего действия в ионно-имплантированных металлических материалах (Дислокационные структуры, свойства, напряжения, механизмы): специальность 01.04.07 "Физика конденсированного состояния" : диссертация на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук / Шаркеев Юрий Петрович. – Томск, 2000. – 427 с.

17. Берлин Е. В., Коваль Н. Н., Сейдман Л. А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей. М.: Техносфера, 2012. 464 с.
18. Нанослойное покрытие для лопаток турбомашин из титановых сплавов / А. М. Смыслов, А. Д. Мингажев, М. К. Смыслова [и др.] // Вестник Уфимского государственного авиационного технического университета. – 2011. – Т. 15, № 1(41). – С. 109-112.
19. Патент № 2353778 С2 Российская Федерация, МПК F01D 5/28. Способ защиты лопаток паровых и газовых турбин от солевой и газовой коррозии, газоабразивной и капельно-ударной эрозии : № 2005134034/06 : заявл. 03.11.2005 : опубл. 27.04.2009 / А. М. Смыслов, М. К. Смыслова, Ю. М. Дыбленко [и др.] ; заявитель ООО "НПП Уралавиаспецтехнология".
20. Ворначева, И.В. Упрочнение титановых сплавов для рабочих лопаток паровых турбин повышенной мощности методами термоциклирования и электроискровым легированием: дисс... канд. техн. Наук: 05.16.01/ Ворначева Ирина Валерьевна. – Курск, 2020. – 220 с.
21. Михайлов, В. В. К вопросу электроискрового легирования титана и его сплавов / В.В. Михайлов, К.А. Бачу, Е.А. Пасинковский, П.В. Перетятку //Электронная обработка материалов. – 2006. – №. 3. – С. 106-111.
22. Mikhailov, V. V. Electrospark alloying of titanium and its alloys: The physical, technological, and practical aspects. Part I. The peculiarities of the mass transfer and the structural and phase transformations in the surface layers and their wear and heat resistance/ V. V. Mikhailov, A. E. Gitlevich, A. D. Verkhoturov, A. I. Mikhailuk, A. V. Belyakov, L. A. Konevtsov //Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2013. – Т. 49. – №. 5. – С. 373-395.
23. Михайлюк, А. И. Формирование антифрикционных бронзовых покрытий на титановых сплавах методом электроискрового легирования / А. И. Михайлюк, А. Е. Гитлевич, А. В. Беляков //Электронная обработка материалов. – 1996. – №. 2-3. – С. 17.

24. Погожев, Ю.С. Дисперсионно-упрочненные наночастицами электродные материалы и покрытия на основе карбида титана: автореф. дис. ... канд. техн. Наук: 05.16.06 / Погожев, Юрий Сергеевич М., – 2006. – 25 с.
25. Chang-bin T. et al. Electro-spark alloying using graphite electrode on titanium alloy surface for biomedical applications //Applied Surface Science. – 2011. – Т. 257. – №. 15. – С. 6364-6371.
26. Kornienko L. P. et al. Use of the electrospark alloying method to increase the corrosion resistance of a titanium surface //Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2011. – Т. 47. – №. 1. – С. 9-17.
27. Sarma B., Ravi Chandran K. S. Recent advances in surface hardening of titanium //JOM. – 2011. – Т. 63. – С. 85-92.
28. Yan W., Wang X. X. Surface hardening of titanium by thermal oxidation //Journal of materials science. – 2004. – Т. 39. – №. 16-17. – С. 5583-5585.
29. Valente E. H. et al. Gaseous surface hardening of Ti-6Al-4V fabricated by selective laser melting //Surface and Coatings Technology. – 2020. – Т. 383. – С. 125278.
30. Güteryüz H. et al. An overview on surface hardening of titanium alloys by diffusion of interstitial atoms //Diffusion Foundations. – 2015. – Т. 4. – С. 103-116.
31. Zhecheva A. et al. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods //Surface and Coatings technology. – 2005. – Т. 200. – №. 7. – С. 2192-2207.
32. Yerokhin A. L. et al. Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy //Surface and Coatings Technology. – 2000. – Т. 130. – №. 2-3. – С. 195-206.
33. Xing Y. Z., Jiang C. P., Hao J. M. Time dependence of microstructure and hardness in plasma carbonized Ti-6Al-4V alloys //Vacuum. – 2013. – Т. 95. – С. 12-17.
34. Арзамасов, Б. Н. Ионная химико-термическая обработка сплавов / Б. Н. Арзамасов, А. Г. Братухин, Ю. С. Елисеев, Т. А. Панайоти. – Москва :

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 1999. – 400 с.

