



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ  
(национальный исследовательский университет)»

---

На правах рукописи

**СТЕПУШИН АЛЕКСАНДР СЕРГЕЕВИЧ**

**СОЗДАНИЕ ЛИНЕЙНОЙ ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРЫ В  
( $\alpha+\beta$ )-ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ  
ВЫСОКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКИМ НАГРУЗКАМ**

Специальность

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
Скворцова Светлана Владимировна

Москва 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b>	<b>5</b>
<b>Глава I Состояние вопроса и постановка задач исследований</b>	<b>11</b>
1.1. Материаловедческие и конструктивные аспекты создания современных бронезащитных материалов	11
1.1.1. Средства поражения и классы бронезащиты	11
1.1.2. Особенности бронезащиты транспортных средств	15
1.1.3. Современные материалы для бронезащиты	17
1.1.4. Способы повышения динамической стойкости материалов от направленного высокоскоростного воздействия	25
1.2. Применение титановых сплавов для бронезащиты	30
1.2.1. Титановые сплавы для создания материалов с повышенной динамической прочностью	30
1.2.2. Взаимосвязь структуры и механических свойств титановых сплавов разных классов	30
1.3. Технологические способы создания покрытий на титановых сплавах	41
1.3.1. Основы создания оксидных покрытий при термической обработке в воздушной атмосфере	42
1.3.2. Основы создания оксидных покрытий с помощью анодирования и микродугового оксидирования	44
1.3.3. Основы создания нитридных покрытий с помощью вакуумной ионно-плазменной обработки	48
1.4. Термоводородная обработка как способ управления структурой и свойствами сплавов на основе титана	51
1.4.1. Взаимодействие титана и его сплавов с водородом	51
1.4.2. Фазовые превращения в титановых сплавах при наводороживающем и вакуумном отжиге	54
1.4.3. Создание градиентных структур с помощью термоводородной обработки	57
1.5. Заключение по литературному обзору и постановка задач исследований	62

<b>Глава II Объекты и методы исследования</b>	<b>65</b>
2.1. Объекты исследования	65
2.2. Методы исследования	66
<b>Глава III Формирование барьерных покрытий на титановых сплавах VT6 и VT23 термической и химико-термической обработками</b>	<b>76</b>
3.1. Влияние температуры нагрева и времени выдержки в воздушной атмосфере на толщину и свойства оксидных слоев на поверхности образцов из сплава VT6	77
3.2. Влияние состава электролита и времени анодирования на толщину и свойства оксидных покрытий на сплаве VT6	85
3.3. Влияние времени выдержки при вакуумной ионно-плазменной обработке на толщину и свойства нитридных покрытий на сплаве VT6	94
3.4. Влияние вакуумного отжига на стойкость оксидных и нитридных покрытий, сформированных на сплаве VT6	98
3.4.1. Стойкость оксидного покрытия при обработке в вакууме	98
3.4.2. Стойкость анодно-оксидного покрытия при обработке в вакууме	106
3.4.3. Стойкость микродугового оксидного покрытия при обработке в вакууме	109
3.4.4. Стойкость нитридного покрытия при обработке в вакууме	111
3.5. Формирование покрытий на титановом сплаве VT23	115
Выводы по главе III	122
<b>Глава IV Формирование линейных градиентных структур в двухфазных титановых сплавах при термоводородной обработке</b>	<b>125</b>
4.1. Влияние оксидного и нитридного покрытий на фазовые и структурные превращения в сплавах VT6 и VT23 при наводороживающем отжиге	126
4.1.1. Формирование фазового состава и структуры в образцах из сплава VT6 при наводороживающем отжиге в присутствии оксидного барьерного покрытия	129

4.1.2.	Формирование фазового состава и структуры в образцах из сплава ВТ6 без барьерного покрытия при поверхностном и объемном наводороживающем отжиге	135
4.1.3.	Формирование фазового состава и структуры в образцах из сплава ВТ6 при микродуговом оксидном барьерном покрытии	139
4.1.4.	Формирование фазового состава и структуры в образцах из сплава ВТ6 при наводороживающем отжиге в присутствии нитридного барьерного покрытия	142
4.1.5.	Формирование фазового состава и структуры в образцах из сплава ВТ23 при наводороживающем отжиге в присутствии барьерного покрытия	149
4.2.	Формирование фазового состава и структуры в процессе вакуумного отжига образцов из сплавов ВТ6 и ВТ23	156
4.2.1.	Формирование фазового состава и структуры в образцах из сплава ВТ23 при наводороживающем отжиге в присутствии барьерного покрытия	157
4.2.2.	Формирование фазового состава и структуры в образцах из сплава ВТ23 в процессе вакуумного отжига	165
4.3.	Влияние однонаправленных градиентных структур на комплекс механических свойств сплавов ВТ6 и ВТ23	168
Выводы по главе IV		171
<b>Глава V Разработка технологии создания материалов на основе титановых сплавов с повышенными характеристиками динамической стойкости</b>		<b>174</b>
5.1.	Технологическая схема получения материалов на основе титана с высокой удельной динамической стойкостью	174
5.2.	Испытание материалов из титановых сплавов ВТ6 и ВТ23 с однонаправленной градиентной структурой при динамическом высокоскоростном направленном воздействии	187
Выводы по главе V		201
Выводы по работе		202
Список используемой литературы		205

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования:

В мире постоянно ведутся работы по совершенствованию военной и специальной техники и, соответственно, улучшению и созданию новых бронезащитных материалов, которые должны в полной мере обеспечивать защиту от поражающих элементов. Одними из перспективных материалов в данной области являются высокопрочные ( $\alpha+\beta$ )- титановые сплавы, которые имеют ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с другими материалами: более высокую прочность по сравнению с алюминиевыми сплавами (АМг5, В95, 1901), более низкий удельный вес, чем у сталей (77, 44С, Ц85, СПС-43); меньшую хрупкость по сравнению с керамическими материалами на основе оксидов, карбидов и боридов ( $Al_2O_3$ , SiC,  $B_4C$ ). В настоящее время имеется положительный опыт применения титановых сплавов в средствах индивидуальной бронезащиты.

Наиболее важными требованиями, которые предъявляются к материалам для бронирования, являются эффективное поглощение энергии удара и замедленная скорость распространения трещины. Это достигается за счет высокой твердости поверхности и вязкости сердцевины, что обеспечивается созданием многослойных композитов на основе материалов с разнородными структурами и свойствами. Однако линейно-изменяющиеся структуры могут быть созданы и в одном материале. Для этого применяют различные методы, в том числе локальный высокоэнергетический нагрев, интенсивную пластическую деформацию, сварку взрывом.

Эффективным способом создания линейной градиентной структуры в титановых сплавах может быть термоводородная обработка (ТВО), основанная на обратимом легировании водородом. Вследствие большой разницы в диффузионной подвижности водорода и основных легирующих элементов возможно не только объемное, но и поверхностное наводороживание за счет управления температурно-кинетическими параметрами процесса.

Для создания линейной градиентной структуры необходимо обеспечить введение водорода только с одной стороны поверхности полуфабриката. Для защиты остальных сторон поверхности от взаимодействия с водородом можно использовать оксидные, нитридные или другие виды покрытий. Однако исследований по их стойкости при обработке в вакууме и в водородной среде практически не проводилось.

К настоящему времени накоплен большой опыт по использованию обратимого легирования водородом для управления структурой и свойствами титановых сплавов разных классов. Однако остаются практически не исследованными вопросы структурообразования при однонаправленном вводе водорода. Поэтому изучение возможности применения термоводородной обработки для создания однонаправленной градиентной структуры в титановых сплавах в присутствии защитных (барьерных) покрытий является актуальной научной и практической задачей.

**Цель** диссертационной работы состояла в установлении закономерностей формирования фазового состава, структуры и свойств в титановых сплавах ВТ6 и ВТ23 при однонаправленном обратимом легировании водородом для создания в них линейной градиентной структуры, обеспечивающей высокое сопротивление высокоскоростным динамическим нагрузкам.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Установить влияние температурных, временных и концентрационных параметров обработки на формирование оксидных и нитридных покрытий в титановых сплавах ВТ6 и ВТ23;
2. Определить термическую стойкость сформированных покрытий при последующей обработке в вакууме;
3. Установить особенности формирования фазового состава и структуры при однонаправленном легировании водородом титановых сплавов ВТ6 и ВТ23 с защитными покрытиями;

4. Установить закономерности формирования фазового состава и структуры в титановых сплавах ВТ6 и ВТ23 при низкотемпературном вакуумном отжиге;
5. Определить влияние линейной градиентной структуры на комплекс механических свойств при статических и динамических испытаниях;
6. Определить влияние однонаправленной линейной градиентной структуры в титановых сплавах ВТ6 и ВТ23 на стойкость при высокоскоростном динамическом воздействии.

**Научная новизна:**

1. Показано, что стойкость термического оксидного покрытия при обработке в вакууме при 800°C зависит от температуры и времени предварительного окисления в печи с воздушной атмосферой. Установлено, что стабильным является оксид, сформированный при 900°C в течение 4 часов. Уменьшение времени выдержки или снижение температуры окисления приводит либо к полному, либо к частичному его растворению в вакууме. Показано, что нитридное покрытие толщиной от 0,7 до 4,2 мкм стойко к воздействию нагрева в вакууме при температуре 800°C.
2. Установлено, что защитные свойства оксидного и нитридного покрытий от проникновения водорода в титановые сплавы зависят от расчетной концентрации вводимого водорода и степени легирования сплава. Показано, что при температуре 800°C однонаправленное легирование водородом сплава ВТ6 с оксидным покрытием возможно до 0,4 масс.%, а сплава ВТ23 до 0,2 масс.%, а с нитридным покрытием – до 0,4 масс.% для обоих сплавов. При превышении этих значений концентрации водорода и, соответственно, исходного давления водорода над сплавом, защитные свойства покрытий снижаются.
3. Показано, что однонаправленное легирование водородом с последующим низкотемпературным (625°C) вакуумным отжигом позволяет создать в плитах толщиной 12 мм из титановых сплавов ВТ6 и ВТ23 линейную градиентную

структуру, которая по сечению полуфабрикатов изменяется от мелкодисперсной со стороны введения водорода до крупнопластинчатой с противоположной, вследствие различной интенсивности протекания фазовых и структурных превращений, связанных с обратимым легированием водородом. При этом твердость изменяется от 42 до 33 ед. HRC, соответственно.

**Теоретическая и практическая значимость:**

1. Доказана возможность создания в плитах толщиной 12 мм из сплавов ВТ6 и ВТ23 градиентной по сечению структуры, изменяющейся от мелкодисперсной до крупнопластинчатой, за счет обеспечения поглощения водорода только с одной стороны полуфабриката и изоляции остальных сторон оксидным или нитридным покрытиями.
2. Разработана технология получения в плитах из сплавов ВТ6 и ВТ23 линейной градиентной структуры, включающая: вакуумный отжиг в  $\beta$ -области с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры; вакуумное ионно-плазменное напыление нитрида титана при температуре 400°C в течение 30 минут или термическое оксидирование в печи с воздушной атмосферой при 900°C в течение 4 часов; механическое удаление с одной поверхности заготовок покрытия; наводороживающий отжиг при 800°C до 0,2 масс.% для сплава ВТ23 и 0,4 масс.% для сплава ВТ6, охлаждение после поглощения заданного количества водорода со скоростью 1 К/с и последующий вакуумный отжиг в течение 8 – 10 часов при температуре 625°C. Полученные по разработанной технологии плиты показали высокое сопротивление высокоскоростным динамическим нагрузкам при испытаниях боеприпасами калибров 5,45 и 7,62-мм (пули со стальным сердечником и повышенной пробиваемости).



### **Методология и методы исследования:**

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых и государственные стандарты Российской Федерации.

Диссертационная работа выполнена с использованием современных методов исследования: металлографического и рентгеноструктурного анализов, измерения твердости и микротвердости, испытаний на одноосное растяжение и ударную вязкость, испытаний на пулестойкость.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Закономерности формирования оксидного покрытия и глубины диффузионной зоны в титановых сплавах ВТ6 и ВТ23 в зависимости от температуры нагрева и времени выдержки в печи с воздушной атмосферой.
2. Закономерности формирования нитридного покрытия на титановых сплавах ВТ6 и ВТ23 в зависимости от времени выдержки при вакуумной ионно-плазменной обработке.
3. Закономерности формирования фазового состава и структуры в титановых сплавах ВТ6 и ВТ23 при однонаправленном наводороживающем отжиге.
4. Закономерности формирования фазового состава и структуры в титановых сплавах ВТ6 и ВТ23 при вакуумном отжиге.
5. Влияние линейной градиентной структуры на сопротивление высокоскоростным динамическим нагрузкам.

### **Степень достоверности результатов:**

Все результаты получены на поверенном и сертифицированном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения. Исследования и испытания проводились в соответствии с требованиями научно-технической документации, действующей на территории Российской Федерации (ГОСТ), достоверность результатов подтверждается хорошим совпадением экспериментальных данных и теоретических расчетов, использованием методов математической статистики при обработке результатов.

**Апробация результатов:**

Материалы диссертационной работы доложены на 18 научно-технических конференциях и семинарах, в том числе: Научно-техническом семинаре «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», г. Москва, 2019; IV Международной школе для молодежи «Материаловедение и металлофизика легких сплавов», г. Екатеринбург, 2019; 20-й Международной конференции «Авиация и космонавтика», г. Москва, 2021; XX Уральской школе-семинаре металлургов - молодых ученых, г. Екатеринбург, 2020; Пятом, Шестом междисциплинарных научных форумах с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», г. Москва, 2019, 2020; Международной научно-технической конференции «Современные проблемы и направления развития материаловедения и термической обработки металлов и сплавов», посвященной 150-летию со дня рождения акад. А.А. Байкова, г. Курск, 2020; Научных чтениях им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга «Механические свойства современных конструкционных материалов», г. Москва, 2020; XII Всероссийском межотраслевом молодежном конкурсе научно-технических работ и проектов «Молодежь и будущее авиации и космонавтики», г. Москва, 2020; Международная научно-практическая конференция «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование» (ICMSSTE), г. Ялта, 2020; Международной научно-технической конференции «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении» (ICMTMTE), г. Севастополь, 2019, 2020, 2021; III, V Всероссийских национальных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодежь и наука: актуальные проблемы фундаментальных и прикладных исследований», г. Комсомольск-на Амуре, 2020, 2022; XXII Научно-технической конференции ученых и специалистов РКК «Энергия», Королев, 2021; МНТК «Машиностроительные технологические системы», г. Азов, 2022.

## Глава I. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 1.1. МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ И КОНСТРУКТИВНЫЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ БРОНЕЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

#### 1.1.1. Средства поражения и классы бронезащиты

Пуля представляет собой метаемый элемент патрона, выбрасываемый из канала ствола оружия при выстреле. Пули к боевым патронам по назначению делятся на обыкновенные (обычная, с сердечником) и специальные (бронебойные, зажигательные, трассирующие и повышенной пробиваемости) [1-3]. Наиболее распространенными пулями с сердечником являются пули промежуточных (автоматных) патронов калибров: отечественных 5,45×39-мм, 7,62×39-мм, 9×39-мм и западных 5,56×45-мм; и пули для винтовочных и пулеметных патронов: отечественных 7,62×54-мм, западных 7,62×51-мм.

Пробивное действие пули зависит от ее конструкции, скорости попадания, массы, прочности материала, прочности преграды. При этом начальную скорость пули необходимо рассматривать в сочетании с ее массой, т.к. важно знать, какой энергией обладает пуля, т.е. какую работу она может выполнить, от чего в свою очередь будет зависеть выбор бронематериалов (табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Массово-скоростные характеристики пули [3, 6, 7]

Калибр и обозначение пули	Тип пули	Масса пули, гр	Начальная скорость пули, м/с	Энергия пули, Дж/мм <sup>2</sup>
5,45-мм (7Н10)	повышенной пробиваемости	3,6	880	1400
5,45-мм (7Н22)	бронебойная	3,7	880	1430
7,62-мм	легкая пуля со стальным сердечником	7,9	725	2070
7,62-мм (7-Б3-3)	бронебойно-зажигательная пуля со стальным сердечником	7,9	740	2150
.338 LM	–	17	900	6870

При взаимодействии пули с преградой происходят процессы пластической деформации как в точке попадания, так и во всем материале преграды. На протекание данных процессов влияние оказывает скорость удара, свойства пули, размер и форма преграды. Применительно к взаимодействию пули с бронезащитой в результате их высокоскоростного взаимодействия возможно 3 исхода [4-7]:

- Проникание – вход пули в преграду происходит без сквозного ее пробивания;
- Пробивание – имеет место сквозной проход пули преграды;
- Рикошет – происходит отскок пули от поверхности преграды или проникновение в нее по криволинейной траектории с последующим выходом с меньшей скоростью.

Первой стадией взаимодействия пули с преградой является ударно-волновая стадия. При соударении пули и преграды в обоих телах начинают распространяться сильные волны сжатия. Высокие скорости соударения, возникающие в свободных боковых поверхностях пули, пересекаются вблизи оси пули, чем создают зону высоких растягивающих напряжений, в которой может произойти разрушение.

Второй стадией является проникание пули в преграду. Проникание классифицируют в зависимости от соотношения прочностных свойств материалов пули и преграды и скорости их взаимодействия, на проникание деформируемых тел и проникание недеформируемых тел. При взаимодействии преграды и стального неупрочненного сердечника пули происходит динамическое деформирование как сердечника, так и преграды. В случае проникновения термоупрочненного сердечника он не испытывает значительных деформаций вплоть до момента его разрушения

Материалы пули и преграды при взаимодействии могут разрушаться по следующим механизмам: дробление, пластическое расширение; выбивание пробки, образование лепестковой пробоины, хрупкое разрушение или с образованием радиальных трещин. Однако в реальной ситуации никогда не будет наблюдаться исключительно один механизм разрушения. Как правило, разрушение будет представлять комбинацию из нескольких видов, из которых один может быть доминирующим [5-7].

Бронезащита – это средство защиты людей, военной техники, оборонительных сооружений от воздействия различного по силе и интенсивности ручного стрелкового оружия, артиллерийского вооружения и поражающих элементов. Она включает в себя материал (защитный слой) с высокой прочностью, вязкостью и эксплуатационными свойствами [8, 9].

По назначению бронезащиту (бронирование) разделяют на:

- Нательную бронезащиту – представляют собой комплекты средств индивидуальной защиты в виде шлемов и бронежилетов. Нацелена на защиту носителя – человека.
- Транспортную бронезащиту, которая используется при бронировании различного наземного транспорта и техники: бронемашин, бронетранспортеров, танков, автомобилей, саперной техники.
- Космическую бронезащиту – экраны, зеркала, противоударные пластины и прочие средства защиты космических средств.

По механизму защиты различают:

- Пассивная защита – это непосредственно броня из материала;
- Активная защита, которая представляет собой комплекс из брони; системы отслеживания, реагирующую на приближающиеся к технике снаряды; средств создания помех, уничтожающих или критически ослабляющих действие поражающего элемента.
- Динамическая защита, состоящую из системы контейнеров, содержащих взрывчатые вещества, располагающихся поверх основной брони, уничтожающие или критически ослабляющие попадающие поражающие элементы путем контрвзрыва.

По конструкции бронезащиту разделяют на:

- Гомогенную бронезащиту, состоящую из одного листа, имеющего по всей толщине одинаковый химический состав, структуру и механические свойства;

- Гетерогенную бронезащиту, состоящую так же из одного листа, но в котором химический состав, структура и механические свойства не одинаковы по толщине;
- Разнесенную бронезащиту, состоящую из двух или большего числа листов бронематериалов, расположенных на расстоянии друг от друга, чем образуют воздушный зазор;
- Навесную бронезащиту, представляющую дополнительное бронирование, навешиваемое поверх имеющегося и закрепляющееся с помощью крепежных устройств.

По толщине бронезащита делится на:

- Противопульную, имеющую толщину до 30 мм
- Противоснарядную с толщиной от 30 до 400 мм

Современный российский ГОСТ 34286-2017 «Бронеодежда. Классификация и общие технические требования» включает в себя шесть основных классов защиты, которые зависят от тактико-технических характеристик боевого ручного стрелкового оружия и поражающего элемента [8, 9]:

- первый класс, обеспечивающий защиту от выстрела из пистолета калибром 9-мм патроном с обычным стальным сердечником;
- второй класс, обеспечивающий защиту от выстрела из пистолета калибром 9-мм патроном со свинцовым сердечником;
- третий класс, обеспечивающий защиту от выстрела из пистолета калибром 9-мм патроном со стальным термоупрочненным сердечником;
- четвертый класс, обеспечивающий защиту от выстрела из автомата калибром 5,45-мм и 7,62-мм патроном со стальным термоупрочненным сердечником;
- пятый класс, обеспечивающий защиту от выстрела из винтовки калибром 7,62-мм патроном со стальным термоупрочненным сердечником;
- шестой класс, обеспечивающий защиту от выстрела из винтовки калибром 12,7-мм патроном со стальным термоупрочненным сердечником.

### *1.1.2. Особенности бронезащиты транспортных средств*

Способы бронирования транспортных средств можно разделить на четыре вида:

- Первый - интегрированное бронирование, при котором на стадии сборки кузова транспортного средства часть деталей конструкции изготавливается из бронематериала необходимой толщины;
- Второй - внутреннее бронирование, при котором защитные элементы устанавливаются, «встраиваются», внутри готового транспортного средства;
- Третий - полускрытое бронирование, при котором защитные элементы устанавливаются внутри готового транспортного средства и визуально видны;
- Четвертый - внешнее бронирование, при котором защитные элементы устанавливаются, «надеваются», на транспортное средство или являются внешними элементами его конструкции.

Основными являются заводское и послезаводское бронирование. В первом случае транспортное средство изначально спроектировано как броневедомобиль. Во втором случае элементы бронезащиты устанавливаются на серийное транспортное средство, которое полностью разбирается и подвергается серьезной доработке. У каждого способа бронирования транспортных средств есть свои преимущества и недостатки [10, 11].

Заводское бронирование – процесс сборки транспортного средства, когда защитные элементы устанавливаются непосредственно в несущие поверхности кузова, что позволяет значительно снизить вес готового транспортного средства. Разрабатываются и некоторые специально усиленные узлы – тормозной системы, подвески, пожаротушения и другие системы безопасности в транспортном средстве. Такое бронирование осуществляется на специальном мелкосерийном конвейере и доступно не многим крупным предприятиями, одними из которых являются: Chrysler, BMW, Audi, Mercedes, AURUS.

- Положительной стороной заводского бронирования является создание достаточно качественного бронирования с незначительным увеличением веса транспортного средства. При этом многие ходовые параметры и

функционирование систем остаются максимально приближенными к серийному варианту обычного транспортного средства.

- Отрицательной стороной заводского бронирования является изначально высокая стоимость, которая складывается не только из расходов на разработку специальной подвески, рулевого управления, системы пожаротушения, крыльев, бамперов, но и расходами на их замену. Учитывая, необходимость более частого обслуживания транспортного средства его стоимость возрастает на порядок, по сравнению со среднестатистической стоимостью технического обслуживания, бронированных транспортных средств использующих оригинальные детали и запасные части.

Послезаводское бронирование – процесс доработки производится практически всеми остальными фирмами или специализированными организациями. В этом случае автомобиль полностью разбирается, демонтируются сиденья, панель приборов, внутренние части обшивки салона, система кондиционирования, стекла. Кузов транспортного средства на основании конструкторской документации оснащается бронезементами для создания бронеконструкции (броникапсула, частичное бронирование). После создания бронеконструкции транспортное средство собирают до первоначального состояния. Так как происходит уменьшение внутреннего пространства салона автомобиля со всех сторон на толщину бронеземента и бронестекла, то все пластиковые и матерчатые элементы обивки салона подгоняются вручную [10, 11].

Броникапсула – специально спроектированная и изготовленная конструкция из бронематериала, обеспечивающего защиту экипажа транспортного средства от ручного стрелкового оружия и взрывчатых веществ.

Частичное бронирование (полускрытое, внешнее) представляет усиление отдельных элементов транспортного средства бронезементами (непрозрачная броня, многослойные полимеры, бронестекла).



- Положительной стороной послезаводского бронирования является стандартная стоимость ремонта и регламентированного технического обслуживания за счет использования в конструкции транспортного средства стандартных деталей и запасных частей.
- Отрицательной стороной послезаводского бронирования является значительное увеличение массы транспортного средства, что приводит к необходимости замены или усиления подвески, одновременно с этим может влиять на ходовые характеристики и функционирование остальных систем транспортного средства.

Таким образом, бронирование транспортных средств производится так, чтобы создать внутри салона безопасное пространство, защищенное от попадания пуль, осколков взрывчатых элементов и защитить жизнь пассажиров во время движения автомобиля, поэтому самым главным в бронеавтомобиле являются его защитные характеристики, которые складываются из защитных материалов и их правильного применения для максимальной защиты пассажиров.

### **1.1.3. Современные материалы для бронезащиты**

В качестве основных материалов для бронезащиты применяются металлы (сталь, титан, алюминий), керамики (оксиды, карбиды, нитриды), многослойные полимеры (кевлар, нейлон, фибerglass) и бронестекла (многослойные пулестойкие стекла, сапфировые стекла) [4, 6, 13, 14].

#### Сталь.

Стальная бронезащита получила наиболее широкое распространение на рынке бронематериалов благодаря сочетанию хороших характеристик сопротивления воздействию высокоскоростным динамическим нагрузкам и низким экономическим показателям.

В Российской Федерации для изготовления стальных противопульных бронематериалов серийно выпускаются среднелегированные стали марок «44»,

Ц-85, СПС-43, «96» с прочностью в диапазоне 1750 – 2300 МПа, твердостью 50 – 58 ед. HRC и относительном удлинении 8 – 12% (табл. 1.2).

Из новых разработок «НИИ Стали» и «ММЗ «Серп и Молот» можно выделить ультравысокопрочные стали марок «56», «44С» и Ф-110. Например, сталь «44С» обладает прочностью 2250 – 2350 МПа и твердостью 55 – 57 ед. HRC при относительном удлинении 12 – 15%. По баллистическим характеристикам данная сталь находится на уровне лучших зарубежных гомогенных броневых сталей марок MARS-300 (Франция), ARMOX-600 (Швеция) и 4340 TOD (США) (рис. 1.1) [4, 12-16]. Основное назначение броневых сталей — это противопульное бронирование легкобронированной техники (табл. 1.2).

Гомогенная броневая сталь обеспечивает максимальную защиту от ручного стрелкового оружия соответствующего по ГОСТу шестому классу при максимальной толщине листа не более 30 мм. С увеличением толщины листа значительно увеличивается масса готового изделия, что в большинстве случаев недопустимо [4, 15, 16].

Увеличить пулестойкость стали можно путем увеличения ее твердости. Но при твердости стали больше 57 ед. HRC она становится хрупкой и при обстреле даже обычными пулями поражается по типу хрупкого разрушения и дробления. Одним из возможных путей решения данной проблемы является создание биметаллической брони с внешним высокотвердым слоем 55 – 60 ед. HRC и тыльным вязким слоем. Такую сталь можно получить, например, сваркой взрывом, пакетной прокаткой. В России серийного производства таких сталей не освоено, а за рубежом используются достаточно широко (стали марок HNS, VHS) [4, 13, 15].

#### Алюминий.

Первым легким алюминиевым сплавом, широко используемым в качестве броневой защиты в конструкции бронетранспортера (БТР) М-113, был обычный деформируемый конструкционный термически не упрочняемый Al-Mg- сплав 5083 (США). Алюминиевый сплав 5083 обеспечивал снижение массы на 20 – 30% по сравнению со сталью и обладал отличной противоминной стойкостью

Таблица 1.2 – Броневые противопульные стали для вооружения и военной техники [4, 15, 16].

Марка стали	Химический состав стали	HRC	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	KCU, МДж/м <sup>2</sup>	Толщина листа, мм	Применение в бронезащите
«44» (Россия)	0,45СХНМФА	52	2100	10	38	0,60	2 – 15	противопульная навесное
«44С» (Россия)	—	56	2300	12	30	0,60	2 – 12	противопульная навесное
СПС-43 (Россия)	0,43С-1,65Si-1,2Cr-1,3Ni-0,45Mo	50	2050	10	35	0,60	2 – 6	бронеконструкции и бронемшины
«96» (Россия)	0,48С-1,6Cr-1,0Ni-0,5Mo-0,25V	53	2150	12	32	0,62	2 – 12	противопульная навесное ЛБМ, СИБ
Ц85 (Россия)	0,42С-1,5Si-1,1Cr-1,2Ni-0,45Mo	52	2050	13	30	0,70	2 – 12	противопульная навесное ЛБМ, СИБ
Ф110 (Россия)	0,46С-1,35Si-1,5Cr-1,6Ni-0,3Mo	54	2100	11	35	0,60	—	—
ХН 113 (Германия)	0,42С-1Cr-1Mn-1,1 Mo-0,85V	55	1900	12	33	0,62	—	—
MARS 300 (Франция)	0,50С-0,8Si-4,0Ni-0,4Mo	58	2180	13	35	0,67	2 – 15	противопульная навесное ЛБМ
ARMOX600S (Швеция)	0,45С-0,8Mn-0,8Cr-2,5Ni-0,65Mo-0,002B	58	2100	13	32	0,63	4 – 20	бронированная техника, легкие бронирован машины

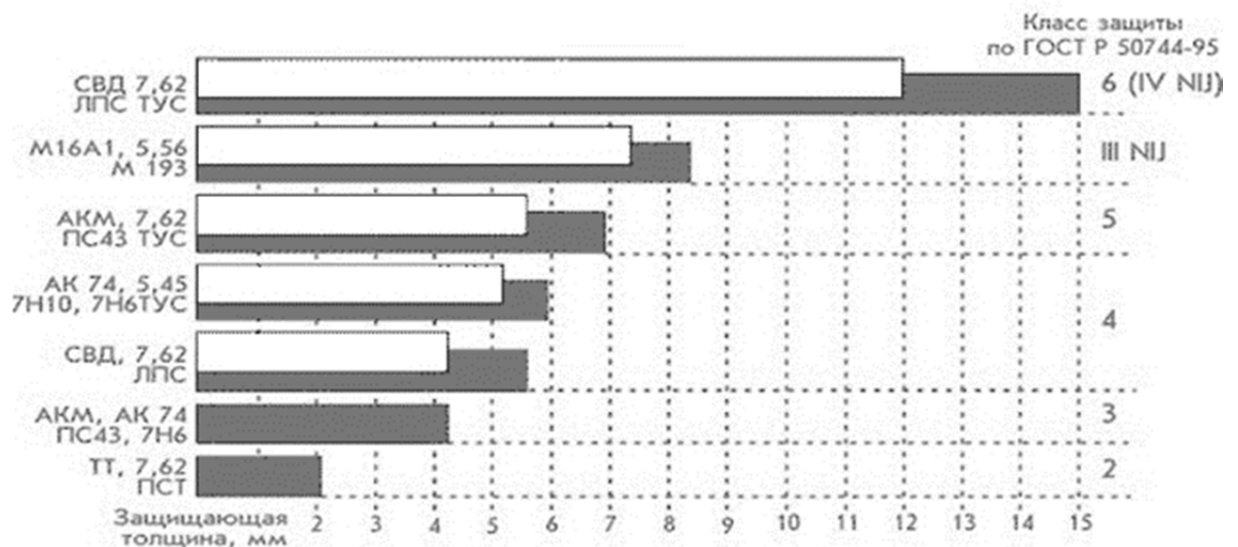


Рисунок 1.1 – Сравнение защитных характеристик броневых сталей 44 (серый) и 56 (белый) в зависимости от средства поражения и толщины листа [4, 5]

по сравнению с другими бронематериалами. В Российской Федерации для алюминиевой бронезащиты первого поколения применялись деформируемые термически не упрочняемые свариваемые сплавы АМг6, Д20, 1903 с прочностью 350 МПа и термически упрочняемые высокопрочные сплавы Д16, В95, В96Ц с прочностью 460 – 660 МПа (рис.1.2). Второе поколение легких алюминиевых броневых материалов представляют специально разработанные деформируемые термически упрочняемые сплавы системы Al-Zn-Mg: зарубежные сплавы 7020, 7039, 7017, E74S и A-Z5-G, и российские сплавы АБТ-101 и АБТ-102 [13, 17-19]

Характерными примерами применения этих сплавов являются английские легкие бронемшины «Скорпион», «Фокс», «Феррет-80» и MCV-80 (7017 и E74S), французская AMX-10P (7020 и A-Z5-G), американская «Брэдли» (7039 и 5083) и испанская BMR-3560 (7017). Прочность Al-Zn-Mg сплавов, полученная после термообработки, значительно выше прочности Al-Mg сплавов. Кроме того, способность данных сплавов к дисперсионному твердению при комнатной температуре позволяет в значительной мере восстанавливать прочность, сниженную в процессе сварки (табл. 1.3) [13, 17-19]

Эффективность применения алюминиевой бронезащиты от ручного стрелкового оружия (бронепробиваемые пули калибра 12,7 и 14,5-мм) и малокалиберных (20 – 30 мм) снарядов, соответствующих по ГОСТу шестому классу, определяется значительным снижением массы готового изделия. Алюминий в основном применяется для легкой бронетехники (ПТ-76, БМД, БМП-3), реже в бронезиловых из-за его мягкости и свойства откалываться при малой толщине во время воздействия высокоскоростных динамических нагрузок.