35. Spies H. J. Surface engineering of aluminium and titanium alloys: an overview //Surface Engineering. – 2010. – Т. 26. – №. 1-2. – С. 126-134.
36. Lanagan J., Morton P. H., Bell T. Surface engineering of titanium with glow discharge plasma //Designing with Titanium. – 1986. – С. 136-150.
37. Панайоти И. А., Соловьев Г. В. Ионное азотирование стареющих ( $\alpha + \beta$ )-сплавов титана //МиТОМ. – 1996. – №. 5. – С. 28.
38. Шашков Д.П., Виноградов А.В., Полохов В.Н. Кинетика азотирования и износостойкость титановых сплавов // Металлы. 1981. - №6. - С. 172-177
39. Минкевич, А.Н. Химико–термическая обработка металлов и сплавов / А.Н. Минкевич. – М.: Машиностроение, 1965. – 331 с
40. Fedirko V. M., Pogrelyuk I. M. The temperature factor in nitriding titanium alloys in a low-density dynamic nitrogen atmosphere //Soviet materials science: a transl. of Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov/Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. – 1991. – Т. 26. – №. 5. – С. 559-562.
41. Maksimovich G. G., Fedirko V. N., Pogrelyuk I. N. Mechanism of surface hardened layer formation on titanium alloys in a rarified nitrogen atmosphere //Soviet materials science: a transl. of Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov/Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. – 1992. – Т. 27. – №. 2. – С. 135-139.
42. Pogrelyuk, I. M. Influence of nitriding on the titanium alloys strength and plasticity / I. M. Pogrelyuk, V. M. Fedirko, V. A. Lopushansky // Физико-химическая механика материалов. – 1993. – Vol. 29, No. 1. – P. 81-84.
43. Fedirko V. N., Pogrelyuk I. N. Kinetics of nitriding of titanium alloys at 1173° K //Soviet materials science: a transl. of Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov/Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. – 1984. – Т. 19. – №. 6. – С. 511-513.
44. Maksimovich G. G., Fedirko V. N., Pogrelyuk I. N. Nitriding of titanium alloys at the atmospheric pressure of nitrogen //Soviet materials science: a transl. of Fiziko-

- khimicheskaya mekhanika materialov/Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. – 1987. – Т. 23. – №. 6. – С. 566-568.
45. Maksimovich G. G., Fedirko V. N., Pogrelyuk I. N. Kinetic relationships of the interaction of titanium alloys with nitrogen //Soviet materials science: a transl. of Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov/Academy of Sciences of the Ukrainian SSR. – 1989. – Т. 24. – №. 6. – С. 611-614.
46. Song J. S. et al. Improvements in surface properties of Ti-6Al-4V by ion nitriding //Journal of the Korean Institute of Metals and Materials(South Korea). – 2002. – Т. 40. – №. 3. – С. 285-290.
47. Chen K. C., Jaung G. J. DC diode ion nitriding behavior of titanium and Ti-6Al-4V //Thin Solid Films. – 1997. – Т. 303. – №. 1-2. – С. 226-231.
48. Muraleedharan T. M., Meletis E. I. Surface modification of pure titanium and Ti-6Al-4V by intensified plasma ion nitriding //Thin Solid Films. – 1992. – Т. 221. – №. 1-2. – С. 104-113.
49. Michel H. et al. Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding //Surface and Coatings Technology. – 1995. – Т. 72. – №. 1-2. – С. 103-111.
50. Zhang H. et al. Effects of laser hardening on fretting wear behaviour of Ti alloy //Surface engineering. – 2001. – Т. 17. – №. 6. – С. 518-520.
51. Unal O., Maleki E., Varol R. Effect of severe shot peening and ultra-low temperature plasma nitriding on Ti-6Al-4V alloy //Vacuum. – 2018. – Т. 150. – С. 69-78.
52. Farokhzadeh K. et al. Scratch resistance analysis of plasma-nitrided Ti-6Al-4V alloy //Wear. – 2013. – Т. 302. – №. 1-2. – С. 845-853.
53. Ахмадеев, Ю. Х. Несамостоятельный тлеющий разряд с полым катодом для азотирования титана : специальность 05.27.02 "Вакуумная и плазменная электроника" : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Ахмадеев Юрий Халыфович. – Томск, 2007. – 19 с.
54. Ахмадеев, Ю.Х. Азотирование технически чистого титана в тлеющем разряде с полым катодом / Ю.Х. Ахмадеев, И.М. Гончаренко, Ю.Ф. Иванов,

- Н.Н. Коваль, П.М. Щанин // Письма в ЖТФ. – Т. 31. – В. 13. – 2005. – С. 24-30.
55. Влияние состава плазмообразующего газа на процесс азотирования в несамостоятельном тлеющем разряде с полым катодом большого размера / Н. Н. Коваль, П. М. Щанин, Ю. Х. Ахмадеев [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – № 2. – С. 62.
56. Лопатин, И. В. Генерация объемной плазмы в разрядах низкого давления с полым катодом для азотирования поверхности металлов: дисс... канд. техн. Наук: 05.27.02 / Лопатин Илья Викторович. – Томск, 2013. – 168 с.
57. Генерация однородной низкотемпературной газовой плазмы в импульсном несамостоятельном тлеющем разряде с полым катодом большой площади / Ю. Х. Ахмадеев, В. В. Денисов, Н. Н. Коваль [и др.] // Физика плазмы. – 2017. – Т. 43, № 1. – С. 63-70.
58. Li X. et al. Effect of N<sub>2</sub>/Ar gas flow ratios on the nitrided layers by direct current arc discharge // Materials Letters. – 2008. – Т. 62. – №. 2. – С. 226-229.
59. Вершинин, Д. С. Низкотемпературное азотирование титана в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления / Д. С. Вершинин, М. Ю. Смолякова // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 5. – С. 15-20.
60. Верещака А.А. Повышение износостойкости твердосплавных режущих инструментов путем управления параметрами функциональных слоев наноструктурированных покрытий: дисс... д-ра. техн. наук: 2.5.5 / Верещака Алексей Анатольевич. – М., 2021. – 559 с.
61. Сутягин, В. В. Повышение ресурса концевого инструмента за счет применения нанокompозитных PVD-покрытий при обработке титановых сплавов в авиастроении / В. В. Сутягин, С. А. Сайкин // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2008. – № 5(41). – С. 41-44.
62. Купцов К.А. Разработка твёрдых износостойких наноструктурированных покрытий Ti-Cr-Si-C-N и Ti-Al-Si-C-N с высокой термической



стабильностью и жаростойкостью: дисс... канд. техн. наук: 05.16.06 / Купцов Константин Александрович. – М., 2015. – 161 с.

63. Cai X. et al. Effects of multi-layer structure on microstructure, wear and erosion performance of the Cr/CrN films on Ti alloy substrate //Applied Surface Science. – 2019. – Т. 483. – С. 661-669.
64. Deng J. et al. Erosion wear of CrN, TiN, CrAlN, and TiAlN PVD nitride coatings //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2012. – Т. 35. – С. 10-16.
65. Bonu V. et al. Solid particle erosion and corrosion resistance performance of nanolayered multilayered Ti/TiN and TiAl/TiAlN coatings deposited on Ti6Al4V substrates //Surface and Coatings Technology. – 2020. – Т. 387. – С. 125531.
66. Chen S. N. et al. Influence of carbon content on the structure and tribocorrosion properties of TiAlCN/TiAlN/TiAl multilayer composite coatings //Surface and Coatings Technology. – 2021. – Т. 411. – С. 126886.
67. Li F. et al. Influence of Al/Ti atomic ratio on hard Al–TiCN films //Surface Engineering. – 2015. – Т. 31. – №. 12. – С. 919-922.
68. Subramanian C., Strafford K. N. Review of multicomponent and multilayer coatings for tribological applications //Wear. – 1993. – Т. 165. – №. 1. – С. 85-95.
69. Khadem M. et al. Tribology of multilayer coatings for wear reduction: A review //Friction. – 2017. – Т. 5. – С. 248-262.
70. Bull S. J., Jones A. M. Multilayer coatings for improved performance //Surface and Coatings Technology. – 1996. – Т. 78. – №. 1-3. – С. 173-184.,
71. Baptista A. et al. Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands //Coatings. – 2018. – Т. 8. – №. 11. – С. 402.
72. Gassner M. et al. Energy consumption and material fluxes in hard coating deposition processes //Surface and Coatings Technology. – 2016. – Т. 299. – С. 49-55
73. Верхотуров, А. Д. Электроискровое легирование титана и его сплавов металлами и композиционными материалами / А. Д. Верхотуров, И. А.