Для использования алюминиевой бронепластины в бронезиловом необходимо увеличить толщину до калибра пули и обязательно создать вязкий подслои, поэтому в основном он используется в качестве подложки для керамических пластин, за счет того что хорошо держит осколки.

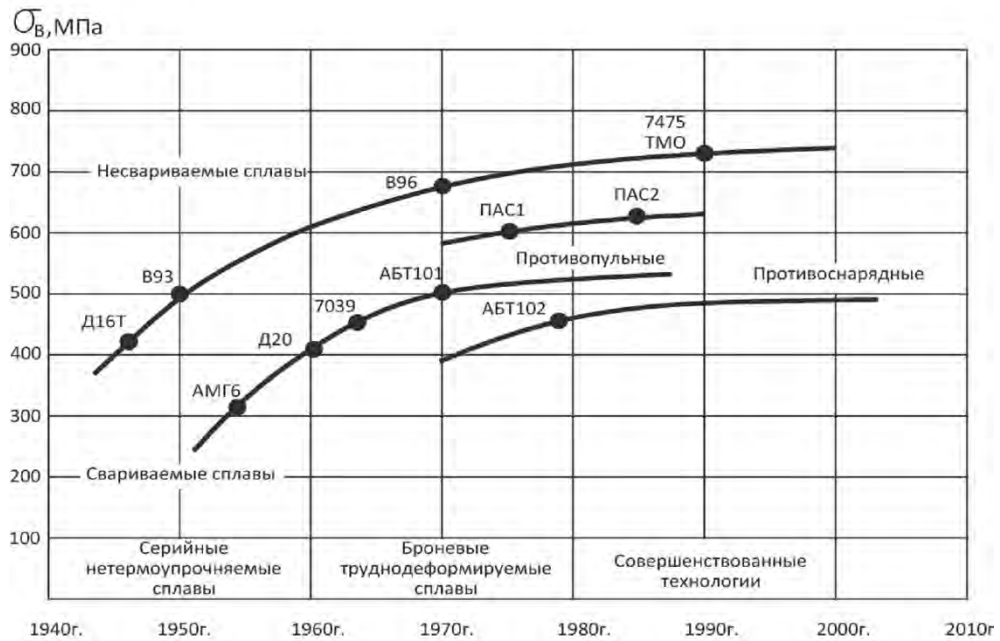


Рисунок 1.2 – Динамика создания алюминиевых броневых материалов [17, 19]

Таблица 1.3 – Характеристики основных марок отечественных и зарубежных алюминиевых сплавов [17-19]

Сплав	Система легирования	$\sigma$ , МПа	$\delta$ , %	Толщина листа, мм	Применение в бронезащите
5083	Al-Zn-Mn	310	$\geq 9$	6 – 78	противоминная
АМг6	Mg-Mn	340	20	6 – 78	противопульная накладная броня, не свариваемая
Д20	Cu-Mg-Mn	360	8	6 – 78	противопульная накладная броня, не свариваемая
Д16	Cu-Mg-Mn	460	10	10 – 90	противопульная
В95	Cu-Mg-Mn-Zn	540	10	10 – 90	противопульная
В96Ц	Cu-Mg-Mn-Zn	600	4	10 – 90	противопульная
7117	Al-Zn-Mg	415	$\geq 8$	12 – 102	общего назначения, свариваемая
7020	Al-Zn-Mg	630	$\geq 8$	12 – 102	навесные детали, не свариваемая
7039	Al-Zn-Mg	422	9	12 – 102	противопульная корпусная броня
АБТ-101 (1901)	Al-Zn-Mg	480	$\geq 8$	12 – 102	противопульная корпусная броня
АБТ-102 (1903)	Al-Zn-Mg	460	$\geq 8$	12 – 102	противоснарядная корпусная броня

Перспективным направлением применения алюминиевых сплавов является его использование только в конструкции каркаса (остова) броневедомобиля, поскольку сплавы на основе алюминия обладают приемлемыми для этой цели характеристиками [4, 17-20]. На базовую конструкцию броневедомобиля, выполненную из алюминиевых сплавов, навешивают листы из более твердых материалов, обладающих повышенной стойкостью к воздействию высокоскоростным динамическим нагрузка. Из алюминиевых сплавов АБТ-101 и АБТ-102 (алюминиевая броня танковая) изготавливают корпуса броневедомобилей, предназначенных для транспортировки пехоты и десанта (табл. 1.3).

#### Керамика.

Для изготовления бронезащиты применяется оксид алюминия (электрокорунд –  $Al_2O_3$ ), карбид бора ( $B_4C$ ), карбид кремния ( $SiC$ ) [4, 5, 19, 20]. Структурно керамика состоит из кристаллической и аморфной фаз и пор, которые определяют механические свойства изготавливаемых из них бронезащитных элементов. Чем меньше размеры кристаллических частиц, тем меньше в керамике содержится аморфной фазы, и чем меньше пористость, тем выше прочность и твердость керамики. Помимо очень высокой твердости и прочности керамика обладает малой плотностью, но также и высокой хрупкостью (табл. 1.4).

По удельной защищающей способности керамика превосходит и стали, и титан, так как они обладают более высокой твердостью и способностью равномерного поглощения энергии. Таким образом, смысл керамики заключается в расплющивании об нее пули. Однако керамика хрупкая и при попадании пули всегда разрушается с образованием отколов. Поэтому керамика используется в основном в качестве лицевого слоя, лежащего на жесткой металлической (сталь, титан, алюминий) или неметаллической подложке, задерживающей осколки и не дающей керамике разваливаться под пулей, заставляя ту пробивать даже отломанные слои керамики [5, 21-23]. Для бронезащитных элементов идет в основном электрокорунд, так как он наиболее дешев и технологичен, хотя последнее время

все чаще применяется нитрид кремния. Карбид бора применяется для бронирования танков.

Таблица 1.4 – Физико-механические свойства керамических материалов, применяемой в бронезащите [21, 22]

Материал	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	E, ГПа	Твердость, ед. НРА	KCU, МДж/м <sup>2</sup>
корунд Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9	407	90	0,34
карбид кремния SiC	3,0	350	93	0,24
карбид бора B <sub>4</sub> C	2,5	475	96	0,26
нитрид кремния Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,2	298	87	0,33

Многослойные полимеры. Нейлон впервые был применен в средствах индивидуальной бронезащиты в 50-х годах. В дальнейшем ему на замену пришел кевлар, который за счет более высокой прочности произвел своеобразную революцию в средствах индивидуальной бронезащиты. Применение кевлара позволило создать достаточно легкие противоосколочные бронежилеты с большой площадью защиты. В Российской Федерации для бронезащиты применяются многослойные полимеры Армос, СВМ, Эспелен и другие (табл. 1.5). В сравнении со сталью материал на основе СВМПЭ – Дунеема, - в 15 раз прочнее стали и на 40% прочнее кевлара [5, 13].

Главным недостатком многослойных полимеров является их защищающая способность, которая резко падает с увеличением скорости пробивающего элемента. Поэтому от пуль и осколков, летящих со скоростью свыше 500 м/с, они практически не защищают. Однако они крайне эффективны от вторичных осколков и от элементов с не высокой скоростью. [4, 5, 13].

Многослойные полимеры используются в основном при создании многослойных материалов типа «Сэндвич», а также при создании композиционных материалов, в которых являются тыльным слоем, выполняющим функцию защиты от осколков. В случае создания многослойного материала не высокого класса защиты могут являться фронтальным слоем, выполняющим основную функцию

преграды. Соответственно как основной слой применяется только в легких противоосколочных и противопульных средствах индивидуальной бронезащиты.

Перспективным направлением в развитии многослойных полимеров являются методы получения молекулярных композитов, для получения которых смешивают различные полимеры на молекулярном и наноуровне [21].

Таблица 1.5 – Физико-механические свойства многослойных полимерных материалов [4, 5, 13]

Марка материала (страна)	$\rho$ , гр/см <sup>3</sup>	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	E, ГПа
Пара-арамидные волокна				
Армос (Россия)	1,45	5250	4,0	140
СВМ (Россия)	1,43	4000	4,3	130
Кевлар-29 (США)	1,44	2920	3,6	75
Кевлар-129 (США)	1,44	3200	3,6	85
Технора (Япония)	1,39	3200	4,2	80
Тварон (Нидерланды)	1,44	2800	3,4	100
Полиэтиленовые волокна				
Спектра-1000 (США)	0,97	3200	4,4	175
Дайнема SK-60 (Голландия)	0,97	2700	3,5	175
Текмилон (Япония)	0,96	2900	5,1	100
Эспелен (Россия)	0,97	2900	6,0	150

Прозрачная броня. Прозрачная броня представляет собой пулезащитные окна транспортных средств и прозрачные забрала шлемов или смотровых окон бронещитов. На прозрачную броню, помимо требований к защитным свойствам, накладывается требование к уровню прозрачности, что обуславливает широкое использование неорганических стекол и прозрачных полимеров в качестве прозрачной брони.

Наиболее высокими защитными свойствами обладают высокотвердые прозрачные керамические материалы оксидов алюминия ( $Al_2O_3$ ,  $Al_{23}O_{27}N_5$ ,



MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Однако, широкому их применению препятствует высокая стоимость. Для изготовления прозрачной брони используют упрочненные стекла.

Распространение также получили многослойные прозрачные защиты – триплексы, которые представляют собой слои стекла и полимеров, соединенные с помощью полимерного клея. Лицевой слой изготавливают из упрочненных стекол или прозрачных керамик. Это необходимо для локализации высокого пика давления при взаимодействии пули с преградой и разрушения пули. Чтобы предотвратить проникновение осколков тыловой слой изготавливается из прозрачного пластичного полимера – поликарбоната (органическое стекло), играя роль энергоемкой подложки (табл. 1.6).

Таблица 1.6 – Физико-механические свойства различных неорганических и органических стекол [4, 5]

Материал		$\rho$ , гр/см <sup>3</sup>	$\sigma_v$ , МПа	$\sigma_{сж}$ , МПа	E, ГПа	T <sub>A</sub> , %
Стекло	Оконное	2,5	90	1000	33	87
	Боросиликатное	2,2	95	1000	26	89
Оргстекло	ПУ	1,3	70	100	8	80
	ПК	1,1	65	85	9	86
	ПММА	1,2	70	100	8	92
* Светопропускание						

#### ***1.1.4. Способы повышения динамической стойкости материалов от направленного высокоскоростного воздействия***

Повысить стойкость бронезащиты к воздействию направленных высокоскоростных нагрузок возможно за счет создания в гетерогенных материалов, сочетающих твердую фронтальную поверхность и вязкую тыльную сердцевину. Функция фронтального слоя заключается в разрушении сердечника пули за счет возникающих при соударении напряжений, а роль тылового слоя состоит в погашении кинетической энергии, путем ее преобразования в работу деформирования подложки и защите от осколков, возникающих при попадании

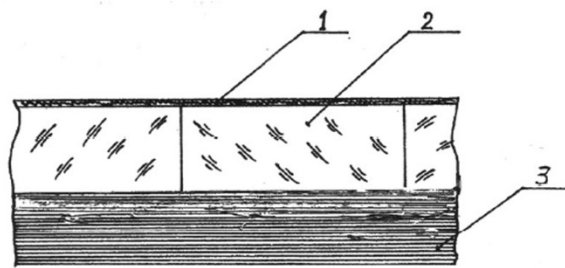
поражающих элементов по фронтовому слою. Наиболее эффективные методы повышения пулестойкости бронезащиты сводятся к трем основным направлениям: создание из разных материалов комбинированной многослойной брони типа «Сэндвич» (рис. 1.3) [24-26]; создание на основе пластичной матрицы и армирующего компонента слоистых композиционных материалов (рис. 1.4) [21]; создание материалов с градиентными структурами (рис. 1.5) [27, 28].

Комбинированная многослойная броня типа «Сэндвич» состоит из двух или большего числа слоев с различной комбинацией металлических и неметаллических бронематериалов. Причем фронтальный слой комбинированной брони изготавливается из особо твердого материала – керамики или высокопрочных сплавов, а тыльный слой – из пластичного полимерного слоя (рис. 1.3) [24-26].

Слоистые материалы характеризуются использованием комбинации однотипных или различных слоев с жесткой межслоевой связью, что приводит к дискретному изменению свойств по толщине броневых элементов. Межслоевое соединение может осуществляться склеиванием, пайкой или реакционным связыванием (рис. 1.4). Общий принцип создания таких слоистых материалов заключается в снижении воздействия поражающими элементами после пробития каждой такой прослойки до уровня, при котором оставшаяся часть брони обеспечит защиту. Такой подход при использовании тонких, но высокотвердых лицевых керамических слоев в сочетании с менее твердыми, но более ударопрочными следующими слоями керамики позволяет повысить баллистическую эффективность до 20% при снижении массы брони на 5 – 10 %. На рисунке 1.4 представлен внешний вид и микроструктура слоистого композиционного материала, полученного сваркой взрывом с синтезом интерметаллического слоя заданной толщины [21].

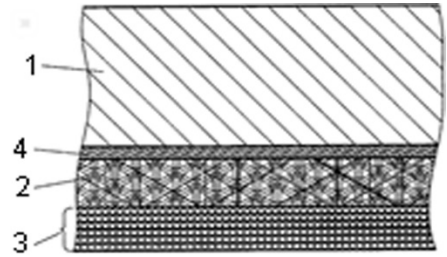
Градиентные материалы или материалы с градиентной структурой это материалы с постепенно изменяющимися свойствами от одной поверхности к другой. Они могут представлять собой переход от керамики к металлу, от металла к металлу или постепенное изменение содержания упрочняющего наполнителя в керамической матрице. Такие материалы создают с помощью локального

высокоэнергетического нагрева [27], интенсивной пластической деформации [28, 29] или поверхностного упрочнения путем химико-термической обработки [30].



- 1 – верхний защитный слой (Кевлар);
- 2 – керамические бронеплитки;
- 3 – подложка из стеклопластика

а)



- 1 – металлическая броня,
- 2 – промежуточный слой,
- 3 – гибкая броня,
- 4 – жидкий теплоизоляционный состав;

б)

Рисунок 1.3 - Примеры многослойного материала типа «Сэндвич» по разработки ОАО «ЦНИИМ» [24] (а) и ООО НИИ «СПЕЦТЕХНИКИ» [25] (б)

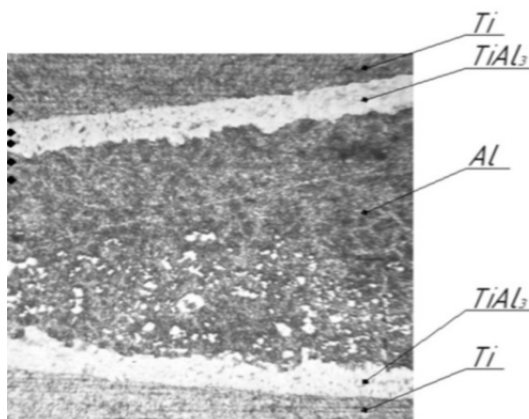
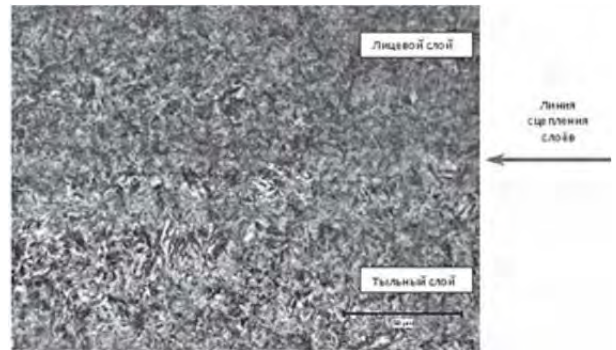


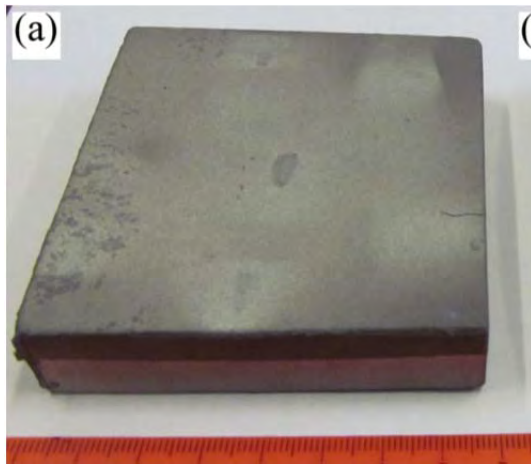
Рисунок 1.4 - Пример слоистого композиционного материала разработки ОАО «НИИ стали» [21]



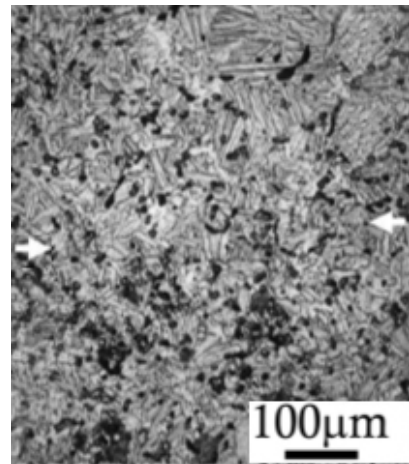
а)



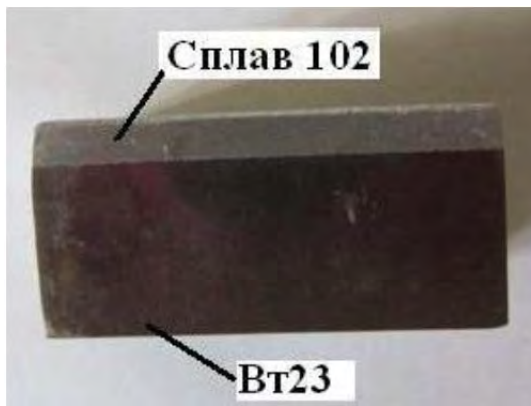
б)



в)



г)



д)



темные участки – углеродистые волокна и углеродистый кокс;  
светло-серые участки – SiC;  
белые – остаточный кремний

е)

Рисунок 1.5 – Примеры материалов с градиентными структурам созданных пакетной прокаткой [16] (а, б), спеканием с синтезом [30] (в, г), сваркой взрывом [31] (д) и укладкой в пакет с пропиткой фенольным связующим [22] (е)

В работе [16] для изготовления двухслойного стального броневое материала применялась наплавкой, пакетная прокатка и сварка взрывом. Для получения биметаллов из разнородных материалов в работе [30] предлагался метод спекания титанового сплава Ti64 с керамическими пластинами, армированными карбидом титана или карбидом бора, а в работе [31] – сварка взрывом плит из алюминиевого и титанового сплава (рис. 1.5 а, в, д). Авторы работ установили, что предложенные способы соединения позволяют получить соединение высокого качества. В микроструктуре в зоне сцепления слоев отсутствует ярко выраженная переходная зоны между слоями (рис. 1.5 б, г).

В работе [22] создание материала с градиентной структурой решали путем укладки в пакет пропитанных фенольным связующим слоев углеволокнутой ткани, предварительно термообработанной в инертной среде при различных температурах в диапазоне от 600°C для тыльных слоев до 1100 °C для лицевых слоев (рис. 1.5 е).

Эффективность градиентной брони «сталь-сталь», «сталь-титан», «сталь-алюминий», «титан-алюминий» значительно зависит от прочности связи слоев, наличия разнотвердых прослоек, но даже при неудовлетворительной связи между слоями, обеспечивается повышение живучести брони на 10 – 20% .

## 1.2. ПРИМЕНЕНИЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ БРОНЕЗАЩИТЫ

### *1.2.1. Титановые сплавы для создания материалов с повышенной динамической прочностью*

Титановые сплавы обладают более высокой прочностью по сравнению с используемыми для этих целей алюминиевыми сплавами (АМг5, В95, 1901 и другие), более низкой плотностью, чем классические стали (77, 44С, Ц85, СПС-43 и другие), а так же имеют меньшую хрупкость, чем керамические материалы на основе оксидов и карбидов ( $Al_2O_3$ , SiC, В4С) [20, 32-34]. Кроме того, титановые сплавы обладают более высокой коррозионной стойкостью, что дает возможность их применения в агрессивных средах. Эти факторы обуславливают большой интерес к возможности их использования как материала для бронирования. К настоящему времени разработано более сотни отечественных и зарубежных марок титановых сплавов [35-38]. Хорошо изучены технологии их получения [34, 35] и обработки, как традиционные (термическая, химико-термическая) [39-41], так и новые (термоводородная) [42-50]. Поэтому основной задачей является не создание новых сплавов, применяемых в данном направлении, а сравнительный анализ и выбор из разработанных, которые отвечают требованиям государственных стандартов для бронирования, с последующей разработкой технологии их обработки, обеспечивающей повышенную динамическую стойкость. Этому направлению посвящено большое количество исследований. Например, группой авторов [51] проведено сравнение по физико-механическим свойствам существующих марок титановых сплавов с традиционно используемыми в этой области материалами. В работах [52, 53] рассмотрены процессы формирования ударных волн при выходе пули из канала ствола оружия и проведена оценка влияния демпфирующей способности титановых сплавов на пулестойкость и стойкость к осколочному воздействию, а также способность сопротивляться критическим напряжениям при отколе в сравнении с другими материалами. Ряд работ посвящен разработке экономнолегированных титановых сплавов, типа VST2, для применения в конструкциях, предназначенных для защиты от динамических высокоскоростных воздействий [54, 55].

В работе [56] определена наиболее благоприятная кристаллографическая текстура и структура, позволяющие получить высокие баллистические свойства в полуфабрикатах из двухфазного экономнолегированного титанового сплава типа VST2. В работе [57] показано, что комплекс механических свойств в значительной степени определяется параметрами структуры, в частности, количественным соотношением фаз, морфологией и размером структурных составляющих, а требуемый тип и параметры структуры материала зависят от температурно-силовых условий его эксплуатации. Так авторы работы [58] на листах из экономнолегированного титанового сплава типа VST2 установили взаимосвязь между относительным сужением, толщиной пластин первичной  $\alpha$ -фазы и баллистическими характеристиками.

На рисунке 1.6 по данным работы [59] представлены зависимости баллистических свойств титановых сплавов разных классов от содержания в них  $\beta$ -стабилизаторов. Данные зависимости показывают, что с увеличением количества  $\beta$ -стабилизаторов живучесть сплавов в броневом изделии уменьшается и в тоже время повышается предел кондиционного поражения ( $V_{ПКП}$  – значение скорости поражающего элемента, ниже которой обеспечивается надежное, практически 100%, непробитие защиты) (рис. 1.16. б). Таким образом, если требуется броня многократного использования, то она будет обеспечивать невысокий класс защиты (2 – 3), а если необходимо обеспечить защиту более высокого класса (4 – 6), то скорее всего броня будет «одноразового» применения. Поэтому для применения в качестве противопульной брони наиболее целесообразно использовать высокопрочные комплекснолегированные ( $\alpha+\beta$ )- и  $\beta$ - (псевдо- $\beta$ -) титановые сплавы, обладающие удовлетворительной и недостаточной живучестью (рис. 1.16 в). Следует отметить, что при выборе сплавов внутри класса они должны обеспечивать уровень защиты не ниже 5-ого класса; быть технологичными для холодной или теплой деформации, обладать хорошей свариваемостью с уровнем свойств сварного шва соизмеримыми со свойствами основного металла, а также учитываться возможное использование в изделиях аналогичного назначения (табл. 1.7).

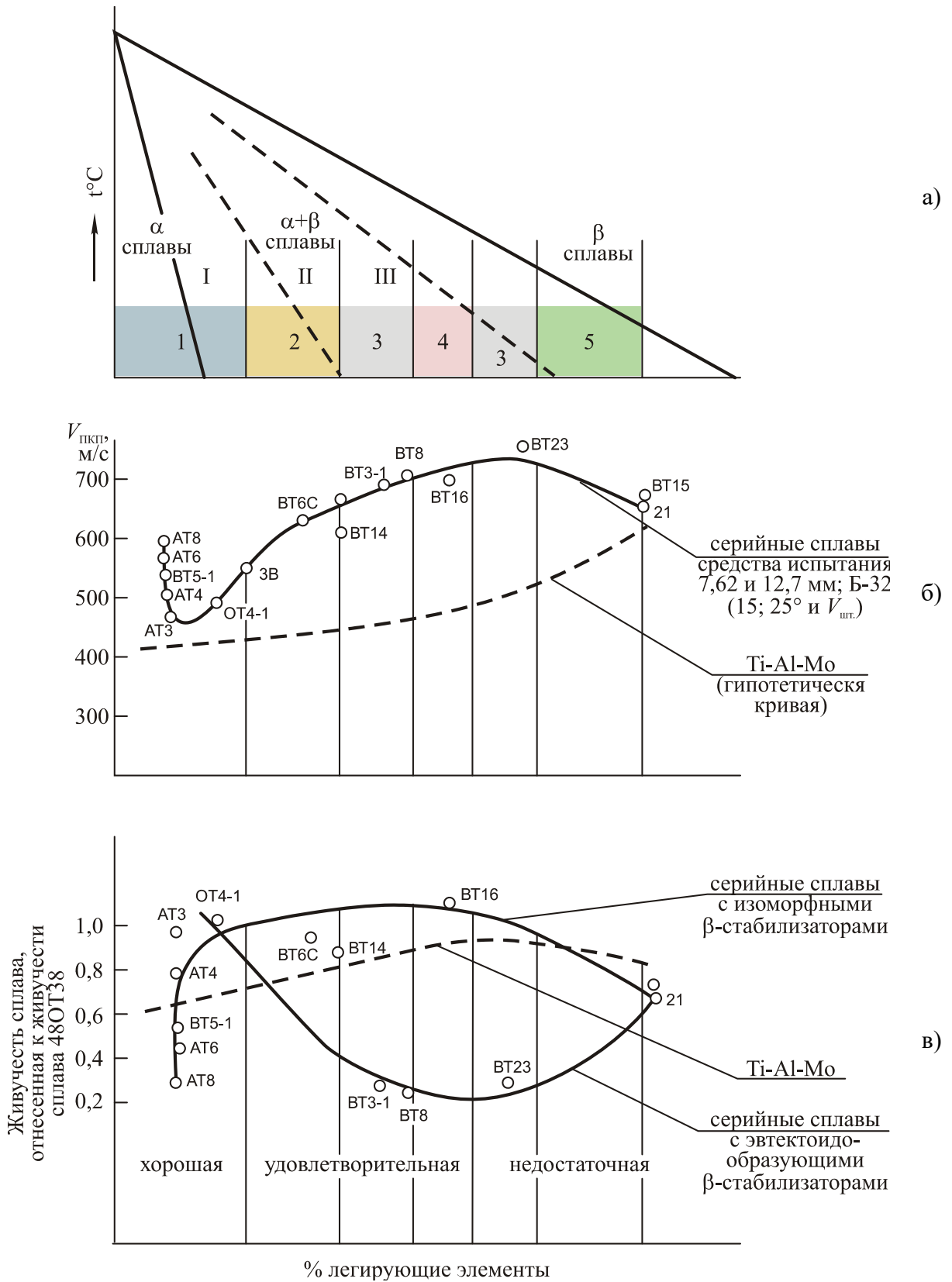


Рисунок 1.6 – Влияние β-стабилизаторов на класс сплавов (а) противоположную стойкость (а) и живучесть (б) титановых сплавов [59]:

- I – сплавы с низкой противоположной стойкостью ( $\sigma_B \geq 650$  МПа);
- II – сплавы со средним уровнем противоположной стойкости ( $\sigma_B \geq 900$  МПа);
- III – сплавы с высокой противоположной стойкостью ( $\sigma_B \geq 1100$  МПа);
- 1 – α- сплавы; 2, 3, 4 – (α+β)- сплавы; 5 – β-сплавы



Таблица 1.7 –Отечественные и зарубежные титановые сплавы перспективные для противопульной брони [55, 59-61]

Сплав	Класс	[Mo] <sub>экв</sub> %	Хим. состав	Физические свойства		Механические свойства после упрочняющей термической обработки (плиты 10 мм)				Пластическая деформация	Свариваемость
				t <sub>сп</sub> <sup>сп</sup> , °C	ρ, гр/см <sup>3</sup>	σ <sub>в</sub> , МПа	δ, %	ψ, %	КСУ, МДж/м <sup>2</sup>		
BT6	(α+β)	3,2	6Al – 4V	990	4,43	880 – 1080	10	25	0,25	горячая	все виды
VST2	α (α+β) псевдо-β	3,2 – 16,5	По химическому составу сплав может быть близок к промышленным сплавам BT6, BT23, BT22	780 – 1000	4,4 – 4,6	1060 – 1160	15 – 19	32 – 48	0,52 - 0,57	горячая и холодная	хорошая
BT16	(α+β)	8,2	3Al-4,5V-5Mo	860	4,68	1150	15	50	0,30	холодная и горячая	хорошая
BT23	(α+β)	8,1	5Al-4,5V-2Mo-1Cr-1Fe	910	4,57	1100	8	35	0,40	горячая	хорошая
BT22	(α+β)	12,2	5Al-5V-5Mo-1Cr-1Fe	870	4,60	1300	10	25	0,25	горячая	удовлетв
Ti5553	(α+β)	16,1	5Al-5V-5Mo-3Cr-1Fe	860	4,65	130	10	17	0,25	горячая	удовлетв
BT22И	(α+β)	12,2	3Al- 5V-5Mo-1Cr-1Fe	870	4,60	1200	10	20	0,30	горячая и холодная	удовлетв
Ti-10-2-3	псевдо-β	12,1	3Al-10V-2Fe	800	4,65	1350	8	25	0,30	холодная и горячая	хорошая
BT35	псевдо-β	16,7	15V-3Cr-3Al-3Sn-1Zr-1Mo	730	4,88	1200	6	25	0,30	холодная и горячая	хорошая
Ti-15-3	псевдо-β	15,7	15V-3Cr-3Al-3Sn	760	4,76	1250	8	35	0,30	холодная и горячая	хорошая
ТС6	β-сплав	19,8	3Al-5Mo-11Cr-6V	705	4,75	1100	8	25	0,25	холодная и горячая	удовлетв

Применение титана для средств индивидуальной защиты имеет длительную историю. Еще в 1971 г. ОАО «НИИ стали» был разработан в интересах МВД бронезилет, ЖЗТ71М, защищающий от pistolетных и оружейных пуль из упрочненного титанового сплава ОТ4-0 по специальной технологии [4, 12, 62]. В 1980 г. из сплава ВТ14 был разработан противоосколочный бронезилет 6Б2 для защиты от автоматов АКМ, АК-74 на дистанциях 0 – 25 м [4, 12, 62]. Известно применение титанового сплава ВТ6 в противопульном шлеме К6-3 по 2 классу защиты и сплава ВТ23 в бронезилетах «Визит-М» и 6Б5 по 2 классу защит [4, 12, 62]. Требования защиты от пуль с большей энергией взаимодействия привели к разработки ОАО «НИИ Стали» совместно с ФТИ АН Беларуси гетерогенной титановой брони, на основе сплавов ВТ23, ВТ22 и VST2, с лицевым высокотвердым слоем и вязким тыльным, что предотвращает хрупкое разрушение. Указанный материал позволили создать модификации бронезилетов 6БЗТ, 6БЗТ-01 обеспечивающих защиту 4 класса ГОСТ РФ [8, 9].