Подчерняева, В. М. Панашенко, Л. А. Коневцов. – Комсомольск на Амуре :  
Институт машиноведения и металлургии, 2014. – 320 с.

74. Wolke J. G. C. et al. Study of the surface characteristics of magnetron-sputter calcium phosphate coatings //Journal of biomedical materials research. – 1994. – Т. 28. – №. 12. – С. 1477-1484.
75. Ding S. J. Properties and immersion behavior of magnetron-sputtered multi-layered hydroxyapatite/titanium composite coatings //Biomaterials. – 2003. – Т. 24. – №. 23. – С. 4233-4238.
76. Pichugin V. F. et al. The preparation of calcium phosphate coatings on titanium and nickel–titanium by rf-magnetron-sputtered deposition: Composition, structure and micromechanical properties //Surface and Coatings Technology. – 2008. – Т. 202. – №. 16. – С. 3913-3920.
77. Wolke J. G. C. et al. In vivo dissolution behavior of various RF magnetron-sputtered Ca-P coatings on roughened titanium implants //Biomaterials. – 2003. – Т. 24. – №. 15. – С. 2623-2629.
78. Сурменев Р. А. и др. ВЧ-магнетронные кальций-фосфатные покрытия на материалах медицинских имплантатов //Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2009. – Т. 315. – №. 2.
79. Иевлев, В. М. Твердость фосфат-кальциевых покрытий на титане: высокочастотное магнетронное распыление и спрей-плазменное нанесение / В. М. Иевлев, С. М. Баринов, В. И. Калита [и др.] // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН – 2012) : материалы VI Всероссийской конференции, Воронеж, 15–19 октября 2012 года / Министерство образования и науки Российской Федерации, Российский фонд фундаментальных исследований, Научный совет Российской академия наук по наноматериалам, Воронежский государственный университет. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр "Научная книга", 2012. – С. 190-191.

80. Yang Q. et al. Wear resistant TiMoN coatings deposited by magnetron sputtering //Wear. – 2006. – Т. 261. – №. 2. – С. 119-125.
81. Mamaeva A. et al. Effect of Magnetron Sputtering Deposition Conditions on the Mechanical and Tribological Properties of Wear-Resistant Titanium Carbonitride Coatings //Coatings. – 2022. – Т. 12. – №. 2. – С. 193.
82. Walczak M., Pasierbiewicz K., Szala M. Adhesion and Mechanical Properties of TiAlN and AlTiN Magnetron Sputtered Coatings Deposited on the DMSL Titanium Alloy Substrate //Acta Physica Polonica, A. – 2019. – Т. 136. – №. 2.
83. Патент № 2502828 С1 Российская Федерация, МПК С23С 14/34, С23С 14/02. Способ нанесения антифрикционного износостойкого покрытия на титановые сплавы : № 2012125298/02 : заявл. 18.06.2012 : опубл. 27.12.2013 / В. М. Савостиков, А. Н. Табаченко, А. И. Потекаев, Е. Ф. Дударев ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский Томский государственный университет".
84. Krella A. K. Degradation of protective PVD coatings //Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Chemicals, Concrete and Power Industries. – Butterworth-Heinemann, 2016. – С. 411-440.
85. Jayaram V. et al. Contact deformation of TiN coatings on metallic substrates //Materials Science and Engineering: A. – 2006. – Т. 423. – №. 1-2. – С. 8-13.
86. Krella A. Cavitation erosion of TiN and CrN coatings deposited on different substrates //Wear. – 2013. – Т. 297. – №. 1-2. – С. 992-997.
87. Voevodin A. A., Bantle R., Matthews A. Dynamic impact wear of TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> and Ti-DLC composite coatings //Wear. – 1995. – Т. 185. – №. 1-2. – С. 151-157.
88. Wänstrand O., Larsson M., Kassman-Rudolphi Å. An experimental method for evaluation of the load-carrying capacity of coated aluminium: the influence of coating stiffness, hardness and thickness //Surface and Coatings Technology. – 2000. – Т. 127. – №. 2-3. – С. 107-113.