Сплавы ( $\alpha+\beta$ )- класса (ВТ6, ВТ14, ВТ16, ВТ3–1, ВТ23) составляют наиболее многочисленную группу сплавов с разнообразным сочетанием физико-механических и технологических свойств. Основным легирующим элементом является алюминий в количестве 3 – 7%. Так же в них введены в разном количестве  $\beta$ -стабилизаторы (Mo, V, Cr, Fe) и нейтральные упрочнители (Sn, Zr). Основными достоинствами сплавов ( $\alpha+\beta$ )- класса по сравнению с  $\alpha$ - сплавами является повышенная прочность (1050 – 1400 МПа) в сочетании с удовлетворительной пластичностью (7 – 10%); высокая технологическая пластичность и малая склонность к водородной хрупкости, обеспечиваемые значительным количеством  $\beta$ - фазы [35, 38, 61-69].

Структура ( $\alpha+\beta$ )-сплавов очень разнообразна. Она определяется соотношением фаз, температурной областью горячей деформации и условиями охлаждения. В отличие от  $\alpha$ - и псевдо- $\alpha$ -сплавов, ( $\alpha+\beta$ )-сплавы существенно упрочняются в результате закалки и старения. Этот эффект усиливается с увеличением содержания  $\beta$ -стабилизаторов и достигает максимума при  $[Mo]_{\text{эКВ}} = 10$  – 14%. К сожалению, большую прочность ( $\alpha+\beta$ )-сплавов не удастся реализовать в

полной мере, так как сплавы, обработанные на максимальную прочность, становятся хрупкими и обладают пониженной вязкостью разрушения.

Сплав ВТ6 относится к двухфазным ( $\alpha+\beta$ )- сплавам (табл. 1.7). Это среднепрочный свариваемый, термически упрочняемый сплав мартенситного класса ( $Mo_{э\text{кв}} = 2,95\%$ ). Плиты в отожженном состоянии обладают хорошей прочностью в сочетании с высокой пластичностью и ударной вязкостью:  $\sigma_b = 900 - 1080$  МПа,  $\delta \geq 10\%$ ,  $\psi \geq 30\%$ ,  $KCU \geq 0,40$  МДж/м<sup>2</sup>; а проведение упрочняющей термической обработки позволяет повысить прочность с сохранением высокой пластичности и хорошей ударной вязкости:  $\sigma_b = 1050 - 1150$  МПа,  $\delta \geq 7\%$ ,  $\psi \geq 20\%$ ,  $KCU \geq 0,30$  МДж/м<sup>2</sup> [35, 38, 61-70]. Сплав ВТ6 самый универсальный по применению титановый сплав, из которого получают все виды полуфабрикатов (прутки, трубы, профили, поковки, штамповки, плиты, листы). Он сваривается всеми видами сварки, в том числе и диффузионной. Сплав хорошо деформируется в горячем состоянии. Сплав ВТ6 применяют в отожженном и термически упрочненном состоянии. В отожженном состоянии содержит до 15%  $\beta$ -фазы.

Сплав ВТ23 так же относится к двухфазным ( $\alpha+\beta$ )-сплавам. Это среднелегированный высокопрочный ( $\alpha+\beta$ )-сплав мартенситного класса ( $Mo_{э\text{кв}} = 8,36\%$ ) (табл. 1.8). Из сплава ВТ23 изготавливают все виды полуфабрикатов с гарантированно высоким уровнем механических свойств: фольгу и ленту, плиты ковано-катаные, штамповки, поковки, прутки катаные, профили. Сплав ВТ23 отличается высокой технологической пластичностью, что позволяет при изготовлении из него деталей применять вытяжку, отбортовку и другие операции обработки давлением. Он хорошо сваривается, прочность сварных соединений из сплава ВТ23 выше, чем у сплавов ВТ14 и ВТ16. Сварные соединения при высокой прочности сохраняют удовлетворительную пластичность. Механические свойства плит из сплава ВТ23 в отожженном состоянии:  $\sigma_b = 1100 - 1150$  МПа,  $\delta \geq 10\%$ ,  $\psi \geq 25\%$ ,  $KCU \geq 0,35$  МДж/м<sup>2</sup>; и после упрочняющей термической обработки, состоящей из закалки и старения  $\sigma_b = 1180 - 1290$  МПа,  $\delta = 8\%$ ,  $\psi = 20\%$ ,  $KCU \geq 0,25$  МДж/м<sup>2</sup> [61, 67-70].

Сплав VST2 разработан ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» как экономнолегированный титановый сплав системы Ti-Al-V-Fe-Mo-Cr. В

зависимости от содержания легирующих элементов может относиться к  $\alpha$ -, псевдо- $\alpha$  и  $(\alpha+\beta)$ - классу. Применяется для изготовления листовых полуфабрикатов, изделий конструкционного назначения и конструкционной брони и может быть использовано в оборонных и гражданских отраслях промышленности.

Так как одно из основных применение данного сплава – это конструкционная броня, прототипом сплава является промышленный российский сплав ВТ22 и его зарубежный аналог Ti5553 переходного  $(\alpha+\beta)$ - класса. В качестве шихтовых материалов используют титановую губку марки ТТ-ТВ и вторичное сырье сплавов VST5553 и Ti-10V-2Fe-3Al. Содержание легирующих элементов в сплаве определяется от расчетных величин прочностных эквивалентов по алюминию ( $[Al]_{\text{экв}}^{\text{пр}}$ ) и молибдену ( $[Mo]_{\text{экв}}^{\text{пр}}$ ), которые для конструкционной брони должны находиться в интервалах:  $[Mo]_{\text{экв}}^{\text{пр}} = 5,7 - 11\%$  ( $K_{\beta} = 0,52 - 1,0$ );  $[Al]_{\text{экв}}^{\text{пр}} = 6,1 - 12,1\%$ . Такой сплав обладает следующими механическими свойствами:  $\sigma_{\text{в}} = 1070 - 1150$  МПа,  $\delta = 15,5\%$ ,  $\psi = 45\%$ ,  $KCU \geq 0,55$  МДж/м<sup>2</sup> [60].

### ***1.2.2. Взаимосвязь структуры и механических свойств титановых сплавов разных классов***

Высокопрочные промышленные  $(\alpha+\beta)$ -титановые сплавы являются в определенной мере универсальным материалом, поскольку в них существует широкая возможность управления комплексом их механических свойств методами термической и особенно термомеханической обработки.

В соответствии с механизмом  $\alpha \leftrightarrow \beta$  превращения [71, 72] в полуфабрикатах из  $(\alpha+\beta)$ - титановых сплавов в зависимости от способа их получения и обработки может формироваться три основных типа микроструктуры (рис. 1.7).

Глобулярная  $(\alpha+\beta)$ - структура – характеризуется сфероидальной формой частиц  $\alpha$ -фазы (рис. 1.7 а). Для титановых сплавов характерен большой объемный эффект  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, который увеличивается с понижением температуры и увеличением степени легирования  $\beta$ - фазы. Это исключает возможность образования глобулярной  $\alpha$ - фазы при  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении в титановых сплавах, тем более, что зародыши, образовавшиеся по мартенситному механизму, имеют форму тонкой пластины [72] Глобулярная форма частиц  $\alpha$ -фазы обычно

формируется в процессе  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения при непрерывном нагреве или изотермической выдержке. Процесс происходит быстрее в  $\alpha$ - фазе с повышенной плотностью дефектов кристаллического строения, внесенных предварительной холодной или теплой пластической деформацией.

Пластинчатая ( $\alpha+\beta$ )- структура характеризуется толщиной и длиной пластин. Очень часто пластины бывают собраны в  $\alpha$ - колонии (рис. 1.7 б). Пластинчатая структура формируется в процессе  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения при изотермической выдержке или непрерывном охлаждении. Такая морфология  $\alpha$ - фазы обусловлена механизмом  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения, которое на стадии зарождения всегда происходит сдвиговым путем [72] и из-за высокого объемного несоответствия кристаллических решеток  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз пластинчатая форма  $\alpha$ - фазы сохраняется и при формировании равновесной ( $\alpha+\beta$ )- структуры.

Бимодальная ( $\alpha+\beta$ )- структура представляет собой смесь двух морфологий структурных составляющих одной и той же  $\alpha$ - фазы (рис. 1.7 в). Этот тип структуры очень часто встречается в полуфабрикатах и изделиях из ( $\alpha+\beta$ )- титановых сплавов, так как формируется при термомеханической и термической обработке как на стадии металлургического, так и машиностроительного производства. В зависимости от размера и соотношения доли глобулярной и пластинчатой составляющих микроструктуры механические свойства могут меняться в широких пределах.

В таблице 1.8 приведена общая характеристика механических и эксплуатационных свойств титановых сплавов с различным типом микроструктуры в результате обобщения данных, приведенных в работах [61, 79, 73].

В таблицах 1.11 и 1.12 обобщены результаты многочисленных работ [46, 57, 66-68, 72, 73] о связи между структурой, сформировавшейся при различных видах обработки и механическими свойствами для сплавов ВТ6 и ВТ23, соответственно.

Таким образом, проведенные результаты, на примере сплавов ВТ6 и ВТ23 видно, что для двухфазных ( $\alpha+\beta$ )- титановых сплавов существует возможность получения разнообразных типов структур за счет термической и термомеханической обработок, что позволяет в широких пределах изменять их механические свойства.

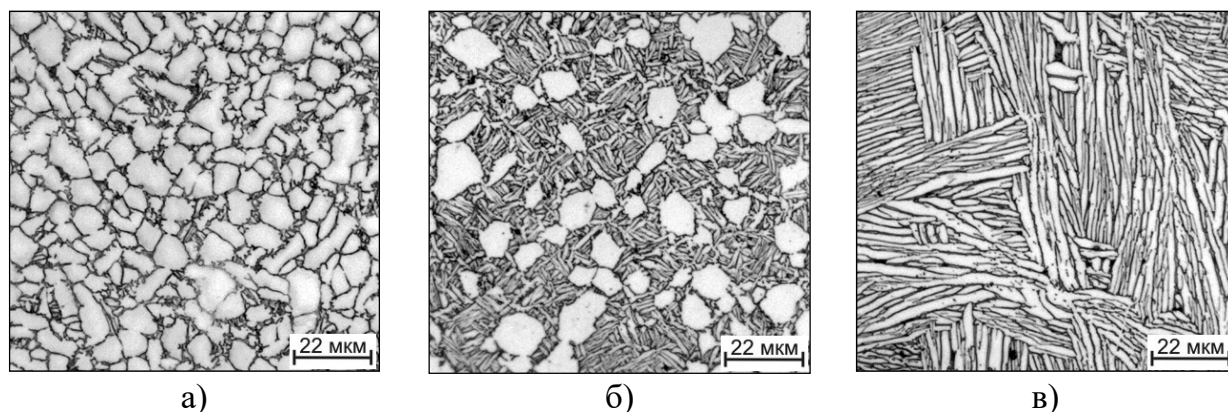
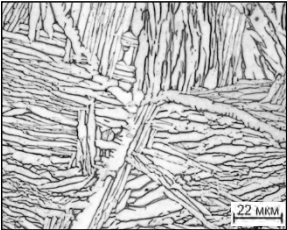
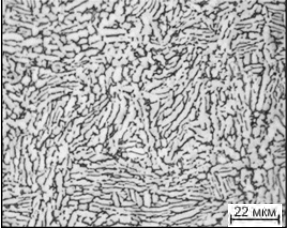
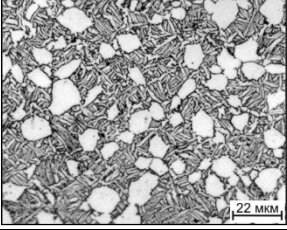
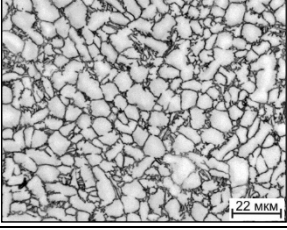
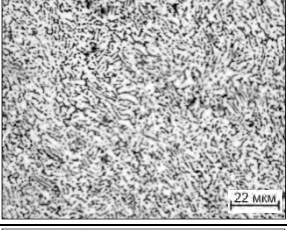
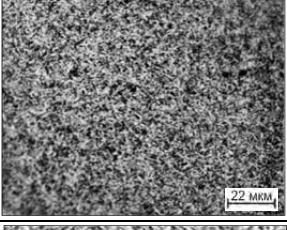
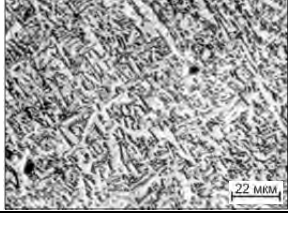


Рисунок 1.7 – Три основных типа микроструктуры полуфабрикатов из (α+β)-титановых сплавов: глобулярная (а), бимодальная (б) и пластинчатая (в)

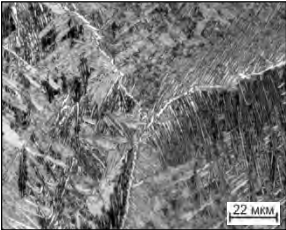
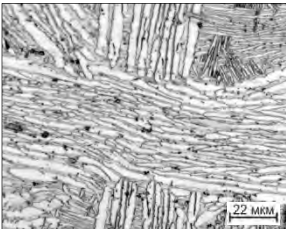
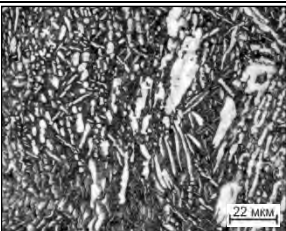
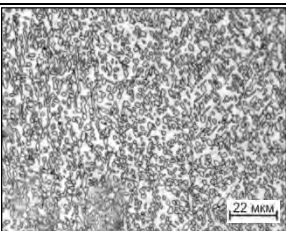
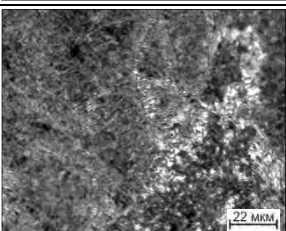
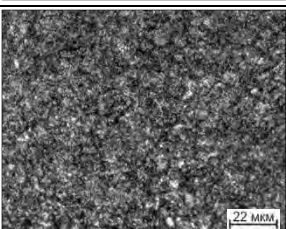
Таблица 1.8. – Общая характеристика механических свойств (α+β)-титановых сплавов с различной микроструктурой [63, 70, 77]

Тип микроструктуры	Повышение свойств	Понижение свойств
Глобулярная	<ul style="list-style-type: none"> <li>• прочность,</li> <li>• пластичность,</li> <li>• сопротивление зарождению усталостной трещины,</li> <li>• предел выносливости;</li> <li>• сопротивление малоцикловой усталости.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• вязкость разрушения,</li> <li>• сопротивление росту усталостных трещин,</li> <li>• ударная вязкость.</li> </ul>
Пластинчатая	<ul style="list-style-type: none"> <li>• вязкость разрушения,</li> <li>• сопротивление росту усталостной трещины,</li> <li>• ударная вязкость;</li> <li>• сопротивление ползучести,</li> <li>• длительная прочность.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• пластичность,</li> <li>• прочность,</li> <li>• сопротивление зарождению усталостной трещины,</li> <li>• сопротивление усталости.</li> </ul>
Бимодальная	<p>Регулируя параметры бимодальной структуры, в частности долю первичной α-фазы в β-превращенной пластинчатой матрице, можно получить широкий комплекс свойств от уровня, характерного для глобулярной структуры, до уровня, свойственной пластинчатой структуре.</p>	

Таблице 1.9 – Взаимосвязь структуры и механических свойств сплава ВТ6

№	Микроструктура	Тип структуры (обработка)	Механические свойства			
			$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	KCU, МДж/м <sup>2</sup>
1		Крупнозернистая пластинчатая ( $\beta$ -отжиг)	970	800	11	0,65
2		Пластинчатая ( $\alpha+\beta$ )-деформация +отжиг 800°C, 2 ч., воздух	1020	980	11	0,75
3		Смешанная (900°C, вода +500°C, 2ч)	1180	1080	9	0,40
4		Глобулярная (рекристаллизационный отжиг 950°C, 5 ч.)	1000	960	14	0,48
5		Мелкодисперсная ( $\alpha+\beta$ )-деформация + отжиг 750°C, 1 ч.)	1100	-	8	0,45
6		Мелкодисперсная (ТВО с низкотемпературным вакуумным отжигом)	1300	1270	2,5	0,30
7		Мелкодисперсная (ТВО со ступенчатым вакуумным отжигом)	1020	950	12,0	0,28

Таблице 1.10 - Взаимосвязь структуры и механических свойств сплава ВТ23

№	Микроструктура	Тип структуры (обработка)	Механические свойства			
			$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	КСУ, МДж/м <sup>2</sup>
1		Крупнозернистая пластинчатая ( $\beta$ -отжиг)	1125	1060	10	0,63
2		Пластинчатая ( $\alpha+\beta$ )-деформация +отжиг 800°C, 3 ч., воздух	990	915	15	0,60
3		Смешанная (820°C, вода +600°C, 2ч)	1080	1040	12	0,75
4		Глобулярная (рекристаллизационный отжиг 850, 3 ч.)	1090	1015	13	0,53
		Мелкодисперсная ( $\alpha+\beta$ )-деформация + отжиг 750°C, 1 ч.)	1200	1150	13	1,25
6		Мелкодисперсная (ТВО с низкотемпературным вакуумным отжигом)	1180	1100	2	0,32



### 1.3. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ СОЗДАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

В случае формирования покрытия свойства поверхностного слоя материала существенно отличаются от свойств исходной поверхности. В подавляющем большинстве изменяется химический и фазовый состав вновь созданной поверхности. Благодаря этому получают изделия с требуемыми эксплуатационными характеристиками. Например, высокой коррозионной стойкостью, жаростойкостью, износостойкостью и многими другими показателями. Изменение физико-химических свойств исходных поверхностей изделий может быть осуществлено созданием внутренних, внешних и комбинированных покрытий [74].

Внутренние покрытия относят к процессам модифицирования исходных поверхностей изделий, сформированных в основном за счет основного материала. При нанесении внутренних покрытий размеры изделий сохраняются неизменными.

Внешние покрытия создаются за счет нанесения на изделие дополнительного материала. Размеры изделия увеличиваются на толщину покрытия и возрастает масса изделия. Существует четкая граница раздела «покрытие – основной металл». На практике встречаются комбинированные покрытия, которые одновременно сочетают особенности внутренних и внешних покрытий.

Не зависимо от вида покрытий их классифицируют по разным признакам, например, виду энергии; типу источника теплоты; распыленному материалу; характеру защиты процесса получения покрытия; степени механизации и автоматизации; периодичности процесса. Однако, одной из наиболее значимой классификацией является классификация покрытия по их назначению: защитные покрытия, конструкционные покрытия и пленки, технологические покрытия, декоративные и защитно-декоративные покрытия, восстановительные покрытия, оптические покрытия.

### **1.3.1. Основы создания оксидных покрытий при термической обработке в воздушной атмосфере**

При взаимодействии титана с атмосферой воздуха на его поверхности образуется оксид или окисная пленка системы  $TiO_2$ ,  $TiO$ ,  $Ti_3O$  и  $Ti_2O_3$ . Оксид  $Ti_2O$  существует в трех модификациях: анатаз, брукит и рутил [75, 76].

Процесс окисления титана чрезвычайно сложен и в общем виде состоит из двух стадий. На стадии 1 идет образование на поверхности образца оксидной пленки за счет протекания химической реакции взаимодействия металла с кислородом. Такая пленка препятствует контакту образца с кислородом. Процесс протекает достаточно интенсивно при относительно низких температурах. Стадия 2 заключается в диффузии кислорода в глубь поверхности через многофазный окисленный слой и протекание внутреннего окисления. Кинетика процесса во многом определяется физико-химическими свойствами оксидной пленки [75, 77].

Скорость и механизм окисления в значительной степени зависит от чистоты исходного титана и его предистории. Большинство авторов [75, 78, 79] считают, что при температурах ниже  $1000^{\circ}C$  при окислении на воздухе рост окалина происходит на границе раздела металл-окалина за счет диффузии кислорода через окалину. Однако, как показано в работе [75] в этом интервале температур происходит также диффузия ионов титана, о чем свидетельствует наличие текстуры во внешнем слое окалина. При температуре выше  $1000^{\circ}C$  диффузия ионов титана начинает играть все более заметную роль, а при  $1000 - 1200^{\circ}C$  она становится определяющей стадией окисления.

Состав среды сильно влияет на скорость окисления и распределения кислорода между окалиной и металлом. В работе [75] проводилось изучение окисления титана на воздухе и в кислороде. Было обнаружено, что в кислороде до  $1100^{\circ}C$  окисление идет с большей скоростью, чем на воздухе, а при температуре выше  $1100^{\circ}C$  картина меняется и окисление на воздухе становится более интенсивным, причем фазовый состав окалина остается одинаковым (рутил).

По мнению автора, это объясняется влиянием азота воздуха, который при температурах выше температуры 800°C вступает во взаимодействие с окалиной, замещая кислород в решетке рутила в соотношении 2:3, что создает в ней дополнительные «дырки» [75].

При низких температурах окисление протекает очень медленно, но с повышением температуры скорость окисления резко возрастает. Особенно интенсивно технический титан взаимодействует с кислородом при температурах выше 700°C. В процессе окисления на поверхности металла образуется окисная пленка, состоящая, по существу, из рутила, а под ней твердый раствор кислорода в титане, концентрация кислорода в котором уменьшается по мере удаления от поверхности в глубь металла.

О толщине окисной пленки на поверхности титана и его сплавов можно приблизительно судить по ее цвету. В таблице 1.11 приведены цвета «побежалости» титана после окисления на воздухе в течение 1 ч при разных температурах и приближенная толщина окисной пленки, соответствующая тому или иному цвету.

Таблица 1.11 – Окраска образцов титана и толщина оксидной пленки в зависимости от температуры окисления в течении 1 часа [76, 77]

Температура окисления, °С	Цвет окисной пленки	Толщина окисной пленки, мкм
360	светло-желтый	34,4
400	желто-коричневый	43,4
450	коричнево-фиолетовы	45,6
500	фиолетово-синий	51,0
550	голубой	53,5
600	желто-красный	84,2
650	грязно-фиолетовы	265,0
700	серый блестящий	–
750	серый матовый	–
800	светло-серый	–
850	бежевый	–

### 1.3.2. Основы создания оксидных покрытий с помощью анодирования и микродугового оксидирования

В общем виде, процессы, происходящие при анодной поляризации титана, при варьировании плотности тока и напряжения приведены на рисунке 1.8. Так при низких напряжениях и высоких плотностях тока наблюдается травление по кристаллографическим граням, при повышении напряжения и уменьшении плотности тока протекает процесс электрохимической полировки, дальнейшее увеличение напряжения приводит к формированию на поверхности пористого слоя. При высоких напряжениях и низких плотностях тока на поверхности титана происходит образование оксидных пленок барьерного типа [80, 81]. Следует отметить, что в данном виде график является не вполне корректным, т.к. при одном и том же напряжении, но при различных силах тока, возможна реализация таких процессов, как образование барьерного слоя, образование пористого слоя или электрохимическая полировка поверхности титана. Поэтому, необходимо учитывать, что для каждого из случаев процесс происходит при разных рН электролита. При этом в ряду «барьерный слой» – «пористый слой» – «электрохимическая полировка» рН электролита уменьшается [80, 81].

Формирование анодно-оксидного покрытия из не растворимых электролитов, например, в растворах бората натрия, поры не прорастают из-за отсутствия комплексообразователя или кислоты, которая бы взаимодействовала с оксидом под действием электрического поля, растворяя его. Таким образом, процесс анодирования заключается в утолщении барьерного слоя до момента, пока приложенное поле способно осуществлять транспорт ионов через барьерный слой.

Толщина и пористость покрытия зависит от приложенного напряжения и плотности тока, цвет и качество – от напряжения и состава сплава, а суммарная толщина анодного оксида – от природы используемого электролита и времени анодирования [81]. Увеличение скорости анодирования приводит к увеличению пористости покрытия, а уменьшение скорости – к его медленному нарастанию. В таблице 1.12 приведен цвет оксидной пленки, формирующийся при анодировании титановых сплавов в зависимости от напряжения и химического состава сплавов.

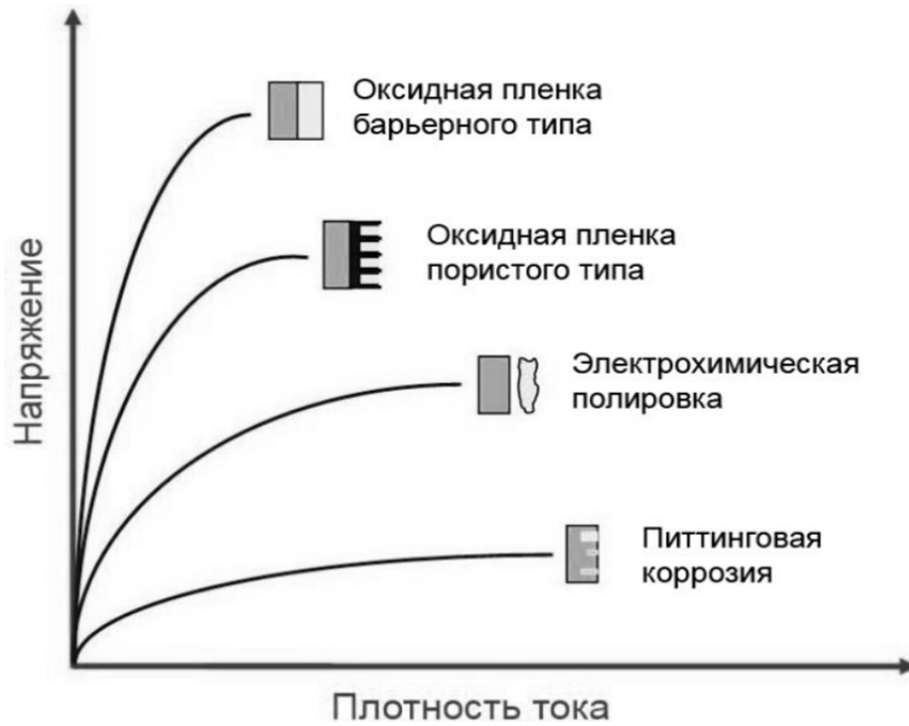


Рисунок 1.8 – Процессы, протекающие в ходе анодного окисления титана в зависимости от условий электрохимической обработки [81]

Таблица 1.12 – Цвет оксидной пленки на титановых сплавах при анадировании

Напряжение, В	BT20, BT6	BT14, BT15, BT16, BT3-1, BT23, 4201	BT1-0, BT5-1	OT4, OT4-1
8	–	–	–	–
10	светло-коричневый	–	–	–
12	коричневый	светло-коричневый	–	светло-коричневый
15	темно-коричневый	светло-коричневый	светло-коричневый	светло-коричневый
20	лиловый	коричневый	светло-коричневый	коричневый
25	темно-синий	темно-коричневый	коричневый	темно-коричневый
30	голубой	лиловый	коричневый	лиловый
35	светло-голубой	темно-синий	лиловый	синий
40	светло-салатовый	синий	синий	голубой
45	салатовый	голубой	голубой	светло-голубой
50	бирюзовый	светло-голубой	светло-салатовый	светло-салатовый
55	ярко-зеленый	светло-салатовый	бирюзовый	салатовый
60	желто-зеленый	бирюзовый	ярко-зеленый	бирюзовый
65	светло-желтый	ярко-зеленый	желто-зеленый	ярко-зеленый
70	желтый	желто-зеленый	желтый	–
75	золотистый	желтый	золотистый	–
80	розовый	золотистый	розовый	–
85	светло-малиновый	розовый	светло-малиновый	–
90	малиново-фиолетовый	светло-малиновый	пурпурный	–
95	малиново-фиолетовый	пурпурный	–	–
100	пурпурный	–	–	–

Достоинствами анодных покрытий являются их простота, доступность и невысокая стоимость; возможности механизации и автоматизации процесса. Недостатки анодирования – это низкое качество покрытий (много пор) и необходимость поддержания постоянных концентрационных параметров раствора.

#### Микродуговое оксидирование (МДО).

Сущность МДО заключается в том, что под действием высокого напряжения, прикладываемого между находящейся в электролите деталью и электродом, на поверхности детали возникают мигрирующие точечные микродуговые разряды, под термическим, плазмохимическим и гидродинамическим воздействием которых поверхностный слой детали перерабатывается в керамическое покрытие, прочно сцепленное с основой [82].

Процесс МДО состоит из нескольких последовательно протекающих стадий. Переход от одной стадии процесса к другой обусловлен изменениями структуры оксидного слоя. На первой стадии, соответствующей протеканию анодного процесса, происходит формирование диэлектрической пленки в безыскровом режиме и скорость роста анодного напряжения является большой. Механизм процесса на этой стадии аналогичен традиционному анодированию металлов в водных растворах электролитов и соответствует электрохимическим законам М. Фарадея. В частности на поверхности анода происходит выделение газообразного кислорода и окисление металла, а на катоде – водорода и восстановление катионов [82]. После стадии 1 процесс переходит в стадию 2 искрового режима, с небольшими короткоживущими микроразрядами, в которой на поверхности происходит равномерное свечение мелких перемещающихся искр и уменьшается относительный вклад процессов доискрового анодирования в формирование покрытий. После 1 и 2 стадий на хронограмме напряжения возникают достаточно широкие области микродугового 3 и дугового 4 разрядов. Микродуговые и дуговые разряды разогревают прилегающие к каналу пробоя участки оксидного слоя до 1000 – 2000°C, хотя температура металла непосредственно под покрытием не превышает 600°C [82].

Рост покрытия происходит вследствие протекания следующих процессов: взаимодействие расплавленного вещества пленки в каналах разряда с компонентами электролита, последующее наплавление и встраивание дегидратированных анионов; плазмохимический синтез, термические или термоэлектрохимические превращения компонентов плазмы в каналах разряда; электрохимическое анодирование и электрофорез.

Режимы оксидирования оказывают основное влияние на пористость и твердость покрытий. Наиболее часто при проведении процесса МДО используют импульсный анодный и анодно-катодный режимы формирования покрытий. При осуществлении микродугового оксидирования способ формирования разряда может быть мягкий, мягко-жесткий и жесткий [82, 83]. Жесткость разряда, выражаемая через значения величины токов, времени чисто электрохимического и микродугового воздействия на металлический субстрат, влияет на такие конечные характеристики МДО-покрытий как пористость, твердость, пробойное напряжение. Мягкий режим – это естественное начало пробоя уже сформировавшегося покрытия, когда напряженность электрического поля на границе раздела металлический субстрат-оксид-электролит плавно достигает критического значения, при котором начинается пробой. При жестком режиме начальная разность потенциалов, заведомо больше критического, что обеспечивает принудительное начало пробоя. Следовательно, мягкий режим формирования обеспечивает естественное как начало, так и окончание разряда; мягко-жесткий – естественное начало и принудительное окончание; жестко-мягкий – принудительное начало и естественное окончание, жесткий – принудительное как начало, так и окончание разряда.

Для титановых сплавов, как считают авторы [84], оптимальным является силикатно-щелочной электролит и анодно-катодный режим оксидирования с параметрами: плотность анодного тока  $j_a=5,0 - 25,0 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$  и соотношение катодной и анодной плотности токов  $j_k/j_a = 0,8 - 1,1$ . Внутри данного диапазона пористость и твердость получаемых покрытий практически не меняются, но происходит изменение скорости процесса оксидирования и толщины покрытия.

Чем больше анодная плотность тока и меньше  $j_k / j_a$ , тем больше скорость процесса МДО. Вследствие этого конкретные значения данных параметров выбирают в зависимости от требуемых характеристик покрытия и экономических соображений.

Состав электролита наряду с материалом подложки и режимом обработки является определяющим фактором процесса МДО. Электролиты для МДО можно условно поделить на две группы [82-84]:

По показателю кислотности раствора pH:

- кислые с  $pH < 7$  ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  и т.д.);
- щелочные  $pH > 7$  (KOH, NaOH, растворы солей  $Na_2SiO_3$ ,  $NaAlO_2$  и т.д.)

По количеству компонентов.

- однокомпонентные (силикатные - на базе силикатов щелочных металлов или растворов  $mSiO_2 \cdot nNa_2O$ );
- двухкомпонентные, например, силикатно-щелочные, т.е. силикатные с добавкой щелочей (KOH +  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ );
- трехкомпонентные (растворимый алюминат натрия, гексаметафосфат натрия и щелочь);
- многокомпонентные (ортофосфаты, гидрокарбонаты, силикаты и щелочь);

### **1.3.3. Основы создания нитридных покрытий с помощью вакуумной ионно-плазменной обработки**

Вакуумное ионно-плазменное нанесение покрытий.

В основе всех методов вакуумного ионно-плазменного напыления лежит принцип создания потоков частиц высоких энергий. При нанесении покрытия основной вклад дают ионы и возбужденные атомы и молекулы, энергия которых в десятки и сотни раз превосходит энергию тепловых колебаний атомов и молекул. Кроме того, поток, в общем случае, содержит паровую, капельную фазы и твердые микрочастицы вещества с размерами от единиц нанометров до сотен микрометров. Основная энергия, вкладываемая в разряд, содержится в возбужденной и ионизованной компонентах. Процесс взаимодействия такого сложного по составу и энергетическому спектру потока вещества с твердой поверхностью сводится к



протеканию взаимосвязанных конструирующих физических явлений: конденсации, распыления, внедрения.

Из вакуумных ионно-плазменных методов нанесения покрытий основное развитие получили метод магнетронно-ионного распыления (МИР), метод электронно-лучевого распыления (ЭЛР) и метод конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ). Основные различия этих методов заключаются в способе испарения частиц металла из катода. В вакуумном ионно-плазменном методе испарение металла с катода осуществляют при помощи дугового разряда, в процессе эрозии материала катода происходит формирование покрытия. Основное достоинство данного метода заключается в более высокой производительности при меньших размерах, возможности использования стандартных источников питания плазменных испарителей (сварочные аппараты, низковольтные мощные тиристорные источники тока) и простоты. Однако в потоке плазмы содержится капельная и паровая компоненты [85, 86].

Для получения положительного эффекта от покрытия необходимо подобрать материалы пленкообразующих веществ и композиций их оптимального сочетания в покрытии и обеспечить технологию его нанесения, определяемых материалом и конфигурацией изделия и конкретными условиями их эксплуатации.

На установках типа «Булат» формирование покрытий происходит осаждением ионов, формируемых с помощью генератора плазмы на основе вакуумной дуги, выполненного в виде торцевого стационарного холловского плазменного ускорителя [85, 87].

Процессы формирования покрытий состоит из 3-х основных этапов:

- Этап 1 – промывка и обезжиривание моющими растворами с последующей химической или физической сушкой, а также обезжиривание в расплаве щелочей;
- Этап 2 – обработка поверхности высокоэнергетическим потоком металлической плазмы при потенциале смещения. Под воздействием высокоэнергетического потока металлической плазмы происходит не только активация, но и интенсивный нагрев поверхности основы.

- Этап 3 – формирование покрытия. Отличительная особенность этого процесса - уменьшение значения средней энергии ( $W_1$ ) частиц (ионов) в потоке за счет снижения потенциала смещения ( $U_c$ ).

Исследования [88] указывают на возможность получения заданных эксплуатационных свойств путем управления кинетическими параметрами процесса формирования покрытия.

Нитриды титана по структуре и физико-химическим свойствам являются типичными фазами внедрения. Металлам IV группы присуща способность к растворению больших количеств азота с образованием  $\alpha$ -твердого раствора, обладающего гексагональной решеткой; благодаря стабилизирующему действию азота  $\alpha$ -модификация устойчива вплоть до высоких температур. Стабилизирующее действие азота на  $\alpha$ -Ti настолько сильно, что при 1400°C, когда концентрация азота приближается к 25 ат.%,  $\alpha$ -Ti представляет из себя фазу с ГП решеткой, которую можно рассматривать как «псевдо-нитрид», образовавшийся непосредственно из первичного твердого раствора. При этом часть атомов азота занимают фиксированные позиции. В дальнейшем этот раствор постепенно переходит в  $Ti_2N$ , обладающий тетрагональной структурой антирутила. Высший нитрид титана TiN с избытком азота является твердым раствором азота в нитриде, построенным по принципу вычитания. TiN является одним из самых устойчивых нитридов при высоких температурах [85, 87].

В работе авторами [89] проведено сравнительное изучение влияния различных режимов вакуумного ионно-плазменного нанесения покрытий и модифицирования поверхностных слоев на глубину упрочненной зоны. Исходя из полученных данных установлено, что толщина TiN покрытия (PA-PVD TiN) составляет 2-3 мкм, толщина ионно азотированных и карбоазотированных слоев – 30-50 мкм, толщина слоев после ионной имплантации составляет 1-2 мкм.

## 1.4. ТЕРМОВОДОРОДНАЯ ОБРАБОТКА КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

### 1.4.1. Взаимодействие титана и его сплавов с водородом

Изучению взаимодействию титана с водородом посвящено много научных работ как в России, так и за рубежом [44, 72, 50, 90-95]. Водород является единственным элементом, который относительно легко и в больших количествах поглощается титаном и так же легко удаляется из твердого раствора при термической обработке в вакууме [44, 72]. Это позволяет использовать водород в качестве временного легирующего элемента на определенной стадии производства полуфабрикатов и изделий из титана и титановых сплавов.

Скорость диффузии водорода в титане на порядок выше скоростей диффузии других атомов внедрения (N, O) и на несколько порядков выше скоростей диффузии атомов замещения (Al, V, Mo). Кроме того, с ростом температуры коэффициент диффузии водорода в титане возрастает [44, 93]. Легирующие элементы замещения оказывают влияние не только на диффузионную подвижность водорода в титане, но и на состояние поверхностного слоя. Модифицируя его, они уменьшают скорость и объем поглощения, что сказывается на параметрах объемной диффузии, как стадии, протекающей после адсорбции. Так, алюминий сильно уменьшает коэффициент диффузии атомов водорода в  $\alpha$ -фазе, затрудняет зарождение гидридов и способствует образованию пересыщенных относительно водорода твердых растворов [44, 90, 93].

Объем поглощаемого водорода титаном и скорость его поглощения можно объединить в один термин «интенсивность поглощения», на который оказывают влияние следующие основные факторы [44, 93]:

- Состояние поверхности. Чем более развита поверхность, тем больше интенсивность поглощения;
- Наличие оксидной пленки на поверхности. Высокая склонность титана к самопассивации отрицательно сказывается на интенсивности поглощения. Сплошная оксидная пленка непроницаема для атомов водорода в отличие от пористой гидридной пленки. С увеличением температуры и длительности

нагрева в кислородосодержащей атмосфере толщина оксидной пленки увеличивается, что практически полностью тормозит взаимодействие, которое становится возможно лишь при температурах выше  $600^{\circ}\text{C}$ , когда оксидная пленка растворяется;

- Температура. С ростом температуры помимо увеличения диффузионной подвижности водорода происходит появление  $\beta$ -фазы, скорость диффузии водорода в которой значительно больше, чем в  $\alpha$ -фазе поэтому с увеличением объемной доли  $\beta$ -фазы интенсивность поглощения возрастает;
- Давление водорода. С повышением давления газообразного водорода скорость поглощения его титаном увеличивается;
- Время. С течением времени интенсивность поглощения водорода непостоянна. В процессе наводороживания по мере увеличения объемной доли  $\beta$ -фазы вследствие ее стабилизации водородом, поглощение водорода существенно интенсифицируется;
- Примеси. Кислород и азот, растворенные в титане, задерживают поглощения водорода. Однако в то же время они увеличивают растворимость водорода как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -фазе;
- Морфология структуры. Скорость взаимодействия титана с водородом возрастает с уменьшением размеров зерна. Кроме того, образцы с пластинчатой структурой значительно более интенсивно поглощают водород, чем образцы с равноосной структурой.

Практически каждая схема термоводородной обработки титановых сплавов должна завершаться вакуумным отжигом с целью снижения содержания водорода до безопасных концентраций, при которых развитие водородной хрупкости в них в процессе эксплуатации заведомо исключено. Лишь в некоторых случаях вакуумный отжиг необязателен, например, когда легирование титановых сплавов водородом придает им специфические свойства, в частности, высокий уровень демпфирования, повышенный эффект запоминания формы и т.д. [44, 93].

Высокотемпературный вакуумный отжиг в интервале температур  $750^{\circ} - 900^{\circ}\text{C}$  обычно применяют для удаления водорода до безопасных

концентраций. При этом не преследуется цель путем изменения параметров отжига повлиять на фазовые превращения, протекающие в сплаве при дегазации. Низкотемпературный вакуумный отжиг в интервале температур  $600^{\circ} - 700^{\circ}\text{C}$ , напротив, применяется для управления фазовым составом и структурой. Так, при низкотемпературном вакуумном отжиге реализуется возможность измельчения структуры, т.к. в процессе отжига вследствие низкой диффузионной подвижности основных легирующих элементов при  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении процессы зарождения новых частиц  $\alpha$ -фазы должны преобладать над процессами их роста [44, 93].

В основе термоводородной обработки (ТВО) лежат следующие эффекты, связанные с влиянием водорода на характер фазовых равновесий, механизм и кинетику фазовых превращений в сплавах на основе [44, 93]:

- Водород, являясь  $\beta$ - стабилизатором, интенсивно снижает температуру полиморфного превращения,
- Водород повышает стабильность  $\beta$ - фазы и снижает критические скорости охлаждения  $v_{к1}^{\circ}$  и  $v_{к2}$ , и характеристические температуры мартенситного превращения  $M_n$  и  $M_k$ ;
- Водород неравномерно распределяется между  $\alpha$ - и  $\beta$ - фазами и вызывает перераспределение между ними основных легирующих компонентов;
- При легировании водородом сплавов, не содержащих  $\beta$ - стабилизаторов или содержащих их в небольших количествах, реализуется эвтектоидное превращение, механизм которого включает элементы мартенситного зарождения;
- Большое различие между коэффициентами диффузии водорода и основных легирующих элементов позволяет реализовать в процессе дегазации при относительно невысоких температурах  $\beta \rightarrow \alpha_{\text{дег}}$ - превращение, в результате чего выделяется дисперсная  $\alpha$ - фаза, состав которой сильно отличается от состава первичной  $\alpha^I$ - фазы.

Основываясь на этих эффектах выделяют пять базовых схем термоводородной обработки титановых сплавов [44, 46, 72, 93, 96]. В каждой из этих схем заложен свой принцип, основанный на управлении механизмом одного

или нескольких фазовых превращений в титановых сплавах, легированных водородом. При этом легирование водородом равнозначно переходу сплава в новый класс. Соответственно эффективность применения термоводородной обработки будет аналогична эффективности применения упрочняющей термической обработки для сплавов того класса, в который переведен сплав, легированный водородом [50, 98, 99].

#### ***1.4.2. Фазовые превращения в титановых сплавах при наводороживающем и вакуумном отжиге***

Для эффективного применения водорода в качестве временного легирующего элемента в многокомпонентных сплавах на основе титана, необходимо иметь информацию о влиянии водорода на характер фазовых равновесий в сплавах различных классов [44, 72, 93]. Исследованию фазовых и структурных превращений в сплавах титана с водородом посвящено несколько работ [90, 92, 100, 101]. В наших работах [44, 46, 98, 99] также были проведены исследования влияния дополнительного легирования водородом на формирование фазового состава и структуры сплавов. Для описания фазовых равновесий в титановых сплавах традиционно применяются диаграммы состояния.

Диаграммы фазового состава этих сплавов, легированных водородом до 1,0% (BT6) и 0,8% (BT23), представлены на рисунке 1.13 [47, 46, 98, 99]. Их анализ показывает, что увеличение содержания основных  $\beta$ -стабилизаторов приводит к частичному (BT6) или полному (BT23) подавлению эвтектоидного распада  $\beta$ -фазы. Так, в сплаве BT6 эвтектоидное  $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma)$  превращение протекает при содержании водорода более 0,3%, но при всех исследованных концентрациях не доходит до конца. В этом случае сплав находится в трехфазном  $(\alpha + \beta + \gamma)$ - состоянии. Температура начала эвтектоидного превращения не превышает  $250^\circ - 300^\circ\text{C}$ . Температура  $A_{c3}$  снижается при введении 1% водорода с  $1000$  до  $700^\circ\text{C}$  (BT6).

В сплаве ВТ23  $\beta$ -фаза еще более стабильна по отношению к распаду с выделением гидроксида, и  $\beta \rightarrow (\alpha + \gamma)$  превращение при отжиге не реализуется во всем исследованном интервале концентраций водорода. Температура  $A_{c3}$  снижается с  $920^\circ$  до  $670^\circ\text{C}$  при введении 0,8% Н, ниже этой температуры в равновесии находятся только  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы.

На рисунке 1.14 приведена обобщенная диаграмма, которая иллюстрирует изменение фазового состава титановых сплавов в зависимости от их состава, концентрации водорода и температуры [44, 72]. Химический состав сплавов выражен через коэффициент  $\beta$ - стабилизации сплавов ( $K_\beta$ ), который характеризует суммарное  $\beta$ - стабилизирующее действие легирующих элементов [53]. Он не учитывает влияние  $\alpha$ - стабилизаторов и нейтральных упрочнителей на фазовый состав сплавов. Обобщенная диаграмма дает качественное представление о наличии и чередовании различных фазовых областей в разных сплавах, легированных водородом, о протяженности этих областей и температурных интервалах, в которых они наблюдаются, но не учитывает химический состав сплавов, в частности, содержания алюминия. Поэтому на диаграмме отсутствуют фазовые области, содержащие  $\alpha_2$ -фазу, которые характерны только для сплавов с содержанием алюминия, близким к предельной растворимости в  $\alpha$ -фазе или превышающем ее.

Главной особенностью фазовых и структурных превращений, протекающих при дегазации титановых сплавов, является то, что они обусловлены изменением не только температурного, но и концентрационного фактора (содержания водорода). Это расширяет возможности управления процессом формирования структуры [44-46].

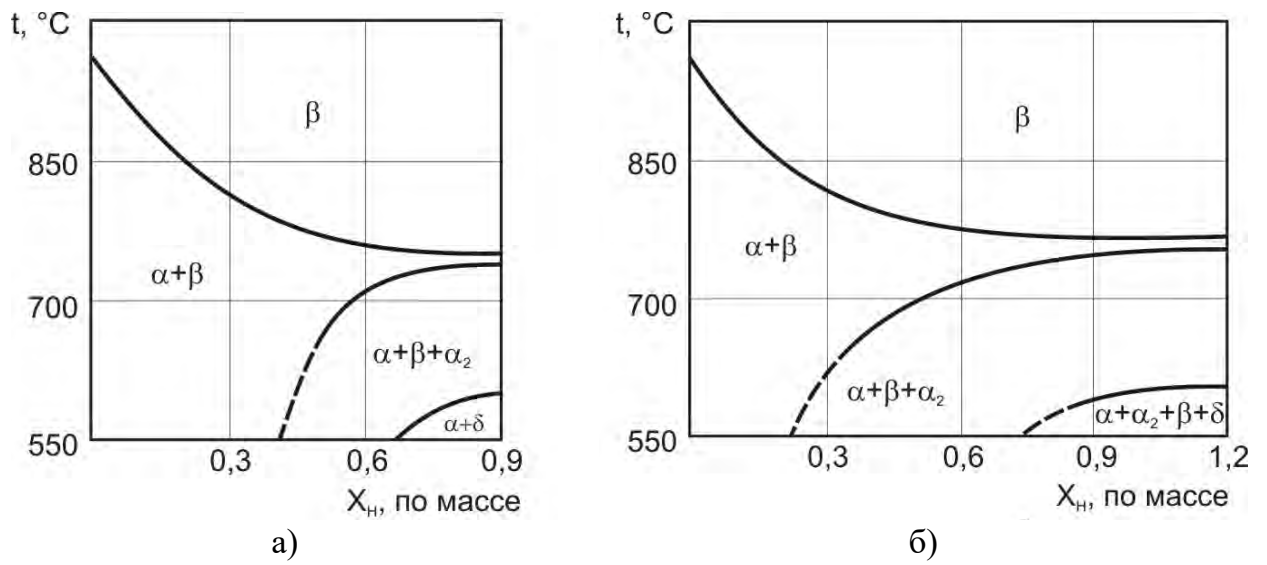


Рисунок 1.13 – Температурно-концентрационные диаграммы фазового состава титановых сплавов ВТ6 (а) и ВТ23 (б) [44, 72]

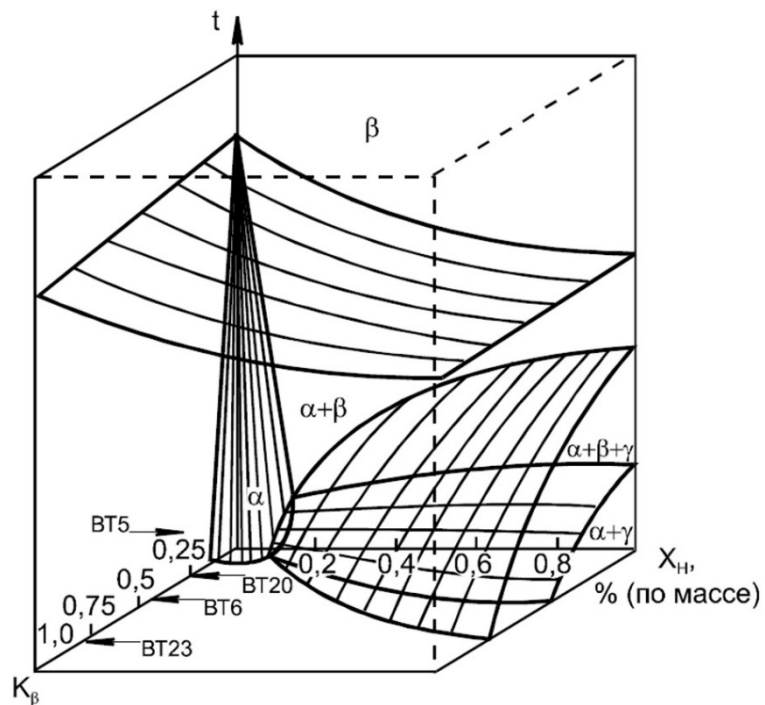


Рисунок 1.14 – Обобщенная диаграмма изменения фазового состава титановых сплавов в зависимости от их состава, концентрации водорода и температуры [44, 72]



Благодаря этому возможно управлять структурой таких сплавов, для которых традиционные способы термического воздействия на структуру малоэффективны. При удалении водорода термодинамическая стабильность фаз, обогащенных водородом, снижается, и они могут претерпевать превращения при непрерывно меняющейся в процессе дегазации концентрации водорода [44].

Таким образом, в зависимости от исходного фазового состава и содержания водорода, регулируя параметры наводороживающего отжига (температура нагрева и концентрация водорода) и вакуумного отжига (температуру и скорость нагрева), можно в широких пределах изменять конечную структуру и получать принципиально новые типы структур, не достижимые другими способами обработки [53, 66, 67].

#### ***1.4.3. Создание градиентных структур с помощью термоводородной обработки***

Авторами работы [102] на примере титанового сплава ВТ6 показана возможность применение термоводородной обработки для создания в полуфабрикатах равносторонней градиентной структуры.

Если наводороживающий отжиг проводить при температурах  $\beta$ -области до концентрации водорода 0,4 масс. %, то после охлаждения со скоростью 1 К/с до нормальной температуры формируется структура, представленная  $\beta$ -фазой и  $\alpha''$ -мартенситом (рис. 1.15 а). Увеличение содержания водорода в сплаве до 0,6 масс. % приводит к формированию однофазной  $\beta$ -структуры (рис. 1.15 б). При понижении температуры наводороживания в сплаве формируется двухфазная ( $\alpha+\beta$ )- структура с крупными пластинами первичной  $\alpha$ -фазы (рис. 1.15 в).

В процессе дегазации при низкотемпературном вакуумном отжиге, вследствие развития  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения происходит так же преобразование структуры. За счет низкой диффузионной подвижности основных легирующих элементов при  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении процессы зарождения новых частиц  $\alpha$ -фазы преобладают над процессами их роста.

Так структура образцов после вакуумного отжига, предварительно наводороженных при температуре  $\beta$ -области до 0,4%, представлена тонкими пластинами  $\alpha$ -фазы, которые наследуют морфологию мартенсита (рис.1.16 а). Структура сплава предварительно наводороженного до 0,6% водорода после вакуумного отжига представлена дисперсными частицами  $\alpha$ -фазы (рис.1.16 б). Низкотемпературный вакуумный отжиг с наводороживанием в  $(\alpha+\beta)$ -области, приводит к формированию бимодальной структуры  $\alpha$ -фазы, состоящей из пластин первичной  $\alpha$ -фазы, сохранившейся в структуре после наводороживающего отжига, и дисперсных частиц вторичной  $\alpha$ -фазы, образующейся в процессе дегазации (рис.1.16 в).

На кинетику поглощения водорода и, следовательно, на формирование фазового состава и структуры по сечению образцов существенное влияние оказывает величина избыточного давления водорода. Показано [101], что увеличение величины избыточного давления водорода с 13 до 26 кПа в два раза сокращает время поглощения водорода, а до 39 кПа – почти в 10 раз.

Таким образом, изменяя температурно-концентрационные параметры наводороживающего отжига, можно в широком диапазоне изменять морфологию и размер структурных составляющих. Принимая во внимание, что диффузия основных легирующих элементов в сплавах титана протекает значительно медленнее, чем диффузия атомов водорода, то изменяя кинетические параметры наводороживающего отжига можно регулировать глубину проникновения водорода и завершенность под его воздействием  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения [101].

В работе [101] заготовка  $\varnothing 80$  мм из сплава ВТ6 подвергалась вакуумному отжигу в  $\beta$ -области с последующим медленным охлаждением до нормальной температуры для создания в ней однородной по всему сечению структуры с объемной долей  $\beta$ -фазы около 15% (рис. 1.17). Далее ее наводороживали при температуре 800°C до концентрации 0,2 масс. % водорода с избыточным давлением водорода 26 кПа и изотермической выдержки в течение 2 минут после поглощения.

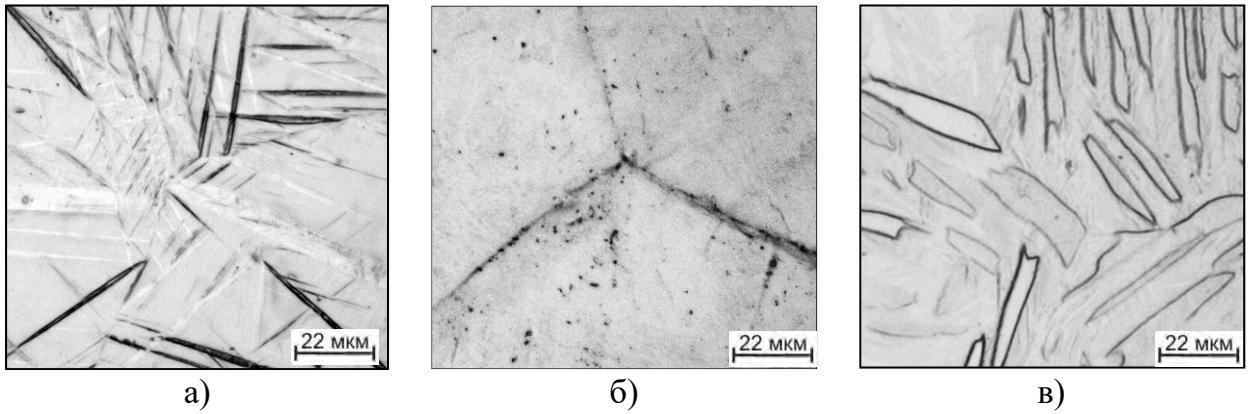


Рисунок 1.15 – Структура образцов из сплава ВТ6 после объемного наводороживающего отжига в  $\beta$ -области до 0,4% Н (а); в  $\beta$ -области до 0,6% Н (б); в  $(\alpha+\beta)$ - области до 0,4%Н (в) [101]

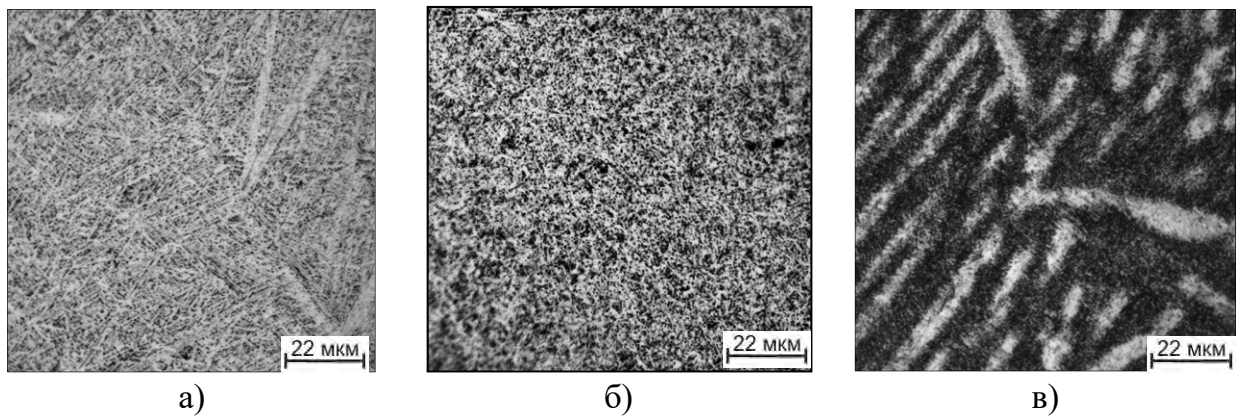
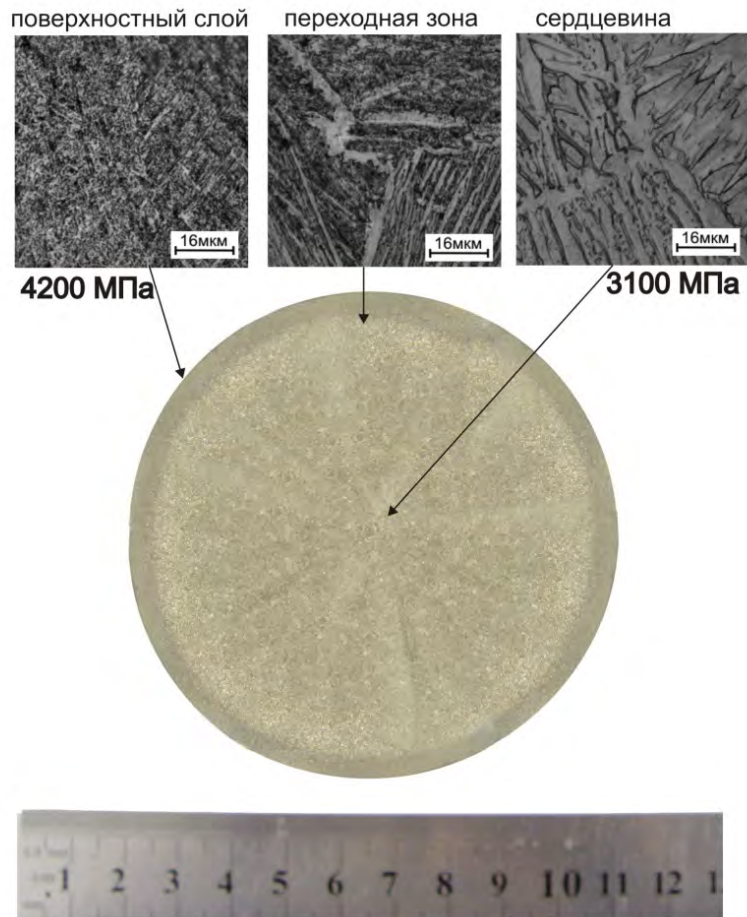
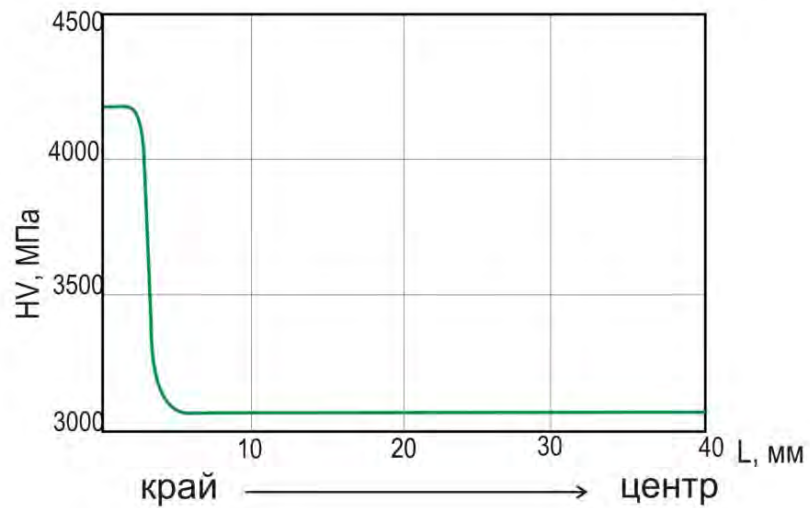


Рисунок 1.16 – Структура образцов из сплава ВТ6 после низкотемпературного вакуумного отжига с объемным наводороживающим отжигом в  $\beta$ -области до 0,4% Н (а); в  $\beta$ -области до 0,6% Н (б) и в  $(\alpha+\beta)$ - области до 0,4% Н (в) [101]



а)



б)

Рисунок 1.17 – Изменение макро- и микроструктуры (а) и распределение твердости (б) по сечению прутка размером  $\varnothing 90 \times 80$  мм из сплава ВТ6 после наводороживающего отжига при температуре  $800^{\circ}\text{C}$  до 0,2 масс.% водорода с избыточным давлением водорода 26 кПа, изотермической выдержки после поглощения водорода в течение 2 минут и вакуумного отжига при температуре  $625^{\circ}\text{C}$  [101]

Вакуумный отжиг проводили при температуре 625°C в течение 16 часов для удаления водорода. Далее был проведен металлографический анализ микроструктуры и измеряли твердость по сечению заготовки.