89. Huang X., Etsion I., Shao T. Effects of elastic modulus mismatch between coating and substrate on the friction and wear properties of TiN and TiAlN coating systems //Wear. – 2015. – Т. 338. – С. 54-61
90. Shuai J. et al. Comparative study on crack resistance of TiAlN monolithic and Ti/TiAlN multilayer coatings //Ceramics International. – 2020. – Т. 46. – №. 5. – С. 6672-6681.
91. Xing Y. Z. et al. Development in plasma surface diffusion techniques of Ti-6Al-4V alloy: a review //The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2017. – Т. 92. – С. 1901-1912.
92. Tang B. et al. Tribological behavior of plasma Mo-N surface modified Ti-6Al-4V alloy //Surface and Coatings Technology. – 2004. – Т. 179. – №. 2-3. – С. 333-339.
93. Xu Z. et al. A novel plasma surface metallurgy: Xu-Tec process //Surface and Coatings Technology. – 1990. – Т. 43. – С. 1065-1073.
94. Черенда Н. Н. и др. Формирование твердых растворов в системе цирконий-титан под воздействием компрессионных плазменных потоков и сильнооточных электронных пучков //Перспективные материалы. – 2012. – №. 3. – С. 16-23.
95. Коваль, Н. Н. Установка для обработки поверхности металлов электронным пучком / Н. Н. Коваль, П. М. Щанин, В. Я. Девятков [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 2005. – № 1. – С. 135-140.
96. Devyatkov V. N. et al. Generation and propagation of high-current low-energy electron beams //Laser and Particle Beams. – 2003. – Т. 21. – №. 2. – С. 243-248.
97. Casadei F., Tului M. Combining thermal spraying and PVD technologies: A new approach of duplex surface engineering for Ti alloys //Surface and Coatings Technology. – 2013. – Т. 237. – С. 415-420.
98. Liu Y. et al. Novel method to fabricate Ti-Al intermetallic compound coatings on Ti-6Al-4V alloy by combined ultrasonic impact treatment and electrospark deposition //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 628. – С. 208-212.

99. Liu F. et al. Microstructure and high temperature oxidation resistance of Ti-Ni gradient coating on TA2 titanium alloy fabricated by laser cladding //Optics & Laser Technology. – 2016. – Т. 83. – С. 140-147.
100. Liu Y. et al. Microstructure and wear resistance of compositionally graded TiAl intermetallic coating on Ti6Al4V alloy fabricated by laser powder deposition //Surface and Coatings Technology. – 2018. – Т. 353. – С. 32-40
101. Wang J. et al. In-situ dual wire arc additive manufacturing of NiTi-coating on Ti6Al4V alloys: Microstructure characterization and mechanical properties //Surface and Coatings Technology. – 2020. – Т. 386. – С. 125439.
102. Guo B. et al. Phase composition and tribological properties of Ti–Al coatings produced on pure Ti by laser cladding //Applied Surface Science. – 2007. – Т. 253. – №. 24. – С. 9301-9310.
103. Liu F. et al. Microstructure and high temperature oxidation resistance of Ti-Ni gradient coating on TA2 titanium alloy fabricated by laser cladding //Optics & Laser Technology. – 2016. – Т. 83. – С. 140-147.
104. Варданян Э.Л. Композиционные покрытия на основе интерметаллидов системы Ti-Al и технологии их нанесения из плазмы вакуумно-дугового разряда: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06 / Варданян Эдуард Леонидович. – М., 2015, – 133 с.
105. Ryabchikov A. I. et al. Microstructure of titanium alloy modified by high-intensity implantation of low-and high-energy aluminium ions //Surface and Coatings Technology. – 2020. – Т. 391. – С. 125722.
106. Пячин С. А., Бурков А. А., Комарова В. С. Формирование и исследование электроискровых покрытий на основе алюминидов титана //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – №. 6. – С. 16-16.
107. Matsubara T. et al. Fabrication of a thick surface layer of Al<sub>3</sub>Ti on Ti substrate by reactive-pulsed electric current sintering //Intermetallics. – 2000. – Т. 8. – №. 7. – С. 815-822.

108. Maliutina I. N. et al. Structure and oxidation behavior of  $\gamma$ -TiAl coating produced by laser cladding on titanium alloy //Surface and Coatings Technology. – 2017. – Т. 319. – С. 136-144.
109. Guo B. et al. Tribological properties of titanium aluminides coatings produced on pure Ti by laser surface alloying //Surface and Coatings Technology. – 2008. – Т. 202. – №. 17. – С. 4121-4129.
110. Курзина И. А. и др. Формирование наноразмерных интерметаллидных фаз в условиях имплантации ионами алюминия титановых мишеней //Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – №. 1. – С. 74-74.
111. Курзина И. А. и др. Высокоинтенсивная имплантация ионов алюминия в никель и титан //Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2004. – Т. 307. – №. 3. – С. 30-35.
112. Курзина И. А. и др. Особенности формирования и локализации наноразмерных интерметаллидных фаз в системе Ti-Al в условиях ионной имплантации //Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т. 9. – №. 4. – С. 422-430.
113. Романьков С. Е. и др. Влияние толщины исходной пленки алюминия и ионного облучения на формирование структуры алитированных слоев на титане при отжиге //Физика металлов и металловедение. – 2004. – Т. 98. – №. 6. – С. 63-72.
114. Romankov S. E. et al. Structural formation of aluminide phases on titanium substrate //Surface and Coatings Technology. – 2004. – Т. 180. – С. 280-285.
115. Romankov S. et al. Characterization of aluminized layer formation during annealing of Ti coated with an Al film //Journal of alloys and compounds. – 2006. – Т. 420. – №. 1-2. – С. 63-70.
116. Yang J. et al. In-situ synthesis of Ti–Al intermetallic compounds coating on Ti alloy by magnetron sputtering deposition followed by vacuum annealing //Vacuum. – 2020. – Т. 172. – С. 109060.

117. Ramos A. S., Calinas R., Vieira M. T. The formation of  $\gamma$ -TiAl from Ti/Al multilayers with different periods //Surface and Coatings Technology. – 2006. – Т. 200. – №. 22-23. – С. 6196-6200.
118. Динамика фазообразования при нагреве многослойных нанопленок системы Ti-Al / И. Ю. Ягубова, А. Э. Григорян, А. С. Рогачев [и др.] // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2007. – Т. 71, № 2. – С. 278-279.
119. Rogachev A. S. et al. Diffraction of synchrotron radiation for in situ study of the heterogeneous reaction mechanisms in lamellar composites obtained by mechanical activation and magnetron sputtering //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2007. – Т. 575. – №. 1-2. – С. 126-129.
120. Garbacz H. et al. Surface engineering techniques used for improving the mechanical and tribological properties of the Ti6Al4V alloy //Surface and Coatings Technology. – 2008. – Т. 202. – №. 11. – С. 2453-2457.
121. Wierzchoń T., Garbacz H., Ossowski M. Structure and properties of Ti-Al intermetallic layers produced on titanium alloys by a duplex treatment //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2005. – Т. 475. – С. 3883-3886.
122. Wieceński P. et al. Ti-Al Intermetallic Layers Produced on Titanium Alloy by Duplex Method //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2007. – Т. 333. – С. 285-288.
123. Yang J. et al. In-situ synthesis of Ti-Al intermetallic compounds coating on Ti alloy by magnetron sputtering deposition followed by vacuum annealing //Vacuum. – 2020. – Т. 172. – С. 109060.
124. Nikonenko, A.V., Popova, N.A., Nikonenko, E.L. *et al.* Grain-Size Effect on the Structural-Phase State of the Surface Layer of VT1-0 Alloy Implanted with Aluminum Ions. *J. Surf. Investig.* **16**, 1280–1290 (2022).
125. Ryabchikov A. I. et al. Ultra high fluence implantation of aluminum ions into CP-Ti //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Т. 793. – С. 604-612.