В результате термоводородной обработки в заготовке формируется градиентная структура: слой толщиной 5 мм с микроструктурой, состоящей из  $\beta$ -матрицы, мелкодисперсных частиц  $\alpha$ -фазы, выделившихся в процессе вакуумного отжига, и небольшого количества превращенной  $\alpha$ -фазы, унаследовавшей морфологию мартенсита (рис. 1.8). Структура сердцевины при этом осталась неизменной и представлена смесью  $\alpha$ - и  $\beta$ - фаз в соотношении 85 и 15%, что соответствует структурному состоянию после отжига в  $\beta$ -области. При этом твердость преобразованного слоя составила 420 ед.  $HV_{0,05}$  (4200 МПа) при твердости сердцевины 310 ед.  $HV_{0,05}$  (3100 МПа) [101].

Созданная в заготовке из сплава ВТ6 градиентная структура с дисперсной структурой поверхностных слоев и крупнопластинчатой сердцевиной позволила обеспечить следующий комплекс механических свойств: предел прочности 1140 МПа, пластичность 5,0%, ударную вязкость 0,35 МДж/м<sup>2</sup> и предел выносливости 650 МПа [101].

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Проведённый анализ научно-технической литературы показал, что для бронирования транспортных средств в основном используют традиционные металлические материалы – среднепрочные термически упрочняемые алюминиевые сплавы и высокоуглеродистые комплекснолегированные стали. Алюминиевая бронезащита – это компромисс защиты, удобства, практичности и цены, и применяется в тех случаях, когда необходимо обеспечить лёгкое бронирование. Стальная бронезащита – это сочетание повышенного класса броневой защиты со сниженной манёвренностью транспортного средства. Поэтому перспективным является создание такой же или улучшенной защиты на основе более легких металлов, например титановых сплавов.

Из всех существующих промышленных титановых сплавов наиболее подходящими для данной области являются среднепрочные и высокопрочные двухфазные ( $\alpha+\beta$ )- сплавы мартенситного класса. К настоящему времени для титановой бронезащиты определены благоприятная кристаллографическая текстура и объёмная структура, позволяющие получить высокие баллистические свойства; проведена оценка пулестойкости и стойкости к осколочному воздействию.

Многочисленные российские и зарубежные исследования сходятся во мнении, что повысить пулестойкость бронезащиты к воздействию средств поражения от боевого ручного стрелкового оружия возможно за счёт создания однонаправленных гетерогенных материалов, сочетающих твёрдую поверхность и вязкую сердцевину. Это обеспечит поглощение большей энергии удара и уменьшение скорости распространения трещин. В мировой практике в направлении создания гетерогенных материалов выделено три основных способа, которые сводятся к формированию из разных материалов комбинированной многослойной бронезащиты типа «Сэндвич»; к формированию из пластичной матрицы и армирующего компонента слоистой композиционной бронезащиты и к

формированию градиентной структуры на основе одного материала. В ряде работ, рассмотренных в обзоре, авторами показано, что для градиентного преобразования структуры материала применяют локальный высокоэнергетический нагрев, интенсивную пластическую деформацию или химико-термическое и термическое поверхностное упрочнение.

В перспективе для титановых сплавов одним из эффективных способов линейного преобразования структуры может быть термоводородная обработка, основанная на обратимом легировании водородом. К тому же на кафедре «МиТОМ» МАИ уже был положительный опыт разработки технологии термоводородной обработки титановых сплавов для создания «объёмных» градиентных структур, в которых изменение структуры происходит одновременно от всех поверхностей к центру полуфабриката. Однако при создании линейной градиентной структуры необходимо обеспечить направленный односторонний «ввод» водорода в полуфабрикат, а остальные его стороны должны быть «защищены» от его проникновения.

Поэтому в начале необходимо решение фундаментальных задач по выбору методов создания барьерных (изолирующих) слоев на поверхности титановых сплавов; определению их стойкости при последующих воздействиях вакуума или концентрации вводимого водорода для обеспечения одностороннего процесса его проникновения; изучению кинетики процессов поглощения водорода в зависимости от температурно-временных условий наводороживания; установлению закономерностей формирования структуры при адсорбции и десорбции водорода; изучению взаимосвязи сформированной линейно изменяющейся градиентной структуры и свойств материала. Поэтому изучение возможности применения термоводородной обработки для создания однонаправленной градиентной структуры в титановых сплавах в присутствии «защитных» (барьерных) покрытий является актуальной научной и практической задачей.

**Цель** диссертационной работы состояла в установлении закономерностей формирования фазового состава, структуры и свойств в титановых сплавах ВТ6 и ВТ23 при однонаправленном обратимом легировании водородом для создания в них линейной градиентной структуры, обеспечивающей высокое сопротивление динамическим нагрузкам.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Изучить влияние температурных, временных и концентрационных параметров на формирование оксидных и нитридных покрытий в титановых сплавах ВТ6 и ВТ23;
2. Определить стойкость сформированных покрытий при последующей обработке в вакууме;
3. Изучить особенности формирования фазового состава и структуры при однонаправленном легировании водородом титановых сплавов ВТ6 и ВТ23 с «защитными» (барьерными) покрытиями;
4. Изучить закономерности формирования фазового состава и структуры в титановых сплавах ВТ6 и ВТ23 при низкотемпературном вакуумном отжиге;
5. Определить влияние линейной градиентной структуры на комплекс механических свойств при статических и динамических испытаниях;
6. Определить влияние однонаправленной линейной градиентной структуры в титановых сплавах ВТ6 и ВТ23 на стойкость при направленном высокоскоростном динамическом воздействии.



## Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводили на образцы, вырезанных из горячекатаных плит толщиной 12 и 18 мм промышленных титановых сплавов ВТ6 и ВТ23. Химический состав исследуемых плит приведен в таблице 2.1 и соответствует требованиям ГОСТ 19807-91 [102].

Таблица 2.1 – Химический состав исследуемых плит [102].

Сплав	Легирующие элементы, (% масс.)*					Примеси, не более (% масс.)					
	Al	V	Mo	Cr	Fe	Fe	H	C	O	N	Zr
ВТ6	5,8	4,1	–	–	–	0,2	0,001	0,03	0,11	0,02	0,18
ГОСТ 19807	5,3 – 6,8	3,5 – 5,3	–	–	–	0,6	0,015	0,10	0,20	0,05	0,30
ВТ23	5,3	4,6	2,3	1,0	0,6	–	0,001	0,04	0,09	0,03	0,15
ГОСТ 19807	4,0 – 6,3	4,0 – 5,0	1,5 – 2,5	0,8 – 1,4	0,4 – 1,0	–	0,015	0,10	0,15	0,05	0,30

\* – остальное титан

В зависимости от вида исследований из плит вырезались образцы определенного типа. Образцы вырезали на электроэрозионном станке DK7725LWS с использованием проволочного Мо-электрода.

- Для оценки свойств создаваемых барьерных (изолирующих) покрытий – образцы квадратного сечения 15×15 мм толщиной 12 мм;
- Для металлографических и рентгеноструктурных исследований – образцы прямоугольного сечения 15×20 мм толщиной 12 мм;
- Для проведения кратковременных испытаний на растяжение – цилиндрические образцы тип IV M12 (диаметром рабочей части d=6мм и рабочей длиной l=5d), изготавливались согласно ГОСТ 1497–84 [103];
- Для проведения испытаний на удар – стержень с квадратным сечением 10×10 мм, длиной 55 мм с U-образным надрезом; шириной и глубиной надреза 2 мм, радиусом 1 мм изготавливались по ГОСТ 9454–78. Надрез наносился с противоположной стороны от преобразованной структуры [104];
- Для определения пулестойкости (стойкость к высокоскоростным динамическим нагрузкам) – пластины размером 150×60 мм толщиной 12 мм.

## 2.2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Окисление образцов проводили в электропечи с воздушной атмосферой СНОЛ-2.2,5.1,8/10-ИЗ (до 1000°C). Температуру в печах при термической обработке образцов контролировали термопарами типа ХА, размещаемыми у образцов. Погрешность составляла  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Скорость охлаждения образцов на спокойном воздухе составляла около 6°C/сек.

Напыление нитрида титана проводили в вакуумной ионно-плазменной установке «Булат-6», снабженной механизмом, обеспечивающим планетарное перемещение обрабатываемых изделий в камере. Установка предназначена для нанесения покрытий и ионного азотирования поверхности изделий при величинах тока дуги 100 – 150 А, опорном напряжении 40 – 60 В в смеси газов аргона и азота при общем давлении газа в камере  $3 \times 10^{-3}$  Па. Подготовка рабочей смеси газов осуществляется с помощью газогенератора. Для рабочей газовой смеси применяется газообразный аргон ГОСТ92.94-74 и газообразный азот ОСЧ по ГОСТ92.93-74.

Любой процесс модифицирования поверхности начинается с нагрева подложки до заданного интервала температур, ее очистки и активации. Это обусловлено тем, что структура поверхностного слоя имеет сложный характер и состоит из поверхностного адсорбированного слоя, содержащего адсорбированные газы, воду, неорганические и органические вещества (1 – 10 нм), оксидный слой (1 – 10 нм), а так же внутренний пограничный слой, содержащий поверхностные дефекты, вызванные предшествующей обработкой. Кроме того, на поверхности могут находиться различные технологические загрязнения органического и минерального происхождения. Следующий этап включает непосредственно модифицирование поверхности путем подачи в рабочий объем камеры газовой смеси различных концентраций. Завершающим этапом является охлаждение образца.

Осаждение анодно-оксидного покрытия проводилось электрохимическим методом в водоохлаждаемом стакане с электролитом под действием постоянного

тока (табл. 2.2). Анод выполнен из нержавеющей стали, а катодом служил образец. Гальваностатические условия реализовывались с помощью источника постоянного тока Power Supply NY3005D-2. В процессе анодирования электролит перемешивался. Использовали три электролита следующих составов:

- Электролит № 1 – раствор натриевой соли борной кислоты ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , плотность  $2,37 \text{ г/см}^3$ ) в воде в составе 70 гр/л
- Электролит № 2 – раствор ортофосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , плотность  $1,88 \text{ г/см}^3$ ) в воде в соотношении 1:30 частей;
- Электролит № 3 – раствор щавелевой кислоты ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , плотность  $1,90 \text{ г/см}^3$ ) в воде в составе 50 гр/л

Таблица 2.2 – Режимы электрохимического анодирования образцов из титанового сплава ВТ6 в зависимости от состава электролита [80]

№ и состав электролита	pH	$S_{\text{обр}}$ , $\text{дм}^2$	$i$ , $\text{А/дм}^2$	$I$ , А	$U$ , В	$t$ , $^{\circ}\text{C}$	$\tau_{\text{в}}$ , мин
Электролит № 1 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ )	7	0,37	0,5 – 4	0,18 - 1,4	15 – 45	20 - 25	10 - 15
Электролит № 2 ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ )	1,5	0,35	0,2	0,07	10 - 50	12 - 25	2 - 10
Электролит № 3 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ )	1,3	0,33	1,0 – 1,5	0,35 - 0,53	20 - 35	18 - 25	10 - 20

Нанесение микро-дугового оксидного покрытия (МДО-покрытия) проводилось на исследовательской автоматизированной установке электролитно-плазменных процессов. Установка снабжена ванной-электролизером с теплообменником и выполняет роль катода. В качестве электролита использовался водный (1 литр) раствор силиката натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , плотность  $2,4 \text{ г/см}^3$ ) с добавлением щелочи гидроксида натрия ( $\text{NaOH}$ , плотность  $2,13 \text{ г/см}^3$ ) в соотношении 10:1 частей. Обработка проводилась в импульсном биполярном режиме с частотой импульсов 1000 Гц. Длительность обработки составляла 5 мин. Сквозность (отношение периода следования импульсов к их длительности) положительных и отрицательных импульсов 26%. Температура электролита

поддерживалась на уровне 20°C. В ходе обработки регистрировались мгновенные и средние значения тока и напряжения.

Для формирования в образцах структуры с регламентированной степенью дисперсности применялась термоводородная обработка, включающая в себя наводороживающий отжиг до заданной концентрации с последующим вакуумным отжигом для удаления из образцов водорода до безопасной концентрации [44].

Наводороживающий отжиг проводили в установке Сивертса в среде молекулярного водорода по схеме, включающей нагрев в вакууме, напуск водорода и охлаждение. Охлаждение до нормальной температуры проводили со скоростью 1 К/с с помощью потока воздуха от вентилятора в реторте.

Принцип действия установки основан на термическом разложении порошка гидрида титана в реторте, предварительно откачанной на высокий вакуум. Газообразный молекулярный водород собирается в баллон. По достижении заданного давления в баллоне (рассчитывается исходя из требуемой конечной концентрации в образцах с учетом их массы) доступ водорода перекрывается и баллон посредством трубопроводов и специальных вакуумных клапанов соединяется с ретортой, в которой находятся образцы при заданной температуре. О протекании процесса поглощения водорода образцами свидетельствует изменение давления в системе.

Вакуумный отжиг проводили в печи модели Вега-3М (максимальная температура печи 1600°C, глубина вакуума порядка  $6 \times 10^{-3}$  Па). Время выдержки выбиралось таким образом, чтобы либо симитировать временные условия пребывания образца при температуре наводороживающего отжига, либо условия уменьшения содержания водорода в процессе дегазации до безопасной концентрации (~0,006%). Скорость охлаждения с печью в вакууме составляет 0,02 К/с.

Подготовка образцов для металлографических и рентгеноструктурных исследований осуществлялась по стандартной методике, включающая шлифование, электролитическую полировку и химическое травление [105].

Шлифовку осуществляли на шлифовально-полировальном станке NERIS 3E881 на наждачной бумаге различных номеров с уменьшением размера абразива. При смене номера бумаги образец поворачивали на  $90^\circ$ . Электрополировку проводили в стеклянном водоохлаждаемом сосуде. Катод выполнен из аустенитной нержавеющей стали, а анодом служил образец; напряжение на электродах составляло 35 – 50 В. Для электрополировки использовали раствор хлорной ( $\text{HClO}_4$ , плотность  $1,67 \text{ г/см}^3$ ) и уксусной ледяной ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , плотность  $1,05 \text{ г/см}^3$ ) кислот в соотношении 1:4 частей [106]. Химическое травление проводилось при комнатной температуре методом втирания травителя в поверхность образца. В зависимости от степени травимости образца применяли разные стандартные травители:

- Жесткий травитель – раствор плавиковой ( $\text{HF}$ , плотность  $1,27 \text{ г/см}^3$ ) и азотной ( $\text{HNO}_3$  плотность  $1,51 \text{ г/см}^3$ ) кислот в воде в соотношении 1:2:47 частей;
- Мягкий травитель – раствор плавиковой ( $\text{HF}$ ) и азотной ( $\text{HNO}_3$ ) кислотами в глицерин ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ , плотность  $1,26 \text{ г/см}^3$ ) в соотношении 1:9:10 частей [107, 108].

Образцы для рентгеноструктурного анализа травили на глубину около  $0,01 \text{ мм}$  в растворе плавиковой ( $\text{HF}$ ) и азотной ( $\text{HNO}_3$ ) кислоты в соотношении 1:3 частей.

Исследования микроструктуры проводили на разрезанных поперек образцах с помощью оптического микроскопа AXIO Observer.A1m при увеличениях до 1000 крат (рис. 2.1). Применялся метод светлого поля в воздушной среде. Анализ полученных изображений осуществляли с использованием программного обеспечения ImageExpert Pro3. Размер структурных составляющих определяли методом секущих.

Рентгеноструктурный анализ проводили при комнатной температуре на дифрактометре модели ДРОН-7. Устанавливались следующие параметры съемки: ускоряющее напряжение 35 кВ; фильтрованное  $\text{CuK}_\alpha$  излучение; анодный ток 25мА; скорость съемки 2 град./мин.; скорость счета импульсов в интервале 1000 – 40000 имп./с. Съемка образцов проводилась на не вращающейся приставке

гонометра с фокусировкой первичного рентгеновского луча прямоугольной формы, в верхней части образца, с преобразованной структурой. Значение угла отражения, интенсивность отражений и полуширина дифракционных максимумов определялись графическим методом по дифрактограмме. Периоды и параметры кристаллической решетки  $\beta$ - фазы рассчитывались по графическим данным рентгеноструктурного анализа, по формулам Вульфа-Брегга и кристаллографии (формулы 2.1 и 2.2) [108].

$$d_{HKL} = \frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.1)$$

$$\text{Кубическая: } \frac{1}{d^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2} \quad (2.2)$$

$d_{HKL}$  – межплоскостное расстояние, в  $n$  раз меньшее, чем в семействе  $\{hkl\}$ , [нм];

$d$  – межплоскостное расстояние в семействе  $\{hkl\}$ , [нм];

$n$  – порядок отражения;

$\lambda$  – длина волны излучения;

$a$  – параметр кристаллической решетки, [нм];

Качество оксидного и нитридного покрытия, сформированного на поверхности образцов, оценивали визуально и с помощью растрового электронного микроскопа Nova NanoSem 650 при увеличениях до 30 000 крат.

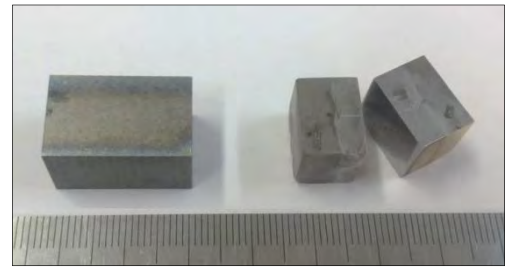
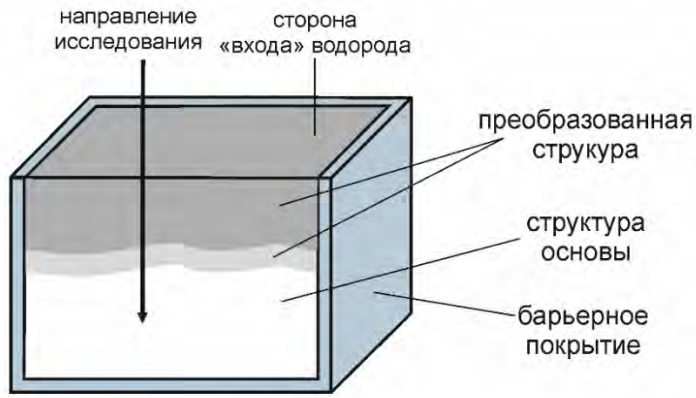
Толщину оксидного покрытия (окалина и альфирированный слой), сформированного при термической обработки определяли с помощью метода измерения микротвердости на «косых» шлифах, сделанных под углом  $3^\circ$  (рис. 2.2 а). Шаг измерения микротвердости составил 100 мкм, количество отпечатков 70 шт. с нагрузкой 50 г. Отпечатки, ставились вдоль гипотенузы «косого» шлифа, начиная от края образца с окалиной (рис. 2.1 б). Глубина, на которой проходит измерение твердости, рассчитывается по формуле 2.3:

$$h = l \cdot \sin \alpha \quad (2.3)$$

$l$  – гипотенузы «косого» шлифа

$h$  – глубина измерения твердости

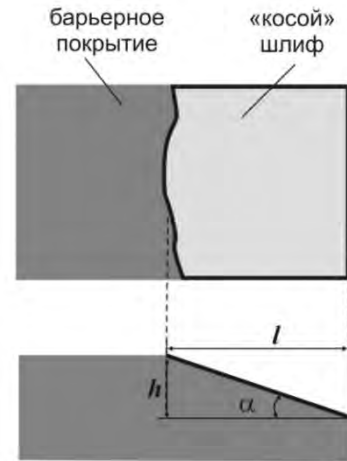
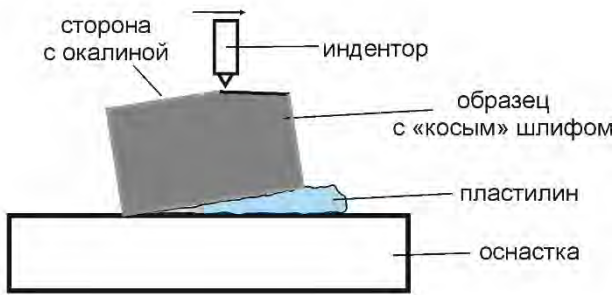
$\alpha$  – угол скоса на шлифе



а)

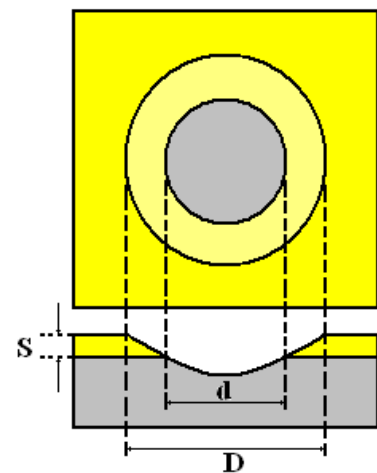
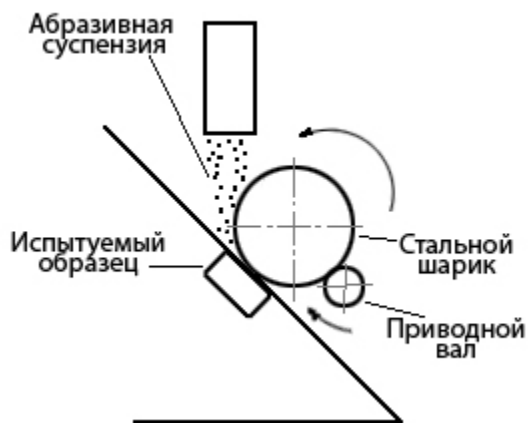
б)

Рисунок 2.1 – Схема образца (а) и образец разрезанный поперек (б), с однонаправленной градиентной структурной с направлением исследования структуры и толщины преобразованной структуры



а)

б)



в)

г)

Рисунок 2.2 – Схемы микротвердомера (а) и Calotest (в) и схемы определения толщины барьерного покрытия методом «косого» шлифа (б) и методом шарового истирания (г)

Толщину нитридного покрытия определяли с помощью толщинометра Calotest методом шарового истирания. Метод основан на измерении отпечатка, возникающего при микроабразивном износе путем взаимодействия вращающегося стального шарика на образец с добавлением абразивной эмульсии. В месте контакта образуется кратер сферической формы. На котором наблюдаются две характерные зоны – зона износа покрытия (светло-желтая) и зона износа основы (серая) (рис. 2.2 в, г). Истирание осуществлялось стальным шаром диаметром 25 мм со скоростью 900 об/мин в течении 15 секунд. Абразивом служила суспензия на водной основе с частицами SiC. Измерение проводили с шести сторон образца и в пяти точках. По результатам замера размера износа покрытия и основного металла рассчитывали толщину покрытия (рис. 2.2 г), (формула 2.4):

$$S = \frac{D^2 \cdot d^2}{8 \cdot R_{\text{шара}}} \quad (2.4)$$

S – толщина покрытия

D – диаметр износа покрытия

d – диаметр износа основного металла

R – радиус шара

Толщину анодно-оксидных и микро-дуговых покрытий измеряли с помощью вихретокового толщиномера для диэлектрических покрытий на металлических подложках Defelsko Positector 6000, оборудованного датчиком типа N (для тонких покрытий толщиной 0 – 625 мкм, точность 0,05 мкм) для немагнитных подложек. На каждом образце проводилось по 20 измерений толщины покрытия на различных участках поверхности образца, после чего фиксировалось среднее значение толщины покрытия. Перед каждой серией измерений прибор калибровали на необходимый диапазон толщины покрытия, используя соответствующие эталоны и образец исследуемого сплава без покрытия.

Микровердость по методу Виккерса измеряли на приборе Micromet 5101 четырехгранной алмазной пирамидой с нагрузкой 50 гр. в соответствии с ГОСТ 9450-76. Обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения MicroHardness. Глубину проникновения водорода определяли на металлографических шлифах от края образца со стороны «входа» водорода вглубь



к центру. Шаг измерения микротвердости составил 100 мкм, количество отпечатков 70 шт. За толщину преобразованного слоя принимали глубину на которой наблюдается резкая смена характера изменения твердости.

Твердость (макротвердость) образцов с однонаправленной градиентной структурой определяли по методам Роквелла и Виккерса в соответствии с ГОСТ 9013-59 и ГОСТ 2999-75 [110, 111]. Твердость основного металла (центр) измеряли по методу Роквелла, и проводили на твердомере Macromet 5100T алмазным конусом с углом у вершины 120° и закруглением радиусом в 0,2 мм по шкале HRC с нагрузкой 150 кгс.

Твердость преобразованной структурой (поверхность) измеряли по методу Виккерса на твердомере MacroVickers 5114 четырехгранной алмазной пирамидой с углом 136° между противоположными гранями и с нагрузкой 10 кгс. Полученные результаты твердости с помощью встроенного программного обеспечения переводились в единицы твердость по шкале Роквелла.

Концентрацию вводимого водорода при наводороживающем отжиге в установке Сивертса рассчитывали по привесу (формула 2.5). Взвешивание образцов проводили на лабораторных аналитических весах Adventurer AR2140 с точностью до 0,0001 г.

$$C_k = \frac{M_{обр.}^{ПОСЛЕ} - M_{обр.}^{ДО}}{M_{обр.}^{ДО}} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

$C_k$  – конечная концентрация водорода, [масс. %];

$M_{обр.}^{ДО}$  – масса образца до наводороживания;

$M_{обр.}^{ПОСЛЕ}$  – масса образца после НО

Концентрацию остаточного водорода после вакуумного отжига определяли спектральным методом на спектрографе ИСП-51 с аналитической приставкой МОРС-1/2048/РСІ и программного обеспечения ElvaX ProSpector [112].

Геометрические размеры (длину, ширину, диаметр, расчетную длину) образцов при проведении статических и динамических испытаний измеряли электронным штангельциркулем с точностью 0,01 мм.

Статистические механические испытания на одноосное растяжение проводили согласно ГОСТ 1497–84 на универсальной разрывной машине TIRA test 2300 [103]. Скорость движения траверсы задавалась 2 мм/мин. В процессе испытаний самописцем на миллиметровой бумаге строилась первичная диаграмма растяжения в координатах «Нагрузка (Р, Н) – удлинение ( $\Delta l$ , мм)». По ней рассчитывали предел прочности ( $\sigma_B$ ), условный предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ). Относительное удлинение образца ( $\delta$ ) и относительное сужение образца ( $\psi$ ) рассчитывалось по геометрическим размерам образца до и после испытания [113].

Кратковременные динамические испытания на удар проводились согласно ГОСТ 9454–78 на универсальном маятниковом копре ТКМ-300 [104, 113]. По результатам испытаний определялась полная работа, затраченная при ударе и ударная вязкость:

Стойкость к высокоскоростным динамическим нагрузкам (испытания на пулестойкость) проверялась на дистанциях 10 метров и 100 метров с применением ручного стрелкового оружия и стволов баллистических. При проведении испытаний использовались боеприпасы калибра 5,45-мм с пулей стальной (7Н6), пулей повышенной пробиваемости (7Н10) и бронебойной пулей (7Н22); калибра 7,62-мм с пулей со стальным сердечником (57-Н-323С), пулей повышенной пробиваемости (7Н13) и бронебойно-зажигательной пулей (57-БЗ-3); калибра 8,6-мм патрон .338 Lapua Magnum с пулей НРВТ, соответствующие IV–VI классам защиты по ГОСТ 34286-2017 и ГОСТ Р 50963-96 [8, 9]. Скорость пули определялась на расстоянии 25 метров от дульного среза ствола, опытным путем с помощью хронографа (соленоидных датчиков и частотомера). Расчет скорости пули на расстояниях 10 и 100 метров проводился по следующим формулам (формула 2.6-2.8) [114].

$$\text{начальная скорость } V_0 = V_x + \Delta V_x; \quad \text{поправка расстояния } \Delta V_x = \frac{10 \cdot c \cdot x}{\Delta D(V_x)} \quad (2.6)$$

$c$  – баллистический коэффициент,  $\text{м}^2/\text{кг}$  [114]

$x$  – расстояние, на котором определялась скорость (в данном случае 25 м), м

$\Delta D(V_x)$  – приращение функции Сиачи, рассчитанное по закону сопротивления воздуха 1943 г.,  $\text{м}^2 \cdot \text{с}/\text{кг}$

$$\text{скорость на расстоянии 10 м} \quad V_{10} = V_0 - \left(\frac{\Delta V_x}{5}\right) \cdot 2 \quad (2.7)$$

Энергия соударения пули (ударника) и образца рассчитывалась по формуле 2.8:

$$E = \frac{m \cdot V^2}{2}, \text{ Дж} \quad (2.8)$$

$m$  – масса пули, гр

$V$  – скорость пули на расстоянии соударения с образцом. м/с

Экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики [115, 116]. Величины максимальных абсолютных и относительных погрешностей при проведении измерений и расчетов представлены в таблице 2.3 и рассчитывались с доверительной вероятностью  $\alpha=0,95$ . Если ошибка метода зависит от погрешности прибора, то для него в таблице приведена абсолютная погрешность, а если ошибка метода зависит от абсолютной величины измеряемого параметра, то относительная погрешность.

Таблица 2.3 – Абсолютная и относительная погрешности измерений

Измеряемая величина	Условное обозначение	Абсолютная погрешность	Относительная погрешность, %
Температура нагрева, °С	$t_n$	2 °С	–
Скорость охлаждения	$v^o$	0,5°С/сек	–
Масса образца, гр	$m$	–	0,01
Концентрация водорода, %	$C_n$	–	0,01
Период кристаллической решетки, нм	$a_{\alpha} c_{\alpha} a_{\beta}$	–	0,01
Размер структурных составляющих, мкм	$a_{\alpha} b_{\alpha} d_{\beta}$	0,05 мкм	
Твердость по Роквеллу	HRC	0,2ед. HRC	2
Твердость по Виккерсу	диагональ отпечатка	0,5 мкм	–
Вихретоковый толщиномер	толщина покрытия	0,01 мкм	–
Шаровое истирание, мкм	толщина покрытия	–	0,1
Условный предел текучести, МПа	$\sigma_{0,2}$	–	1
Временное сопротивление разрыву, МПа	$\sigma_B$	–	1
Относительное удлинение, %	$\delta$	–	0,2
Относительное сужение, %	$\varphi$	–	0,2
Геометрические размеры образцов, мм	длина, диаметр ширина, высота	0,1 мм	–
Скорость пули, м/с	$V_{25}, V_{10}$	0,5 м/с	–

## **Глава III. ФОРМИРОВАНИЕ БАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ VT6 И VT23 ТЕРМИЧЕСКОЙ И ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКАМИ**

Анализ литературы показал, что в мире постоянно ведутся работы в области совершенствования стрелкового оружия, что приводит к снижению бронестойкости. Это приводит к необходимости постоянно разрабатывать и усовершенствовать материалы для элементов бронирования. Одной из основных тенденций в этом направлении является создание материалов с градиентными структурами с помощью различных технологий [27-29, 117, 118]. Благодаря сочетанию физико-механических свойств двухфазные титановые сплавы являются перспективными сплавами для создания на их основе легких бронематериалов. А применение термоводородной обработки, основанной на обратимом легировании водородом, можно рассматривать как технологию для создания линейно изменяющихся (однонаправленных) градиентных структур. Однако при создании однонаправленных градиентных структур необходимо обеспечить направленный «вход» водорода только с одной стороны полуфабриката. Для этого остальные стороны полуфабриката необходимо защитить от проникновения водорода.

Данная глава посвящена изучению возможности создания таких покрытий. Рассмотрено влияние температуры нагрева, времени выдержки, состава электролита и среды воздействия при термической, электролитической и вакуумной ионно-плазменной обработке на вид и свойства покрытий, формирующихся на поверхности образцов из титановых сплавов VT6 и VT23, и оценены их защитные или барьерные функции против проникновения водорода при последующем наводороживающем отжиге.

### **3.1. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА И ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ В ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРЕ НА ТОЛЩИНУ И СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ ИЗ СПЛАВА ВТ6**

Одним из доступных и наиболее простых покрытий является оксидное покрытие, формирующееся при высокотемпературном окислении в электрических печах при свободном доступе воздуха к поверхности металла [75, 77]. Такое покрытие можно отнести к комбинированному типу, т.к. окалина и оксидный слой, формирующаяся на поверхности образца, является внешним слоем покрытия, а диффузия кислорода в глубь металла с образованием альфированного слоя это уже внутренний слой покрытия (рис. 3.1) [74].

Поэтому на первом этапе работы было изучено влияние температуры нагрева и времени выдержки в воздушной атмосфере на особенности формирования оксидных покрытий на поверхности образцов из титанового сплава ВТ6. Для создания оксидных покрытий образцы подвергали нагреву в печах с воздушной атмосферой в интервале температур 550 – 900°C с шагом в 50°C. Образцы выдерживали в течение 4 часов и охлаждали на воздухе. Оксидные покрытия оценивали по их внешнему виду, толщине и твердости.

Проведенный визуальный осмотр внешнего вида образцов после окисления показал, что на их поверхности образуются сплошное бездефектное термическое оксидное покрытие или оксидная пленка (далее оксидное покрытие). С увеличением температуры окисления изменяется цвет оксидной пленки с синего на темно-серый (рис. 3.2). Следует отметить, что при низкотемпературном окислении в интервале 550 – 650°C сформированные оксидные пленки обладают высокой прочностью сцепления с поверхностью образцов, что выражается в отсутствии следов отслоения (рис. 3.2 а, б, в) При температуре окисления 700°C и выше оксидное покрытие состоит из тонкого хрупкого верхнего слоя, плотного оксидного слоя и альфированного слоя (рис. 3.2 г-ж). Кроме того, верхний слой оксидной пленки обладает низкой адгезионной прочностью, что выражается в его отслоении и осыпании, это наиболее сильно проявляется при высокотемпературном окислении при температурах 800°C и 900°C (рис. 3.2 д, ж).

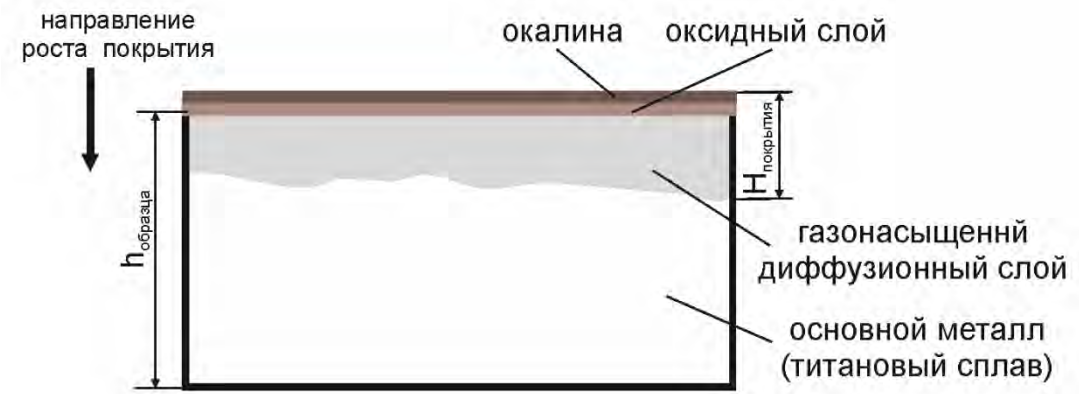


Рисунок 3.1 – Схема строения термического оксидного покрытия, сформированного при окислении в печи с воздушной атмосферой



а)

б)

в)



г)

д)

е)

ж)

Рисунок 3.2 – Внешний вид образцов из сплава ВТ6 с оксидным покрытием после окисления в воздушной атмосфере при температурах 550°C (а), 600°C (б), 650°C (в), 700°C (г), 750°C (д), 800°C (е) и 900° (ж) в течение 4 часов

Причиной отслаивания окалины могут быть возникающие растягивающие напряжения из-за значительной разницы объемов расширения оксида титана и сплава ВТ6 [75-77].

При нагреве в печах с воздушной атмосферой, вследствие активного взаимодействия сплава с газами атмосферы, развиваются процессы диффузионного насыщения его поверхности кислородом. При этом с увеличением температуры окисления диффузионная подвижность кислорода увеличивается, что приводит к образованию протяженных газанасыщенных слоев с повышенной твердостью. Поэтому на следующем этапе работы была оценена твердость и толщина оксидных покрытий с диффузионным альфированным слоем. Для этого был использован метод измерения микротвердости на косых шлифах (рис. 2.2 а, б). За глубину диффузионной зоны принимали значения микротвердости при которых она выходила на уровень значений основного сплава.

Построенные зависимости распределения микротвердости по глубине образцов, в направлении от окисленной поверхности к основному металлу показывают, что температура окисления оказывает существенное влияние как на уровень твердости покрытия, так и на протяженность его диффузионной газанасыщенной зоны (рис. 3.3). Так например, окисление в интервале температур 550 – 650°C не приводит к увеличению твердости поверхности и к формированию альфированного слоя (рис. 3.3). Повышение температуры окисления до 700°C и 750°C приводит к незначительному увеличению поверхностной твердости и формированию альфированного слоя протяженностью 10 – 15 мкм (рис. 3.3). После окисления при температурах 800°C и 900°C наблюдается существенное увеличение твердости поверхности и протяженности диффузионного слоя до 100 и 150 мкм соответственно, что свидетельствует об активации диффузии кислорода вглубь металла (рис. 3.3, табл. 3.1). При этом следует отметить, что при этих температурах окисления на графиках распределения микротвердости вблизи поверхности наблюдаются площадка с неизменно высокой твердостью протяженностью от 5 до 10 мкм, что

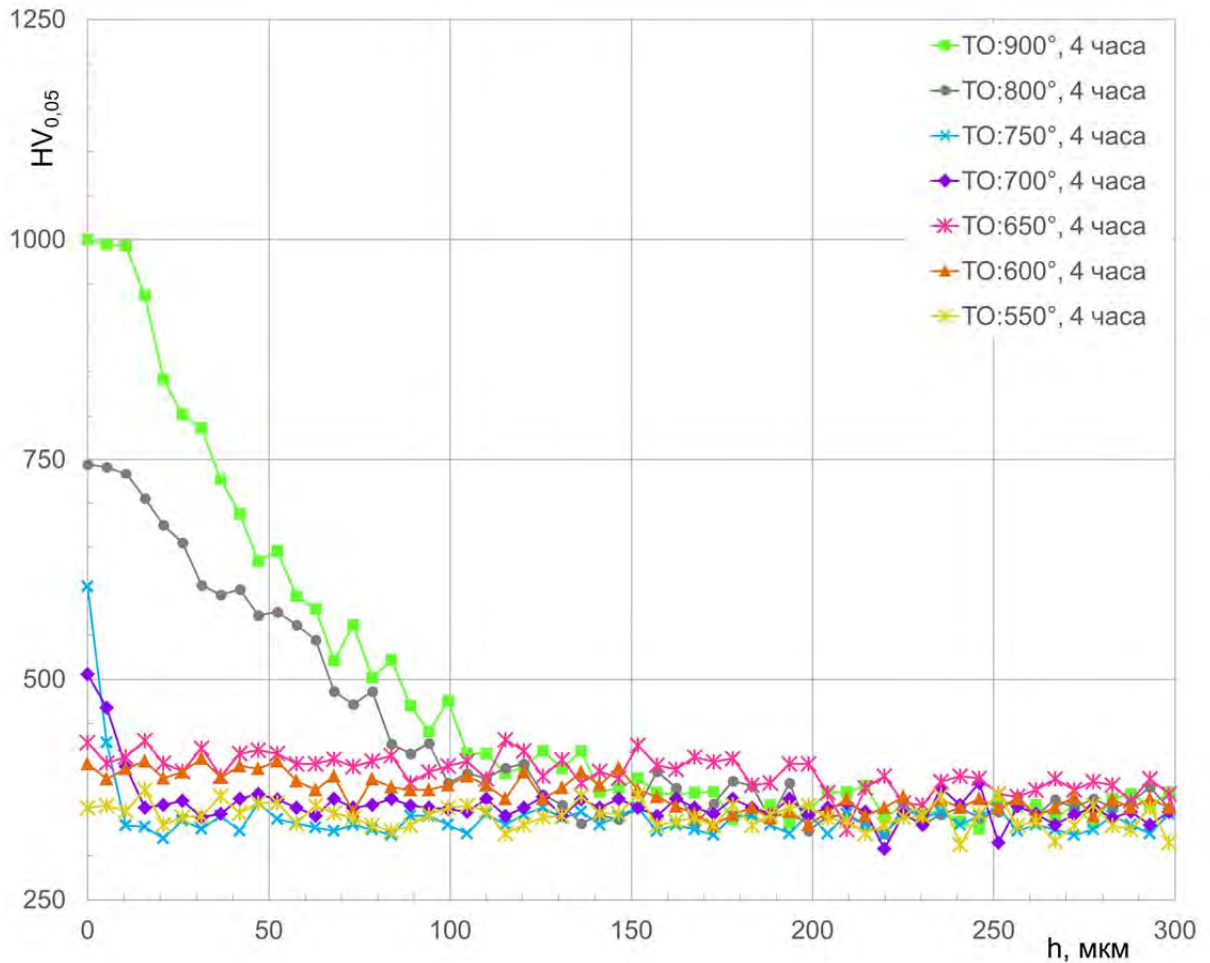


Рисунок 3.3 – Влияние температуры термического окисления в течение 4 часов на глубину диффузионной зоны и толщину оксидного покрытия на образцах из сплава ВТ6

Таблица 3.1 – Влияние температуры термического окисления в течение 4 часов на глубину диффузионной зоны и микротвердость оксидного покрытия на образцах из сплава ВТ6

Температура окисления в воздушной атмосфере, °С	Глубина (h) диффузионной зоны, мкм	Микротвердость покрытия ед. $HV_{0,05}$
отожженное состояние	–	330 – 430
550°	0	350
600°	0	400
650°	0	430
700°	10 – 15	520
750°	10 – 15	600
800°	100 – 120	750
900°	120 – 140	1000

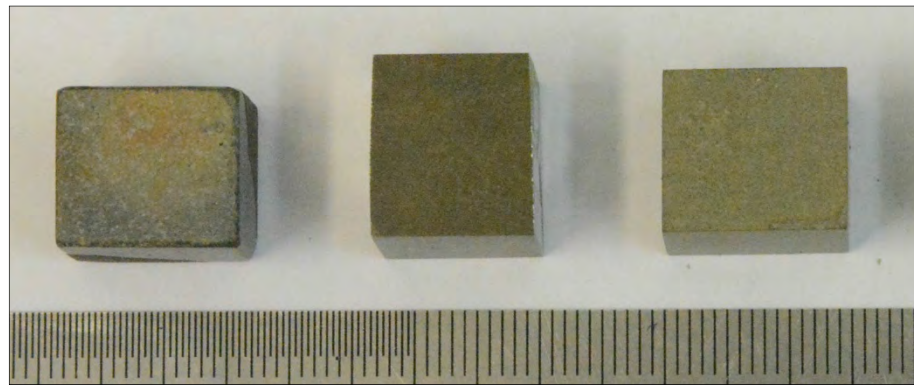


можно объяснить образованием в приповерхностных слоях значительного количества оксидов (рис. 3.3). Твердость оксидного покрытия зависит от ее фазового состава и протяженности диффузионного слоя.

В таблице 3.1 представлены значения микротвердости в зависимости от температуры окисления. До проведения окисления в воздушной атмосфере твердость сплава ВТ6 составляла 330 – 430 ед.  $HV_{0,05}$ . Окисление при температурах 550 – 650°C практически не влияет на микротвердость поверхности. Оксидное покрытие состоит из тонкой окисной пленки  $TiO_2$  в модификации анатаз. А при окислении выше 700°C окисел представлен диоксидом титана  $TiO_2$  в полиморфных модификациях анатаз и рутил. Микротвердость поверхности возрастает до значений 750 – 1000 ед.  $HV_{0,05}$  (табл. 3.1).

На толщину оксидного покрытия оказывает влияние не только температура окисления, но и его продолжительность. Поэтому влияние продолжительности окисления на качество и свойства термического оксидного покрытия изучали в процессе окисления при 900°C. На рисунке 3.4. приведен внешний вид образцов с термическим оксидным покрытием, образованным при температуре 900°C с уменьшением времени выдержки в течение 4, 2, 1, 0,5 и 0,17 часов. Осмотр образцов после окисления показал, что при всех временах выдержки на их поверхности формируется хрупкая окалина характерно темно-коричневого цвета (рис. 3.4). После окисления в течение 4, 2 и 1 часа из-за очень низкой прочности сцепления верхнего слоя окислы с образцом происходит его полное отслоение и осыпание, под которым наблюдается прочно сцепленный бездефектный нижний серый слой окислы (рис. 3.4 а-в). Следует отметить, что при уменьшении времени окисления до 0,5 и 0,17 часа мин адгезионная прочность окислы немного возрастает, что выражается в растрескивании и частичном отслоении его верхнего слоя (рис. 3.4 г, д).

Анализ графиков распределения микротвердости по глубине образцов показал, что уменьшение время выдержки с 4 часов до 0,17 часа приводит к уменьшению протяженности кислородосодержащего альфирированного слоя со 150 до 40 мкм (рис. 3.5).



а)

б)

в)



г)

д)

Рисунок 3.4 – Внешний вид образцов из сплава ВТ6 с оксидным покрытием после окисления в воздушной атмосфере при температуре 900°С в течение 4 (а), 2 (б), 1 (в), 0,5 (г) и 0,17 (д) часов

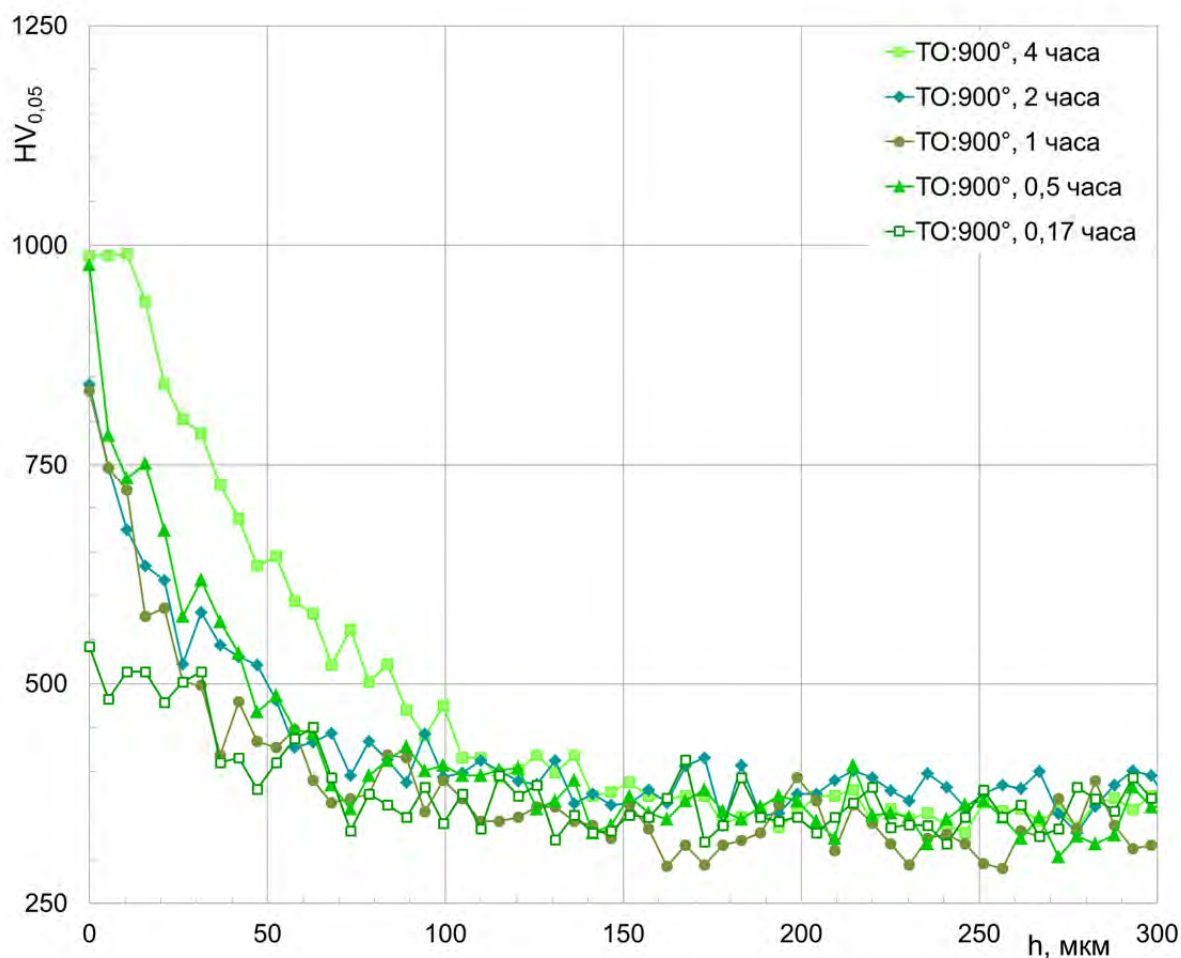


Рисунок 3.5 – Влияние времени выдержки при термическом окислении при  $900^\circ\text{C}$  на глубину диффузионной зоны и толщину оксидного покрытия

Таблица 3.2 – Влияние продолжительности окисления при температуре  $900^\circ\text{C}$  на глубину диффузионной зоны и микротвердость оксидного покрытия на образцах из сплава ВТ6

Время окисления в воздушной атмосфере при $900^\circ\text{C}$ , часов	Глубина (h) диффузионной зоны, мкм	Микротвердость покрытия ед. $HV_{0,05}$
отожженное состояние	–	330 – 430
4 часа	120 – 140	1000
2 часа	110 – 130	995
1 час	70 – 90	850
0,5 часа	65 – 95	850
0,17 часа	35 – 45	550

Так же с уменьшением продолжительности окисления увеличивается интенсивность снижения твердости. Так после окисления в течение 4 часов наиболее интенсивное уменьшение твердости наблюдается до глубины 100 мкм, а после окисления в течение от 2 часов до 0,5 часа на глубине в интервале 50 – 30 мкм. После окисления в течении 10 мин характер изменение микротвердости носит более плавный характер. Однако вблизи поверхности наблюдаются площадка с неизменно повышенной твердостью протяженностью около 30 мкм, что, вероятно, связано с отсутствием диффузии кислорода в глубь металла и его концентрацией в приповерхностных слоях из-за малого времени окисления (рис. 3.5).

Значения микротвердости и толщина термического оксидного покрытия с альфированным слоем в зависимости от температуры окисления представлены в таблице 3.2. После окисления в течение 4 – 0,17 часа микротвердость покрытия лежит в интервале 1000 – 850 ед.  $HV_{0,05}$ , что в 3,5 – 2,5 раза выше микротвердости сплава ВТ6 в исходном деформированном состоянии (табл. 3.2). Данные результаты вместе с характером изменения микротвердости по глубине образца так же косвенно указывают на то, что при окислении на поверхности образцов формируется оксидное покрытие, состоящее из окисла с альфированным слоем. После окисления в течение 0,17 часа микротвердость окисла не высокая и составляет 550 ед.  $HV_{0,05}$ .

Таким образом, проведенные исследования показали, что уменьшение времени окисления при температуре 900°C с 4 часов до 0,17 часа хоть и способствует повышению адгезионной прочности термического оксидного покрытия, но так же приводит к уменьшению его толщины. Поэтому для создания эффективных против проникновения водорода барьерных «изолирующих» покрытий наиболее предпочтительно окисление в течение 4 часов.

### 3.2. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА И ВРЕМЕНИ АНОДИРОВАНИЯ НА ТОЛЩИНУ И СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ ВТ6

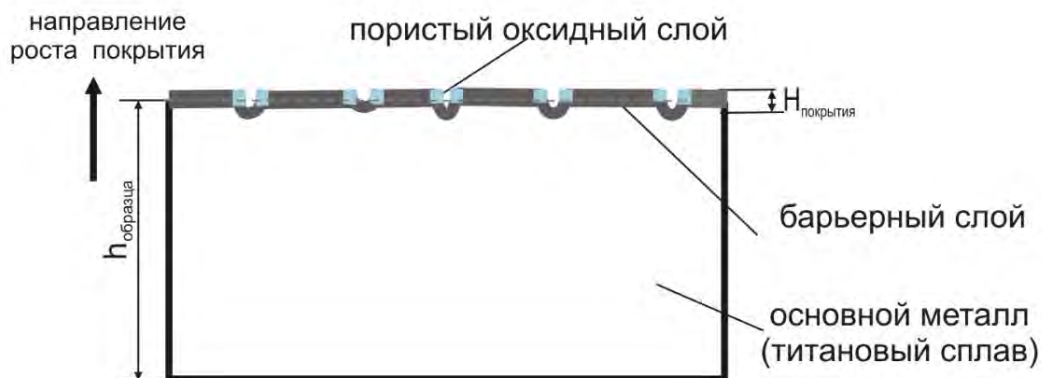
Альтернативными разновидностями барьерных покрытий комбинированного типа могут, является покрытия, сформированные в результате электролитических процессов [74]. Поэтому на следующем этапе работы было изучено влияние состава электролита и параметров обработки при электрохимическом анодном оксидировании (анодирование) и микро-дуговом оксидировании (МДО) на особенности формирования анодно-оксидных и оксидно-керамических барьерных покрытий на поверхности образцов из титанового сплава ВТ6. Основными показателями качества данных видов покрытий выступали их внешний вид, толщина, шероховатость и твердость.

В настоящей работе образцы в форме пластин со шлифованной поверхностью ( $R_a = 0,06 - 0,09$  мкм) подвергали классическому электрохимическому оксидированию в трех однокомпонентных электролитах на водной основе [80, 81]:

- Электролит № 1 – нейтральный раствор на основе натриевой соли борной кислоты ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ) для получения тонких покрытий барьерного типа;
- Электролит № 2 – фосфорнокислый раствор на основе ортофосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) для тонких покрытий пористого типа;
- Электролит № 3 – щавелевокислотный электролит на основе щавелевой кислоты ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ) для получения толстых покрытий пористого типа.

Перед началом процесса анодирования образцы обезжиривались в ультразвуковой ванне в мыльном растворе для удаления следов загрязнения и подвергались активации путем травления в смеси азотной и плавиковой кислот для удаления естественной оксидной пленки. После каждого этапа следовала промывка в проточной теплой воде и сушкой под потоком воздуха.

Анодную обработку во всех электролитах проводили в гальваностатических условиях, т.е. под действием постоянного тока при напряжении 30 В. При этом начало процесса электролиза, определяется конечной силой тока ( $I$ ), которая в



б)

Рисунок 3.6– Схема строения анодно-оксидного покрытия, сформированного при электрохимическом анодировании

Таблица 3.3. Режимы электрохимического анодирования образцов из титанового сплава ВТ6 в зависимости от состава электролита [80, 81]

Состав и кислотность водного электролита	$i$ , А/дм <sup>2</sup>	Рабочие параметры				
		I, А	U, В	t, °С	$\tau_{\text{общее}}$ , МИН	$\tau_{\text{покрытия}}^{30В}$ , МИН
Электролит № 1, рН=7 (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> +H <sub>2</sub> O)	0,5 – 4	0,7	30	23	3	2
Электролит № 2, рН=1,5 (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O)	0,2	0,5	30	23	6	1
Электролит № 3, рН=1,3 (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O)	1,0 – 1,5	0,3	30	23	10	5

свою очередь зависит от площади поверхности обрабатываемого образца ( $S_{\text{обр.}}=0,35 \text{ дм}^2$ ) и рассчитывается исходя из рекомендуемой плотности тока ( $i$ ) для применяемого электролита (табл. 3.3).

Для формирования однородных покрытий по сечению образцов, анодирование проводили со ступенчатым увеличением напряжения до рабочего значения (30В) и шагом 5В. В начальный момент устанавливали напряжение 5В и требуемую плотность тока. Время анодирования на каждой ступени составляло 1 минуту. После достижения рабочего напряжения процесс анодирования вели до уменьшения тока до нулевых значений. Проведенный визуальный осмотр образцов из сплава ВТ6 показал, что электрохимическое анодирование по выбранному режиму во всех трех электролитах приводит к образованию на поверхности сплошного анодно-оксидного покрытия голубого цвета (рис. 3.7). Самый яркий цвет покрытия получился на образце, обработанном в электролите № 2 ( $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{H}_2\text{O}$ ) (рис. 3.7 в). На образце после анодирования в электролите № 3 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4+\text{H}_2\text{O}$ ) сформировалось самое тусклое покрытие и обнаружались участки коричневого цвета похожие на питтинговую коррозию (рис. 3.7 г).

На рисунке 3.8 представлены результаты металлографического исследования структуры поверхности образцов в исходном состоянии и после анодирования, а в таблице 3.4 – данные измерения их шероховатости. Структура поверхности исходного образца после шлифовки и активации имеет характерный рельеф для травленного образца. Наблюдается незначительное количество крупных рисок (рис. 3.8 а). Шероховатость образца составляет 0,08 мкм. На поверхности образца после анодирования в не растворяемом электролите № 1 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7+\text{H}_2\text{O}$ ) наблюдается исчезновение травленного рельефа при сохранении крупных рисок (рис. 3.8 б). Шероховатость образца уменьшилась незначительно (табл. 3.4). Это может косвенно говорить, что сформированное анодно-оксидное покрытие достаточно тонкое. На образцах, проанодированных в растворяемых электролитах № 2 ( $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{H}_2\text{O}$ ) и № 3 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4+\text{H}_2\text{O}$ ) видны участки питтинговой коррозии характерного коричневого цвета.

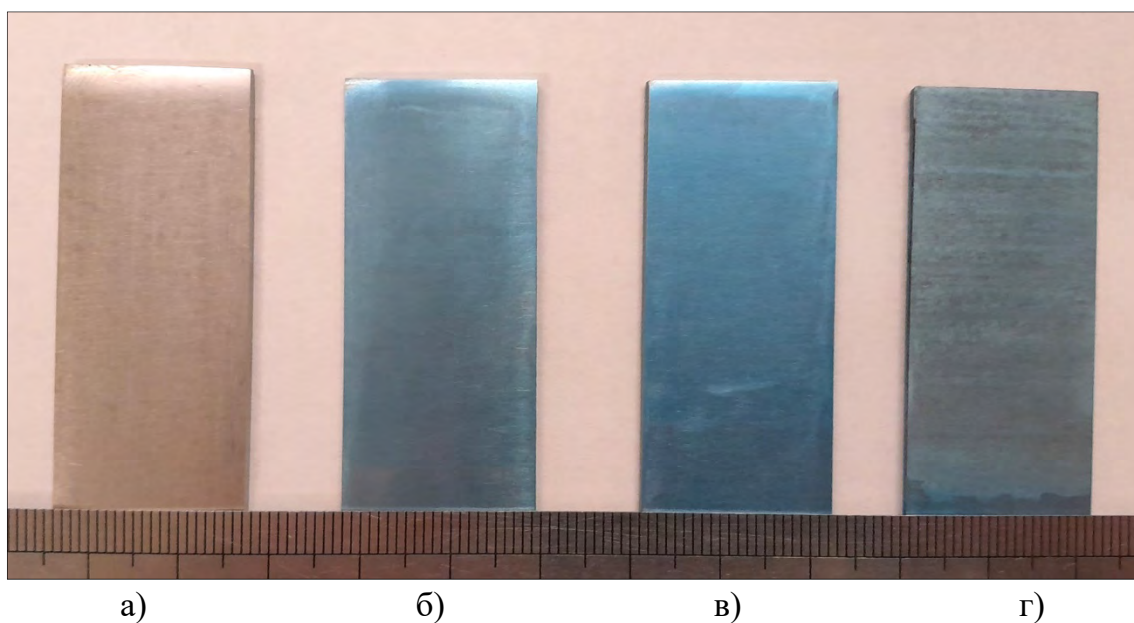


Рисунок 3.7 – Внешний вид образцов из сплава ВТ6 в исходном состоянии (а) и с анодно-оксидным покрытием после электрохимического анодирования в электролитах № 1 –  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7+\text{H}_2\text{O}$  (б), № 2 –  $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{H}_2\text{O}$  (в) и № 3 –  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4+\text{H}_2\text{O}$  (г)

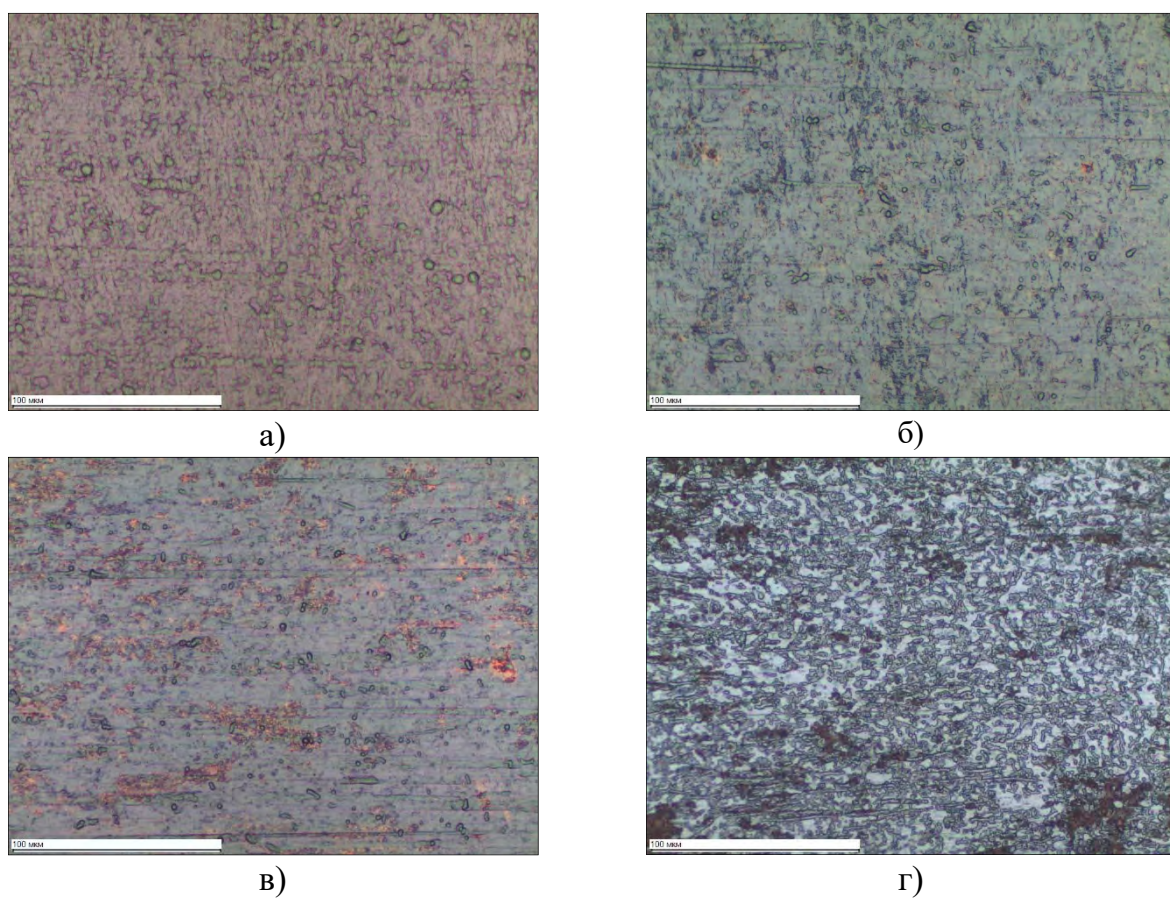


Рисунок 3.8 – Структура поверхности образцов из сплава ВТ6 в исходном состоянии (а) и с анодно-оксидным покрытием после электрохимического анодирования в электролитах № 1 –  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7+\text{H}_2\text{O}$  (б), № 2 –  $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{H}_2\text{O}$  (в) и № 3 –  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4+\text{H}_2\text{O}$  (г)



При этом на образце, обработанном в электролите № 3, так же наблюдается максимальное сглаживание рельефа исходного образца, что косвенно говорит о формировании более толстого покрытия. При этом уменьшение шероховатости не происходит – она соизмерима со значениями в шлифованном состоянии, что вероятно связано с коррозией образца в процессе анодирования (табл. 3.4). Следует отметить, что сформированные при этом рельеф может указывать на пористый тип покрытия (рис. 3.8 в). Сделанное предположение о толщине покрытия подтверждают данные полученные вихревым методом определения толщины покрытия (табл. 3.4). На основании данных рентгенофазового анализа определено, что при электрохимическом анодировании независимо от природы электролита фазовый состав покрытия однородный и состоит из диоксида титана  $TiO_2$  в полиморфной модификации брукит.