126. Mei X. X. et al. Surface alloying of Al films/Ti substrate based on high-current pulsed electron beams irradiation //Rare Metals. – 2014. – Т. 33. – С. 155-160
127. Nikolaev A. A. et al. On the Low-Temperature Complex Surface Modification of Titanium Alloys //Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2022. – Т. 16. – №. 6. – С. 977-982.
128. Петухов В. Ю., Гумаров Г. Г. Исследование поверхностных слоев твердых тел методом скользящего рентгеновского пучка: Учебно-методическое пособие для студентов физ. фак //Казань: Изд-во КГУ. – 2009. – С. 16.
129. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М: Гос. изд-во физ. – мат. литературы, 1961. – 863 с.
130. Carter C. B., Williams D. B. (ed.). Transmission electron microscopy: Diffraction, imaging, and spectrometry. – Springer, 2016.
131. Практические методы в электронной микроскопии / Под ред. Одри М. Глоэра: Пер. с англ./ Под ред. В.Н. Верцнера. - Л.: Машиностроение. Ленинградское отделение, 1980. - 375 с.
132. Утевский, Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении / Л.М. Утевский. - М. : Metallurgia, 1973. - 583 с
133. Электронная микроскопия тонких кристаллов / Хирш П., Хови А. и др.; М.: Мир, 1968. - 574с.
134. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ : Учеб. пособие для вузов по напр. "Материаловедение и технология новых материалов" / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. - М., 1994. - 328 с.
135. Farokhzadeh K. Modification of Ion Nitriding of Ti-6Al-4V for Simultaneous Improvement of Wear and Fatigue Properties //Ph. D. Thesis. – 2014.
136. Perevalova O. B. et al. Effect of Ultrasonic Impact Treatment on Structural Phase Transformations in Ti-6Al-4V Titanium Alloy //Physical Mesomechanics. – 2022. – Т. 25. – №. 3. – С. 248-258.
137. Mishin Y., Herzig C. Diffusion in the Ti–Al system //Acta materialia. – 2000. – Т. 48. – №. 3. – С. 589-623.



138. Ветошкин В. М., Крылов П. Н. Влияние низкоэнергетического ионного облучения на состав и свойства поверхностных слоев оксидов металлов //Вестник Нижегородского университета им. НИ Лобачевского. Серия: Физика твердого тела. – 1998. – №. 2. – С. 86-90.
139. Белоус В. А. и др. Влияние обработки поверхности стали бомбардирующими ионами на ее твердость и глубину азотирования. – 2019.
140. Bay В., Hansen N. Recrystallization in commercially pure aluminum //Metallurgical Transactions A. – 1984. – Т. 15. – С. 287-297.
141. Humphreys F. J., Hatherly M. Recrystallization and related annealing phenomena. – Elsevier, 2012.
142. Garbacz H. et al. Microstructure, fatigue and corrosion properties of the Ti–Al intermetallic layers //Surface and Coatings Technology. – 2011. – Т. 205. – №. 19. – С. 4433-4440.
143. Клопотов А. А. и др. Система Ti–Al. Симметричные аспекты //Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2006. – Т. 3. – №. 1. – С. 112-120.
144. Yu S. et al. Characterization on solid phase diffusion reaction behavior and diffusion reaction kinetic of Ti/Al //Rare Metal Materials and Engineering. – 2017. – Т. 46. – №. 8. – С. 2080-2086.
145. Raman A., Schubert K. Über den Aufbau einiger zu TiAl<sub>3</sub> verwandter Legierungsreihen: II. Untersuchungen in einigen T–Al–Si–und T<sub>4</sub>... 6–In–Systemen //International Journal of Materials Research. – 1965. – Т. 56. – №. 1. – С. 44-52.
146. Divinski S. V. et al. Ultra-fast diffusion channels in pure Ni severely deformed by equal-channel angular pressing //Acta Materialia. – 2011. – Т. 59. – №. 5. – С. 1974-1985.
147. Гегузин Я. Е. Диффузионная зона. М.: Наука 1979. 343 с
148. Власов В. В. Элементарные процессы в плазме газового разряда – Х.: ХНУ, 2008. – 175 с.
149. Emurlaeva Y. Y. et al. On the texture and superstructure formation in Ti–TiAl<sub>3</sub>–Al MIL composites //Intermetallics. – 2021. – Т. 135. – С. 107231.,