Таблица 3.4 – Геометрические параметры анодно-оксидного покрытия на образцах из сплава ВТ6 после электрохимического анодирования в зависимости от состава электролита

№ и состав электролита	Шероховатость поверхности образцов $R_a$ , мкм		Толщина покрытия $h$ , мкм
	после шлифовки и травления	после анодирования	
Электролит № 1 ( $Na_2B_4O_7+H_2O$ )	0,09	0,08	0,9
Электролит № 2 ( $H_3PO_4+H_2O$ )	0,07	0,05	1,8
Электролит № 3 ( $C_2H_2O_4+H_2O$ )	0,06	0,08	3,5

На следующем этапе работы были проведены комплексные исследования оксидно-керамического покрытия, сформированного в процессе микро-дугового оксидирования. Обработку проводили в лабораторной установке снабженной ванной-электролизером с теплообменником. Для обеспечения равномерной толщины формирующегося покрытия электролит постоянно перемешивался в процессе работы. После завершения процесса образцы с покрытием промывали в течение 5 минут под струей холодной проточной воды и сушили при температуре  $50^{\circ}C$  в сушильном шкафу в течение 1 часа.

Из литературных данных [82, 83] известно, что определяющее влияние на толщину и качество покрытия оказывает состав применяемого электролита, его температура и режим микро-дугового оксидирования. Поэтому для формирования толстых покрытий с низкой пористостью был выбран широко применяемый двухкомпонентный силикатно-щелочной (pH=9) водный раствор метасиликата натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) с гидроксидом натрия (NaOH) [84]. Метасиликат натрия является основным компонентом электролита и отвечает за толщину покрытия. Входящая в состав электролита добавка гидроксида натрия исполняет роль активатора (для травления) поверхности в процессе обработки. При этом его количество было минимально, для предотвращения сильного растрыва поверхности обрабатываемых образцов. Для обеспечения минимальной пористости формируемого покрытия и его наибольшей толщины (МДО-покрытия), рабочую температуру электролита поддерживали на уровне  $20^\circ\text{C}$ , а сам процесс микро-дугового оксидирования проводили в импульсном мягком анодно-катодном режиме с соотношением катодной и анодной плотности тока 0,8 – 1,0 (табл. 3.5).

На рисунке 3.9 представлена схема строения типичного оксидно-керамического покрытия, которое образуется при микро-дуговом оксидировании. В основе механизма формирования микро-дуговых оксидных покрытий лежит протекание электрохимического окисления поверхности обрабатываемых образцов под действием микро-дуговых разрядов. В таком покрытии можно выделить три основных слоя: верхний пористый оксидный слой, который обычно растет над поверхностью образца; внутренний барьерный (рабочий) слой, растущий в обе стороны от поверхности образца; нижний переходный (диффузионный) слой.

Проведенный визуальный осмотр образцов из титанового сплава ВТ6 показал, что на поверхности, полученной методом микро-дугового оксидирования в водном растворе силиката натрия с добавлением щелочи при варьировании импульсного напряжения анода, формируются матовые покрытия светло-серого цвета с вкраплениями белого цвета. Следует отметить, что при прочих равных параметрах обработки, наибольшее количество и размер таких вкраплений наблюдается на образце, обработанном при напряжении положительных импульсов (анода) равному 470 В (рис. 3.10).

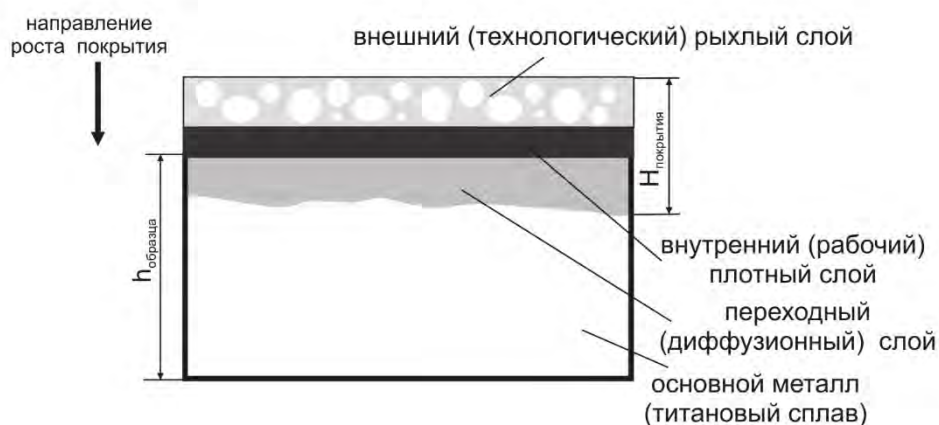


Рисунок 3.9– Схема строения микро-дугового оксидного покрытия сформированного при МДО

Таблица 3.5 – Параметры микро-дугового оксидирования образцов из титанового сплава ВТ6

Напряжение положительных импульсов (анод) $U_{рхх}$ , В	Напряжение отрицательных импульсов (катод) $U_{п}$ , В	Частота импульсов $f$ , Гц	Скважность положительных импульсов $d_p$ , %	Скважность отрицательных импульсов $d_n$ , %
450 – 470	40	1000	26	26

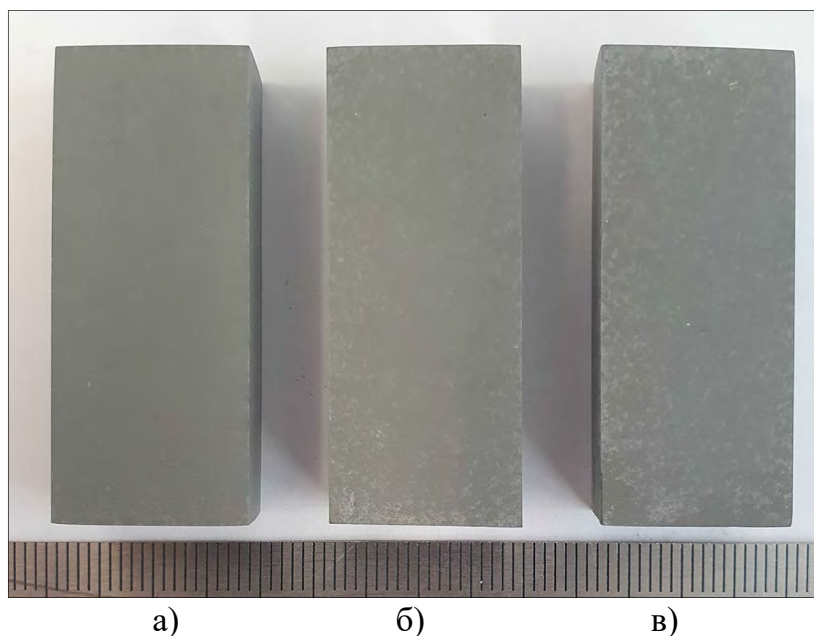


Рисунок 3.10 – Внешний вид образцов из сплава ВТ6 с микро-дуговым покрытием после МДО в растворе силиката натрия с гидроксидом натрия в зависимости от амплитуды положительных импульсов анода 450 В (а), 460 В (б) и 470 В (в)

По результатам рентгеноструктурного анализа, а также по литературным данным [83] установлено, что сформированное покрытие можно отнести к оксидно-керамическим покрытиям, с фазовым составом, состоящим преимущественно из диоксида титана  $TiO_2$  в модификациях анатаз и рутил и с включениями оксидов натрия ( $Na_2O$ ) и кремния ( $SiO_2$ ).

Проведенные металлографические исследования структуры оксидно-керамического микро-дугового покрытия показали, что с увеличением напряжения анода сформированное покрытие становится более «рыхлое». Самое ровное покрытие сформировалось на образце, обработанном при самом малом напряжении (450 В). Вся поверхность такого покрытия в поле зрения находится в фокусе. Белые вкрапления равномерно распределены по площади покрытия (рис. 3.11 а). С увеличением амплитуды положительных импульсов до 460 В поверхность покрытия приобретает волнообразный характер и наблюдаются отдельные участки с вкраплениями частиц белого цвета (рис. 3.11 б). Самое «рыхлое» покрытие формируется в процессе обработки при самом высоком напряжении анода (470 В). На поверхности видны участки, образованные частицами белого цвета, которые находятся на разном уровне. При перефокусировки объектива четко различима глубина рельефа сформированного покрытия (рис. 3.11 в). Результаты металлографического исследования подтверждаются данными замеров шероховатости, которая так же возрастает с увеличением напряжения положительных импульсов (табл. 3.6).

Проведенные измерения толщины микро-дугового покрытия методом вихревых токов показали, что самое тонкое (3,9 мкм) покрытие образуется при минимальном значении напряжения анода, а самое толстое (5,9 мкм) – при максимальном (табл. 3.6). Разница в толщине покрытия, сформированного при разных режимах, составляет порядка 2 мкм. Таким образом, прослеживается аналогичная зависимость увеличения толщины покрытия от напряжения положительных импульсов.

Микровердость микро-дугового покрытия независимо от режима обработки по сравнению с твердостью исходного образца (380 – 430 ед.  $HV_{0,05}$ ) возрастает незначительно и составляет 425 – 465 ед.  $HV_{0,05}$ .

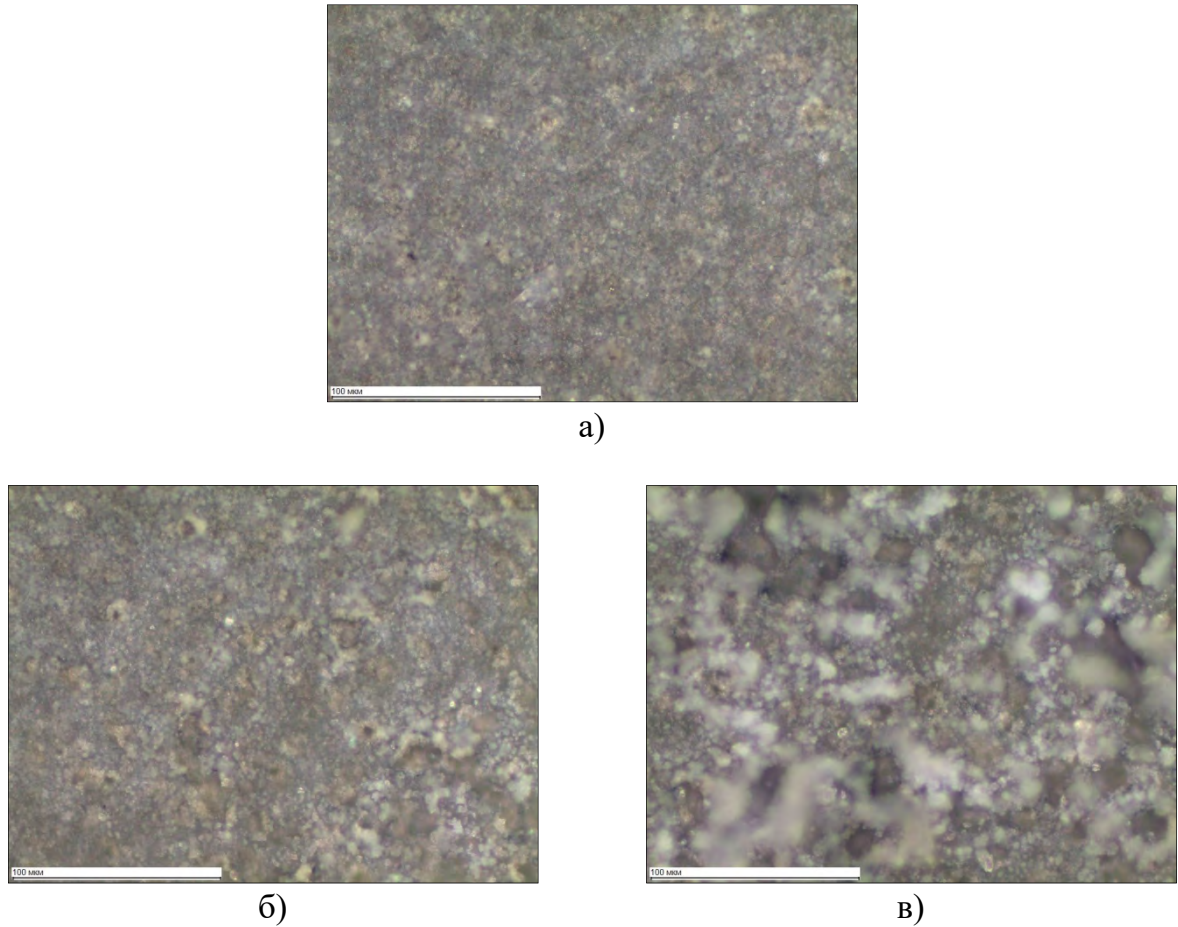


Рисунок 3.11 – Структура микро-дугового покрытия на образцах из сплава ВТ6 после МДО в растворе силиката натрия с гидроксидом натрия в зависимости от амплитуды положительных импульсов анода 450 В (а), 460 В (б) и 470 В (в)

Таблица 3.6 – Геометрические параметры микро-дугового покрытия на образцах из сплава ВТ6 после МДО

№ и состав электролита	Амплитуда положительных импульсов (анод) $U_{рхх}$ , В	Шероховатость поверхности образцов $R_a$ , мкм		Толщина покрытия $h$ , мкм
		после шлифовки	после МДО	
Электролит ( $Na_2SiO_3+NaOH+H_2O$ )	450	0,08	1,02	3,7 – 4,2
	460	0,09	1,15	4,4 – 4,7
	470	0,09	1,35	5,3 – 5,9

### **3.3. ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ ПРИ ВАКУУМНОЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКЕ НА ТОЛЩИНУ И СВОЙСТВА НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ ВТ6**

Изученные оксидные покрытия термического, анодного и микро-дугового происхождения имеют недостатки, такие как протяженные диффузионные слои, незначительная толщина или высокая пористость верхнего слоя покрытия. Поэтому на следующем этапе работы была исследована возможность применения вакуумной ионно-плазменной обработки для создания нитридного покрытия. Такое покрытие практически не образует диффузионной переходной зоны и имеет прочное сцепление с поверхностью полуфабриката [85].

Схема формирования покрытия из нитрида титана при вакуумной ионно-плазменной обработке на образцах из титановых сплавов представлена на рисунке 3.12. По классической классификации покрытий [74, 86] нитридное покрытие можно отнести к внешним покрытиям, которые образуются на поверхности образцов из атомарных потоков в вакууме. В таких покрытиях процессы образования адгезионных связей на границе раздела обеспечиваются за счет диффузии материала покрытия в подложку основы. Когезионная прочность самого нитридного покрытия определяется процессами бездиффузионного затвердевания материала покрытия.

В ранее проведенных собственных исследованиях [86, 119] было показано, что формирование покрытия нитрида титана с наилучшей адгезионной прочностью и минимально допустимым уровнем остаточных напряжений в покрытии обеспечивается при низкотемпературном напылении. Поэтому в работе процесс напыления нитрида титана на образцы из титанового сплава ВТ6 проводили при температуре 400°C. Продолжительность напыления составила 5, 20 30, 45 и 60 минут. Оценку качества сформированных нитридных покрытий проводили по их внешнему виду, толщине и состоянию поверхности.

Вначале был проведен визуальный осмотр внешнего вида образцов после напыления нитрида титана, а с помощью рентгеноструктурного анализа и растрового электронного микроскопа, изучен фазовый состав и структура сформированных покрытий.

Проведенные исследования показали, что на поверхности всех образцов образуются золотисто-желтое сплошное покрытие, содержащее монокристаллический нитрид титана  $\delta$ -TiN и  $\epsilon$ -нитрида титана ( $Ti_2N$ ) (рис. 3.13). При этом следует отметить, что после напыления в течении 5 и 20 минут через сформированные нитридные покрытия «проглядывается» рельеф структуры металла (рис. 3.13 а, б). Это косвенно говорит о незначительной толщине данных покрытий. Увеличение времени напыления нитрида титана до 30 минут и более приводит к формированию более плотного нитридного покрытия (рис. 3.13 в, г, д).

На следующем этапе работы, методом шарового истирания была определена толщина нитридного покрытия (рис. 2.2 в,г). Изучение следов истирания покрытия и металла образцов показали, что на всех образцах можно выделить две концентрические области – желтая область (кольцо) характерная для покрытия нитрида титана и темная область (круг) характерная для основного металла образцов. Следует отметить, что с увеличением продолжительности напыления увеличивается четкость границы раздела между данными областями и ширина кольца, отвечающего за нитридное покрытие (рис. 3.14). Обнаружено, что при всех режимах напыления с разных сторон одного и того же образца наблюдается различие в ширине колец покрытия, которая на одной стороне (сторона 1) образцов существенно тоньше чем на остальных пяти сторонах (сторона 2 – 6) (рис. 3.15). Это связано с расположением образцов в рабочей камере относительно катода.

На основании проведенных измерений и расчетов установлено, что сформированные при вакуумном ионно-плазменном напылении нитридные покрытия с пяти сторон образцов имеют одинаковую толщину по всей площади, а с одной стороны на всех образцах наблюдается формирование значительно более тонкого покрытия (рис. 3.15). Такое различие в толщине покрытия на образцах в пределах одного режима объясняется их ориентацией по отношению к катоду в процессе напыления при вакуумной ионно-плазменной обработке. Анализ полученных данных показывает, что увеличение времени напыления нитрида титана с 5 до 60 минут приводит к увеличению толщины покрытия на стороне 1 с 0,4 до 2,9 мм и на сторонах 2 – 6 с 0,66 мкм до 4,20 мкм, соответственно (рис. 3.15).

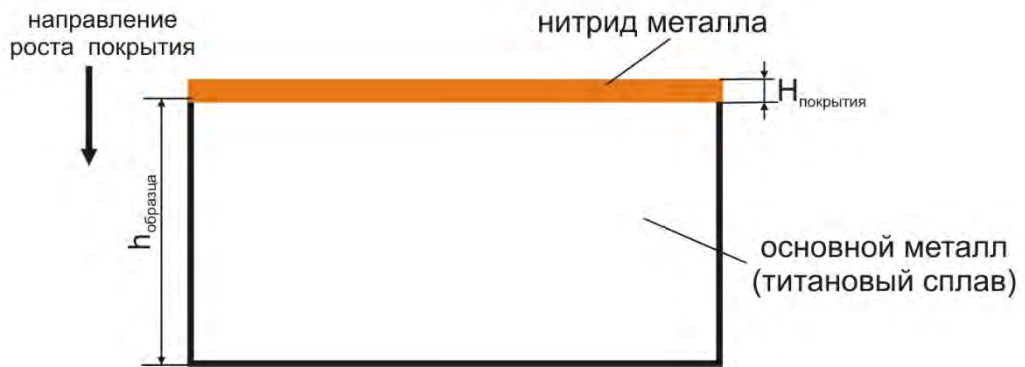


Рисунок 3.12 – Схема строения нитридного покрытия сформированного при вакуумной ионно-плазменной обработке

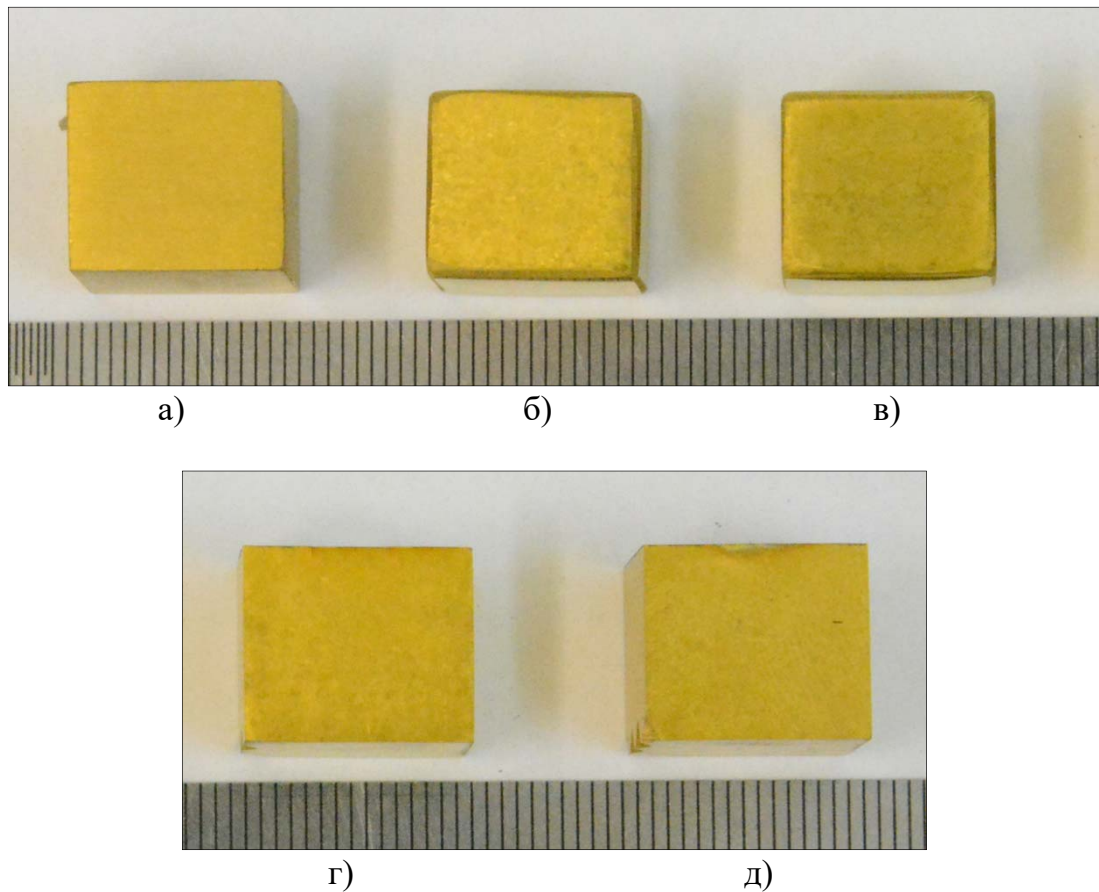


Рисунок 3.13 – Внешний вид образцов из сплава ВТ6 с нитридным покрытием после вакуумной ионно-плазменной обработки в течение 5 (а), 20 (б), 30 (в), 45 (г) и 60 (д) минут при температуре 400°C



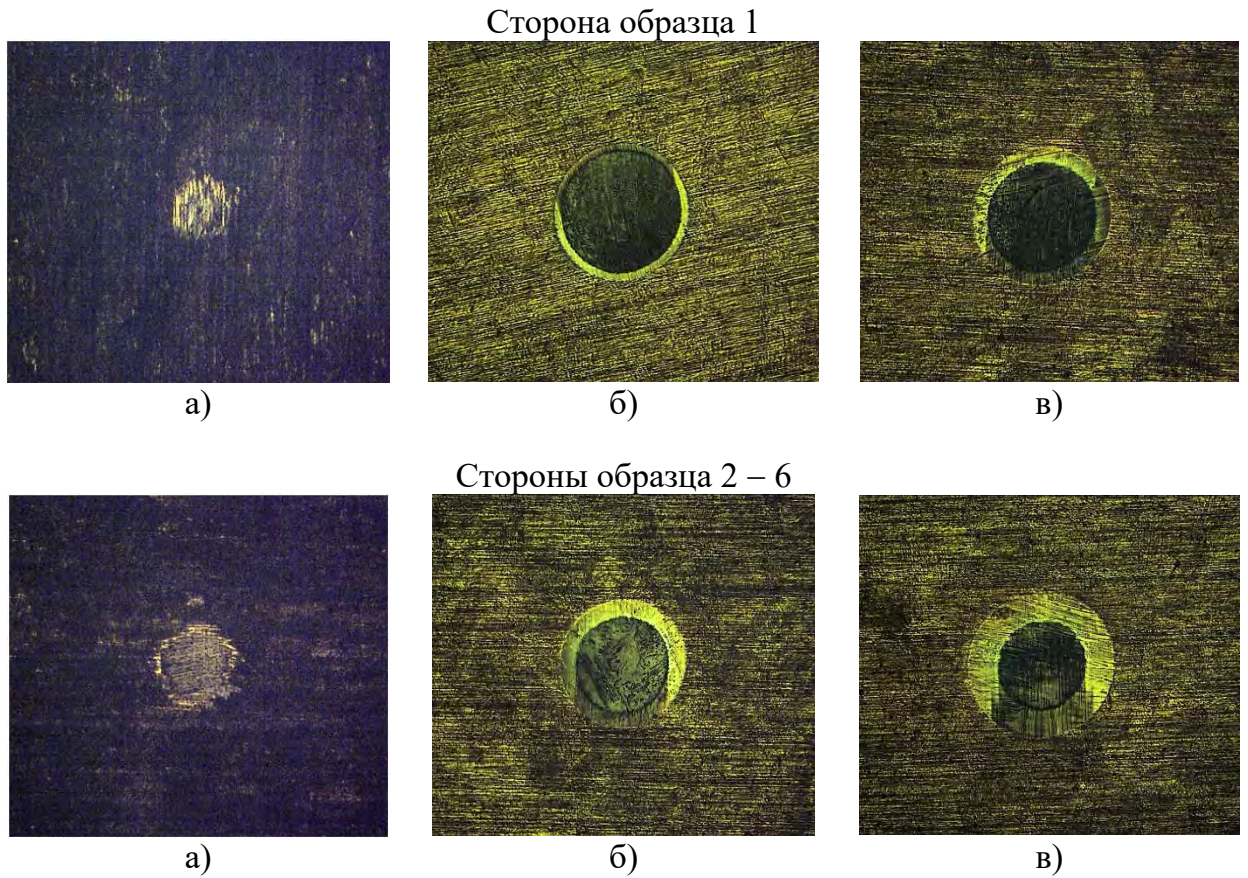


Рисунок 3.14 – Следы шарового истирания нитридного покрытия на образцах из сплава ВТ6 со стороны 1 (а, в, д) и сторон 2 – 6 (б, г, д) после напыления в течении 5 (а, б), 30 (в, г) и 60 (д, е) минут

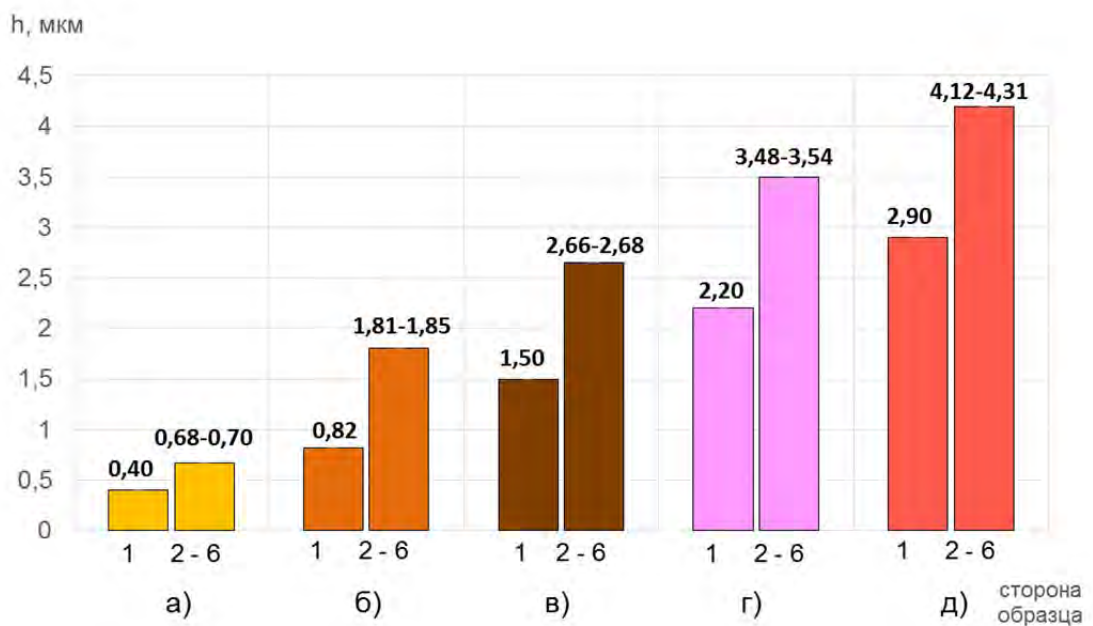


Рисунок 3.15 – Толщина нитридного покрытия, измеренная на 6-ти сторонах образцов из сплава ВТ6 после напыления при температуре 400°C в течении 5 (а), 20 (б), 30 (в), 45 (г) и 60 (д) минут

### **3.4. ВЛИЯНИЕ ВАКУУМНОГО ОТЖИГА НА СТОЙКОСТЬ ОКСИДНЫХ И НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ НА СПЛАВЕ ВТ6**

Проведенные исследования показали, что применение термической, электрохимической, микро-дуговой или вакуумной ионно-плазменной обработки позволяют сформировать на поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 оксидные или нитридные покрытия различной толщины, имеющие хорошую прочность сцепления с основой. Однако процессу насыщения образцов водородом предшествует высокотемпературный нагрев и выдержка в вакууме. Длительное воздействие температуры на ранее сформированные покрытия может приводить к их «растворению» или растрескиванию, что в свою очередь будет негативно сказываться на их барьерных свойствах по отношению к водороду. Поэтому на следующем этапе работы были проведены исследования по оценке стойкости сформированных оксидных и нитридных покрытий при обработке в вакууме. Выбор температуры нагрева и времени выдержки при вакуумном отжиге исходил из температурно-временных параметров наводороживающего отжига при легировании сплава водородом. Таким образом, вакуумный отжиг проводили по режиму: нагрев до температуре 800°C, выдержка в течение 1 часа и охлаждение с печью. Стойкость покрытий оценивали по их внешнему виду, состоянию поверхности покрытия и его толщине.