150. Mehrer H. Diffusion in intermetallics //Materials Transactions, JIM. – 1996. – Т. 37. – №. 6. – С. 1259-1280
151. Sun Y. et al. Influence of electric current on microstructure evolution in Ti/Al and Ti/TiAl<sub>3</sub> during spark plasma sintering //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 648. – С. 1097-1103.
152. Conrad H. Effects of electric current on solid state phase transformations in metals //Materials Science and Engineering: A. – 2000. – Т. 287. – №. 2. – С. 227-237.
153. Xu L. et al. Growth of intermetallic layer in multi-laminated Ti/Al diffusion couples //Materials Science and Engineering: A. – 2006. – Т. 435. – С. 638-647.
154. Лазуренко Д.В. Структура и свойства слоистых композиционных материалов с интерметаллидной составляющей. Дис. ... д.т.н. / Лазуренко Дарья Викторовна. – Новосибирск, 2020, - 421 с.
155. A. H. Assari and B. Eghbali, “Interfacial layers evolution during annealing in Ti–Al multi-laminated composite processed using hot press and roll bonding,” *Met. Mater. Int.* 22, 915–923 (2016).
156. Luo J. G., Acoff V. L. Using cold roll bonding and annealing to process Ti/Al multi-layered composites from elemental foils //Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Т. 379. – №. 1-2. – С. 164-172.,
157. Zhao X. A., So F. C. T., Nicolet M. A. TiAl<sub>3</sub> formation by furnace annealing of Ti/Al bilayers and the effect of impurities //Journal of applied physics. – 1988. – Т. 63. – №. 8. – С. 2800-2807.,
158. Yang W. Y., Weatherly G. C. A study of combustion synthesis of Ti-Al intermetallic compounds //Journal of materials science. – 1996. – Т. 31. – С. 3707-3713.
159. 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.

160. 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.
161. Повышение эффективности процесса ионного азотирования титанового сплава ВТ6 с крупно- и ультрамелкозернистыми структурами / Ю. Г. Хусаинов, Р. Д. Агзамов, А. А. Николаев, А. Ф. Тагиров // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2020. – Т. 16, № 1(181). – С. 29-33.
162. Łępicka M. et al. Tribological performance of titanium nitride coatings: A comparative study on TiN-coated stainless steel and titanium alloy //Wear. – 2019. – Т. 422. – С. 68-80.
163. Qu J. et al. Friction and wear of titanium alloys sliding against metal, polymer, and ceramic counterfaces //Wear. – 2005. – Т. 258. – №. 9. – С. 1348-1356.
164. 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.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А



№ 106-68 от 26.06.2012.

## Акт

Об использовании результатов диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук Николаева Алексея Александровича

Научные результаты диссертационной работы Николаева Алексея Александровича были использованы в АО ГМЗ "Агат" при изготовлении опытной партии шатунов из титанового сплава ВТ6.

С целью предотвращения адгезионного износа и диффузионного схватывания боковых поверхностей кривошипных (нижних) головок шатунов из титанового сплава со стальным коленчатым валом. Опытная партия шатунов была обработана по технологии, разработанной в лаборатории «УУНиТ». Согласно технологии, предварительно проводилось осаждение алюминиевого покрытия с последующей обработкой в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления для формирования защитного слоя.

Результаты предварительных испытаний показали, что у шатунов, упрочненных по данной технологии повысилась износостойкость в паре трения со стальным коленчатым валом, а также было устранено адгезионное схватывание, которое было характерно для необработанных шатунов. Полученные результаты могут быть использованы при изготовлении шатунов из титанового сплава ВТ6 после проведения дополнительных ресурсных испытаний.

Главный металлург  
АО ГМЗ «Агат»



Д.Е. Плинк