#### ***3.4.1. Стойкость оксидного покрытия при обработке в вакууме***

Осмотр внешнего вида образцов после вакуумного отжига, предварительно окисленных в интервале температур 550° – 800°C в течение 4 часов, показал, что в процессе обработки с вакууме происходит их полное или частичное растворение (рис. 3.16 а-е). Так поверхность образцов, с предварительным окислением при 550° и 600°C, имеет серебристый цвет, без следов ранее сформированного термического оксидного покрытия (рис. 3.16 а, б). Поверхность образцов, предварительно окисленных в интервале 650° – 900°C, после вакуумного отжига сохраняет свой темно-серый цвет. Фазовый состав поверхности образцов представлен  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами характерными для титанового сплава ВТ6.

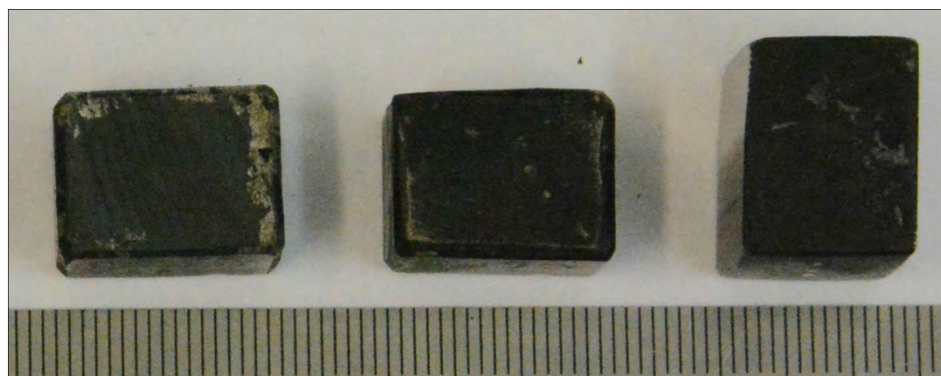


а)

б)

в)

г)



д)

е)

ж)

Рисунок 3.16 – Внешний вид образцов из сплава ВТ6 после вакуумного отжига при  $800^{\circ}$  в течение 1 часа предварительно окисленных в воздушной атмосфере при температурах  $550^{\circ}\text{C}$  (а),  $600^{\circ}\text{C}$  (б),  $650^{\circ}\text{C}$  (в),  $700^{\circ}\text{C}$  (г),  $750^{\circ}\text{C}$  (д),  $800^{\circ}\text{C}$  (е) и  $900^{\circ}$  (ж) в течение 4 часов

При этом на образцах с предварительной обработкой при температурах 650°, 700°, 750° и 800°C присутствуют участки с характерным металлическим блеском, свидетельствующие, что при обработке в вакууме происходит их частичное растворение (рис. 3.16 в, г, д, е). Фазовый состав поверхности образцов преимущественно представлен  $\alpha$ - и  $\beta$ - фазами с некоторым количеством  $\text{TiO}_2$ - фазы в модификации анатаз. Только образец предварительно окисленный при 900°C после вакуумного отжига полностью сохраняет сформированное оксидное покрытие (рис. 3.16 ж). Фазовый состав поверхности образца представлен диоксидом титана  $\text{TiO}_2$  в модификации анатаз.

Графики распределения микротвердости по глубине образцов показывают, что температура предварительного нагрева при формировании оксидного покрытия оказывает существенное влияние на толщину альфированного слоя после обработки в вакууме (рис. 3.16). Так толщина газонасыщенного слоя в образцах, предварительно обработанных в интервале температур при 550 – 650°C, после вакуумного отжига существенно не отличается от состояния после окисления («исходного»), что объясняется наличием очень тонкого окисла, сформированного в процессе окисления и его последующее «растворение» не сказывается ни на твердости, ни на глубине слоя. Твердость поверхности таких образцов соизмерим с твердостью исходных образцов (табл. 3.7). В то время как на образцах, предварительно окисленных при температурах 700°C и 750°C начинают протекать процессы диффузии кислорода из окалины в глубь металла с образованием газонасыщенных диффузионных зон протяженностью 15 мкм (рис. 3.17). Следует отметить, что твердость поверхности образцов снижается по сравнению с твердостью их поверхности после термического окисления, что косвенно так же говорит о «подрастворении» верхних слоев оксидного термического покрытия.

На образцах с оксидным покрытием сформированном в процессе окисления при 800°C, наблюдается активация процессов диффузии кислорода по сравнению с процессами растворения самого покрытия. Это выражается в существенном увеличении протяженности альфированного слоя со 100 до 120 мкм (табл. 3.7).

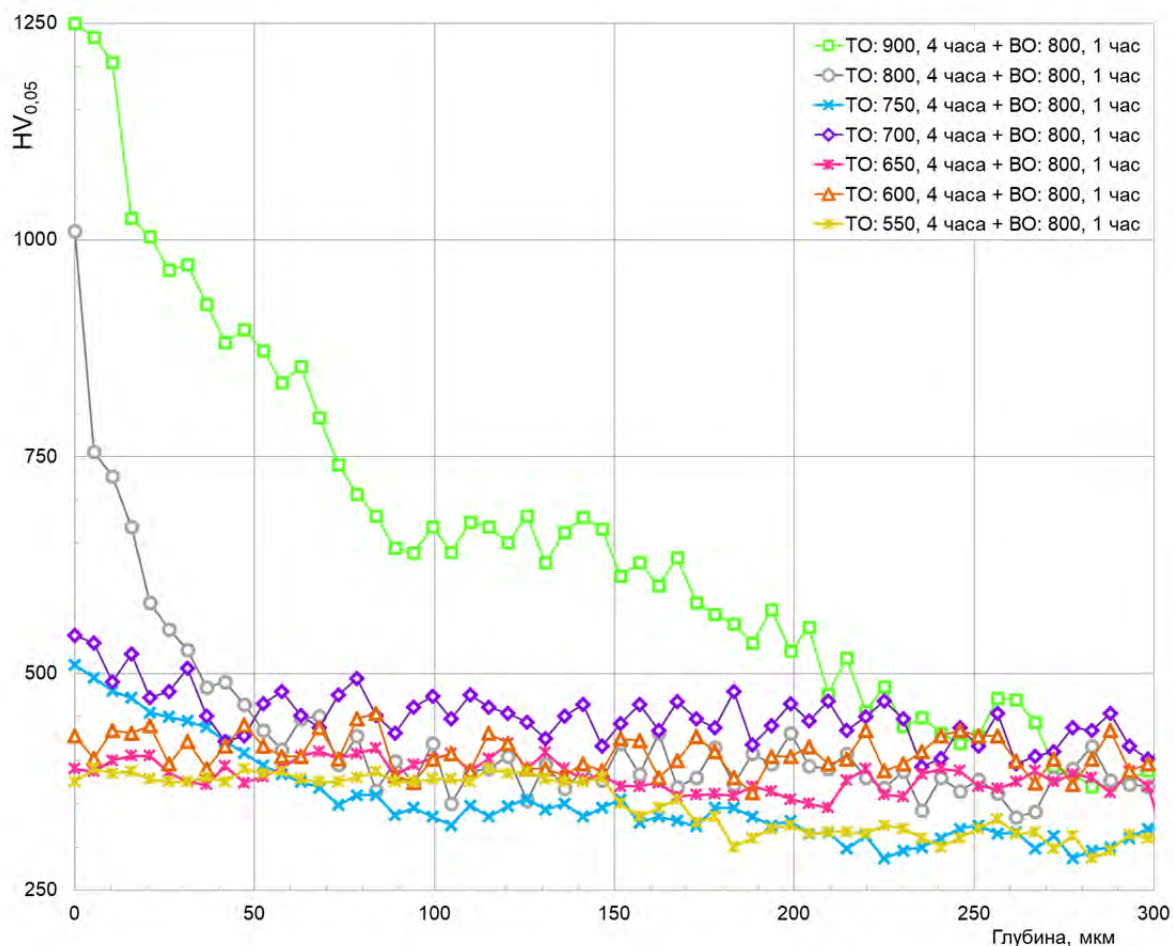


Рисунок 3.17 – Влияние вакуумного отжига при 800°C в течении 1 часа на глубину диффузионной зоны и толщину оксидного покрытия на образцах из сплава ВТ6 предварительно термически окисленных термического в течение 4 часов

Таблица 3.7 – Влияние вакуумного отжига при 800°C в течении 1 часа температуры на глубину диффузионной зоны и микротвердость термического оксидного покрытия на образцах из сплава ВТ6

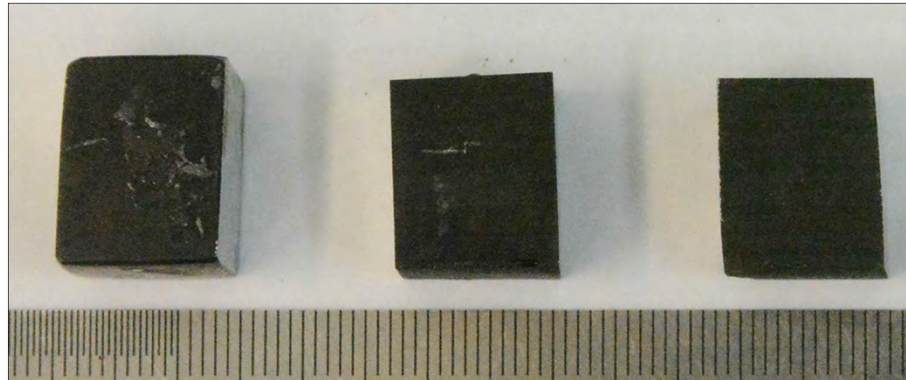
Температура окисления в воздушной атмосфере, °С	Режим вакуумного отжига, °С	Глубина (h) диффузионной зоны, мкм	Микротвердость покрытия ед. HV <sub>0,05</sub>
отожженное состояние	–	–	330 – 430
550°	800°C, 1 час	0	375
600°		0	430
650°		0	390
700°		10 – 15	550
750°		10 – 15	360
800°		110 – 130	1010
900°		240 – 260	1250

Следует отметить, что характер изменения микротвердости по глубине образца имеет нисходящий вид с наиболее резким и значительным падением твердости (с 1000 до 430 ед.  $HV_{0,05}$ ) на глубине до 50 мкм, затем изменение твердости происходит в интервале 430 – 350 ед.  $HV_{0,05}$ . Это связано с тем, что в процессе вакуумного отжига протекает диффузия кислорода в глубь образца.

Наиболее значительное увеличение протяженности газонасыщенного слоя со 120 мкм до 250 мкм после вакуумного отжига наблюдается на образцах с оксидным покрытием, сформированным при температуре 900°C (табл. 3.6). Однако характер изменения микротвердости имеет иной вид: на глубине до 90 мкм происходит резкое уменьшение твердости; далее до глубины 120 мкм наблюдается более плавное снижение твердости с выходом на глубине 250 мкм на уровень твердости основного металла (рис. 3.17). Это связано с тем, что в процессе вакуумного отжига практически не происходит растворение оксидного покрытия и большая часть кислорода из окалина диффундирует вглубь металла.

На рисунке 3.18 представлены образцы из сплава ВТ6, предварительно окисленные в воздушной атмосфере при температуре 900°C в течение разного времени, после вакуумного отжига. Визуальный осмотр внешнего вида образцов с термическим оксидным покрытием показал, что после вакуумного отжига оно сохраняет свой темно-коричневый цвет (рис. 3.18). При этом на образце предварительно окисленном в течение 0,17 часа наблюдается частичное «растворение» оксидного слоя, что выражается в присутствии на поверхности образца областей серебристого цвета свободных от покрытия (рис. 3.18 д)

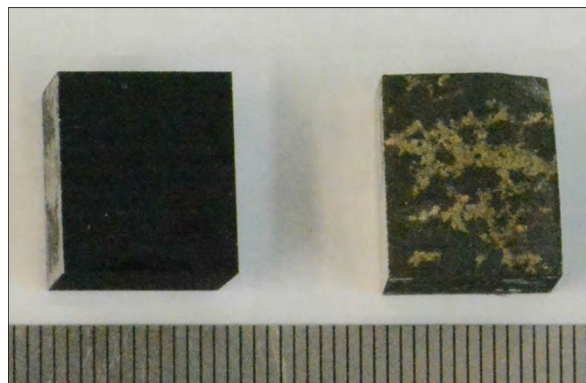
Анализ графиков распределения микротвердости по глубине образцов с термическим оксидным покрытием сформированным при 900°C в течении разного времени после вакуумного отжига показал, что общие закономерности изменения твердости окалина с альфированным слоем по глубине образцов сохраняется (рис. 3.19). Так же с уменьшением продолжительности окисления наблюдается смена процесса диффузии кислорода вглубь образцов на процесс растворения окалина, что выражается в уменьшении интенсивности снижения твердости.



а)

б)

в)



г)

д)

Рисунок 3.18 – Внешний вид образцов из сплава ВТ6 после вакуумного отжига при  $800^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа предварительно окисленных в воздушной атмосфере при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  в течение 4 (а), 2 (б), 1 (в), 0,5 (г) и 0,17 (д) часов

Так после окисления при температуре 900°C с уменьшением времени выдержки до 240 и 120 минут наиболее интенсивное уменьшение твердости наблюдается до глубины 100 мкм, далее наблюдается плавное уменьшение твердости с выходом на плато на глубине 250 и 200 мкм соответственно, и твердостью 450 ед.  $HV_{0,05}$ . Уровень твердости основного металла (330 ед.  $HV_{0,05}$ ) не достигается, т.к. в процессе вакуумного отжига происходит диффузия кислорода из окалины вглубь металла с образованием диффузионной кислородосодержащей зоны (табл. 3.7). Интенсивное уменьшение твердости на образцах предварительно окисленных в течение 60 и 30 мин происходит до глубины до 50 и 40 мкм соответственно, а на глубине 150 – 170 мкм наблюдается выход на плато с твердостью 400 – 430 ед.  $HV_{0,05}$ . После окисления в течение 10 мин характер изменения микротвердости носит более плавный характер без четко выраженной границы перехода окалины в альфированный кислородосодержащий слой. Такой характер изменения твердости объясняется тем, что газонасыщение поверхности образца в процессе термического окисления незначительное за счет непродолжительного пребывания образца в печи, а при последующем вакуумном отжиге протекает растворение окалины, а не диффузия кислорода. На графике распределения микротвердости по глубине образца вблизи поверхности наблюдаются площадка с неизменно повышенной твердостью протяженностью около 40 мкм, а затем происходит плавное снижение твердости с выходом на плато на глубине 70 мкм с твердостью 350 – 370  $HV_{0,05}$  сопоставимой с твердостью основного металла (табл. 3.8).

Значения микротвердости и толщина термического оксидного покрытия с альфированным слоем в зависимости от температуры окисления после вакуумного отжига представлены в таблице 3.8. После вакуумного отжига твердость термического оксидного покрытия на образцах, предварительно окисленных в течение от 240 до 30 минут, лежит в интервале 1250 – 1175 ед.  $HV_{0,05}$ , что в 3,8 – 3,5 раза выше микротвердости сплава ВТ6 в исходном деформированном состоянии (табл. 3.1). Данные результаты вместе с характером изменения микротвердости по глубине образцов так же косвенно указывают на то, что при вакуумном отжиге



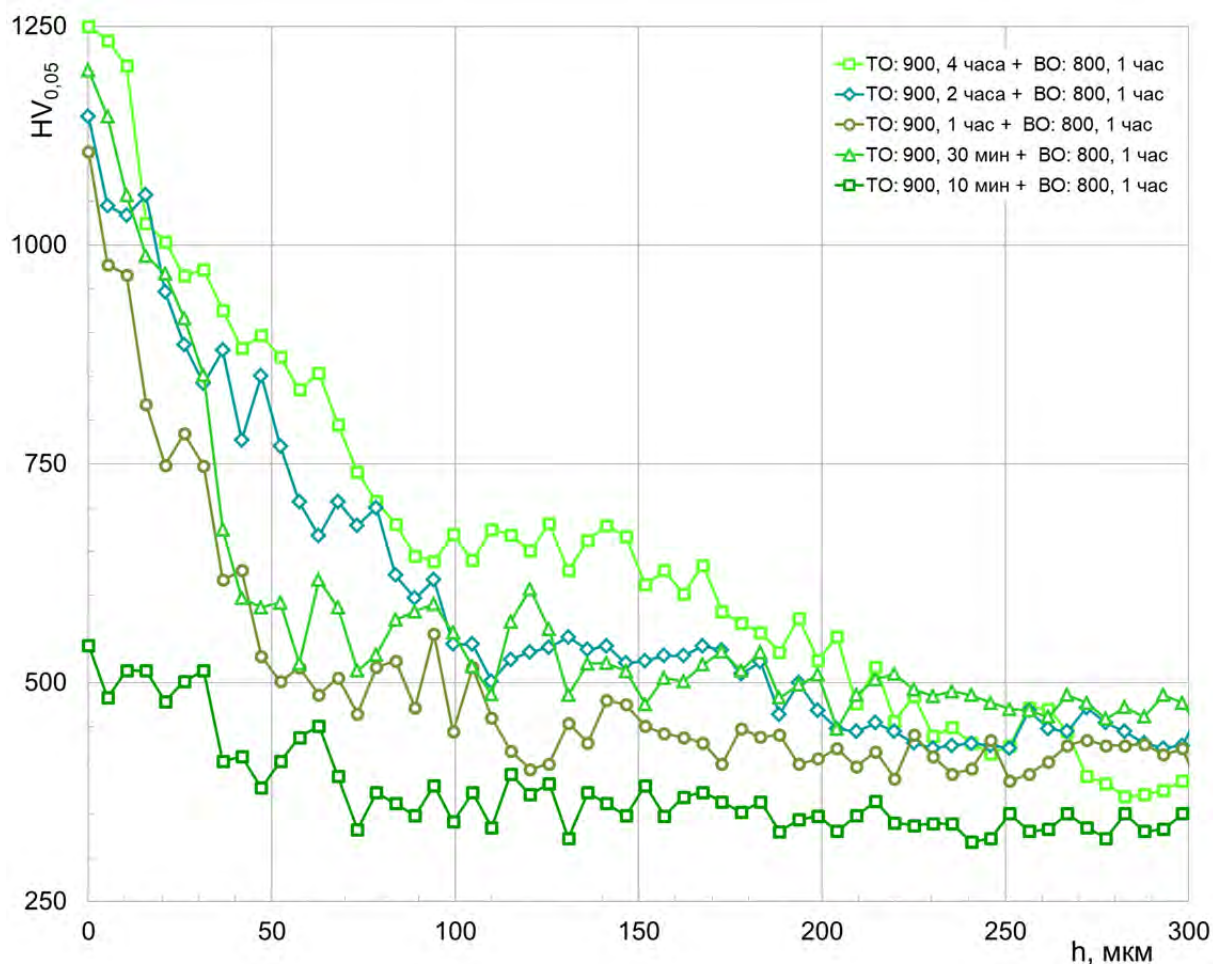


Рисунок 3.19 – Влияние вакуумного отжига при 800°C в течение 1 часа на глубину диффузионной зоны и толщину оксидного покрытия на образцах из сплава ВТ6 предварительно окисленных в воздушной атмосфере при температуре 900°C в течении разного времени

Таблица 3.8 – Влияние вакуумного отжига при 800°C в течении 1 часа на глубину диффузионной зоны и микротвердость термического оксидного покрытия на образцах из сплава ВТ6

Время окисления в воздушной атмосфере при 900°C, часы	Режим вакуумного отжига, °C	Глубина (h) диффузионной зоны, мкм	Микротвердость покрытия ед. HV <sub>0,05</sub>
отожженное состояние	–	–	330 – 430
4 часа	800°C, 1 час	240 – 260	1250
2 часа		180 – 220	1150
1 час		80 – 100	1110
0,5 часа		80 – 100	1175
0,17 часа		80 – 100	545

происходит диффузия кислорода вглубь образцов, что приводит к увеличению протяженности альфированного слоя. Твердость покрытия после вакуумного отжига на образцах, окисленных в течение 10 мин составляет 545ед. HV<sub>0,05</sub>.

Таким образом, проведенные исследования показали, что после вакуумного отжига наблюдается полное «растворение» термических оксидных покрытий, сформированных при низкотемпературном окислении и высокотемпературном окислении в течении 10 мин. Окисление при 900°C в течение 2, 1 и 0,5 часа хоть и позволяет сформировать относительно стойкие против растворения оксидные покрытия, но возможно, что при более длительной вакуумной обработке может происходить их «растворение». Поэтому для создания эффективных против проникновения водорода барьерных «изолирующих» покрытий наиболее предпочтительно окисление проводить при температуре 900°C в течение 4 часов.

#### ***3.4.2. Стойкость анодно-оксидного покрытия при обработке в вакууме***

На следующем этапе работы была изучена стойкость анодно-оксидного и микро-дугового оксидного покрытия сформированного на образцах из сплава ВТ6 при обработке в вакууме. Для этого образцы отжигали в вакууме при температуре 800°C в течение 1 часа. Охлаждение проводили совместно с печью. Извлечение образцов из вакуумной печи осуществляли, когда температура в рабочей камеры печи составляла менее 100°C, чтобы исключить «подокисления» образцов на воздухе. Оценку состояния покрытия проводили по его внешнему виду, толщине, шероховатости и твердости.

Визуальный осмотр образцов с анодно-оксидным покрытием после вакуумного отжига показал, что поверхность всех образцов изменяет цвет с ярко-голубого на серо-коричневый и становится не отличимой от поверхности исходного образца после шлифовки и травления, что говорит о растворении покрытия в процессе обработки (рис. 3.20). На поверхности образца предварительно проанодированном в электролите № 1 хорошо виден рельеф исходного состояния в виде рисок (рис. 3.21 а, б).

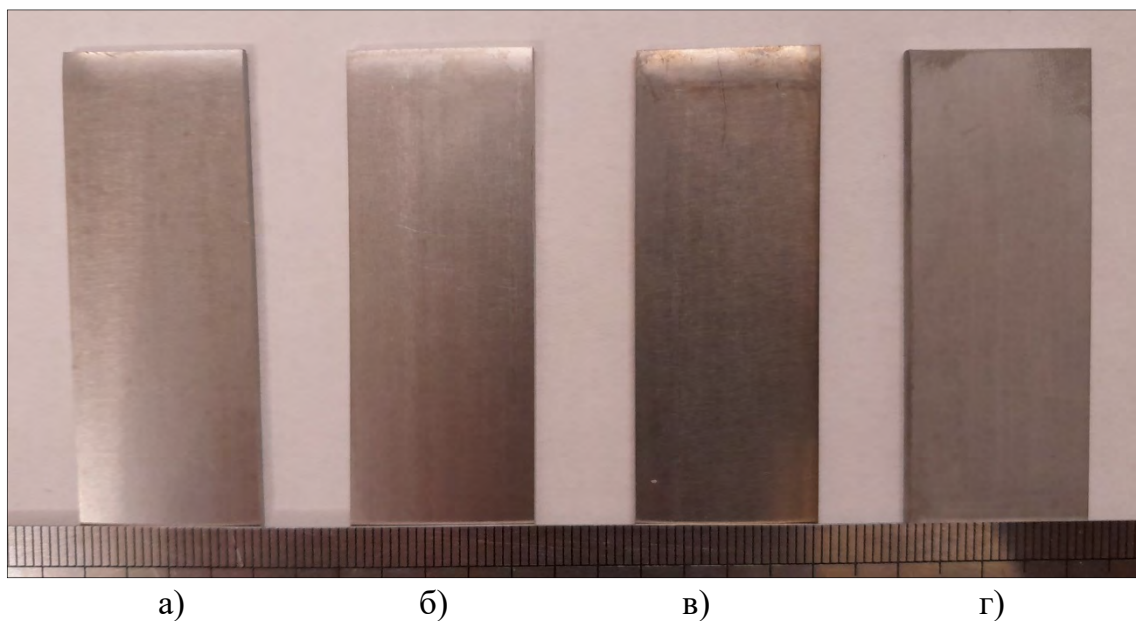


Рисунок 3.20– Внешний вид образцов из сплава ВТ6 в исходном состоянии (а) и с анодно-оксидным покрытием из электролита № 1 –  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (б), № 2 –  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (в) и № 3 –  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (г) после вакуумного отжига при  $800^\circ\text{C}$  в течение 1 часа

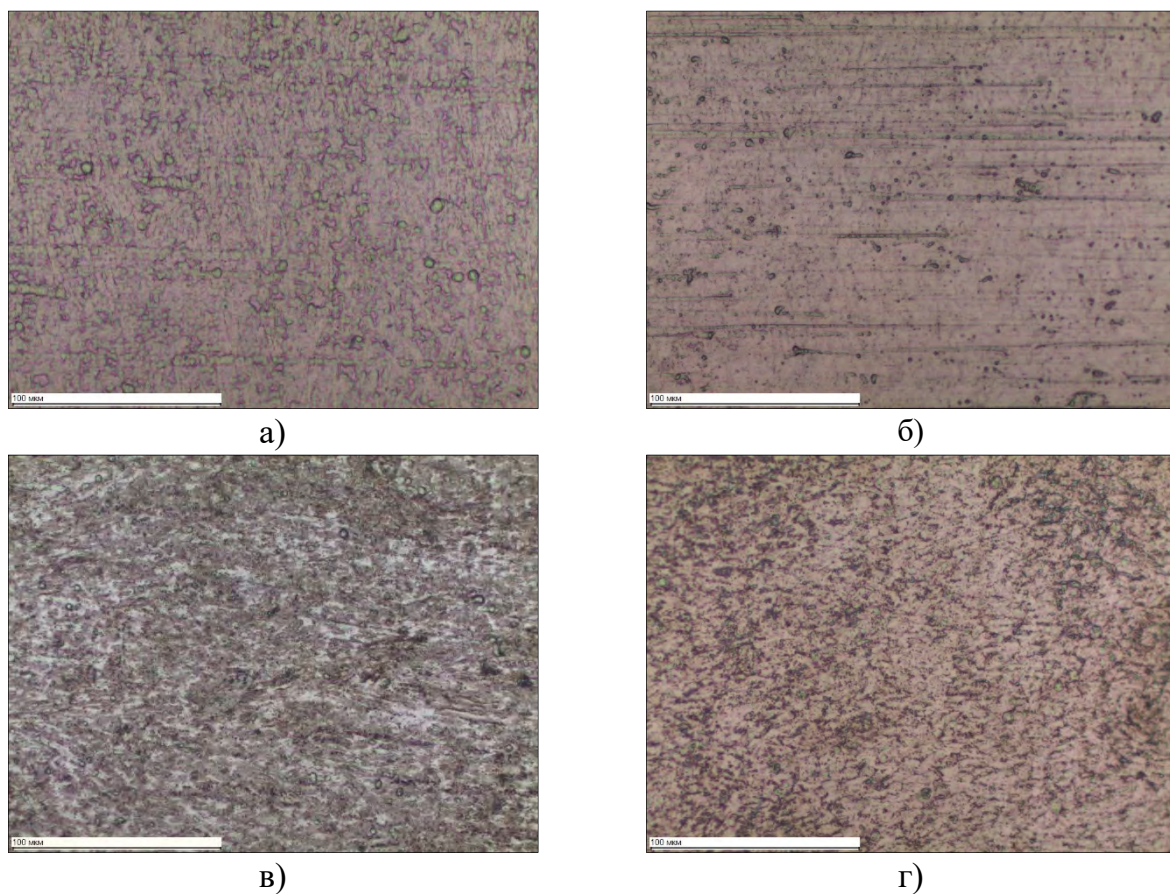


Рисунок 3.21 – Структура поверхности образцов из сплава ВТ6 в исходном состоянии (а) и анодно-оксидного покрытия в электролитах № 1 –  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (б), № 2 –  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (в) и № 3 –  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (г) после вакуумного отжига при  $800^\circ\text{C}$  в течение 1 часа

Поверхность образцов после вакуумного отжига с предварительным анодированием в электролитах № 2 и № 3 проступает макроструктура образца (рис. 3.21 в, г). Поверхность всех образцов под микроскопом имеет светло-коричневый цвет.

Шероховатость образцов с анодно-оксидным покрытием после вакуумного отжига увеличилась до значений шероховатости образцов в исходном (шлифовка с травлением) состоянии. Результаты определения толщины покрытия показали практически нулевые значения, что так же подтверждает факт растворения покрытия в процессе вакуумного отжига (табл. 3.9).

Таблица 3.9 – Геометрические параметры анодно-оксидного покрытия на образцах из сплава ВТ6 после электрохимического анодирования в зависимости от состава электролита

№ и состав электролита	Шероховатость поверхности образцов $R_a$ , мкм		Толщина покрытия $h$ , мкм
	после шлифовки и травления	после вакуумного отжига	
Электролит № 1 (HCl+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O)	0,09	0,09	0,032
Электролит № 2 (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O)	0,07	0,06	0,048
Электролит № 3 (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O)	0,06	0,07	0,045

Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что на дифрактограммах, снятых со всех образцов, кроме рефлексов характерных для  $\alpha$ - и  $\beta$ - фаз титанового сплава ВТ6, какие-либо другие рефлексы присущие оксидам титана отсутствуют, что так же косвенно говорит об растворении анодно-оксидного покрытия в процессе вакуумного отжига.

Таким образом, с помощью электрохимического анодирования, не удастся сформировать на поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 стойкие к обработке в вакууме анодно-оксидное барьерное покрытия. Такие покрытия при наводороживающем отжиге будут растворяться и пропускать водород со всех сторон образца, что не приемлемо.

### ***3.4.3. Стойкость микродугового оксидного покрытия при обработке в вакууме***

Методом микродугового оксидирования на образцах из титанового сплава было сформировано плотное покрытие толщиной 3,9 – 5,9 мкм. Но принимая во внимание [82, 83], что микродуговое (далее МДО-покрытие) покрытие по природе пористое и объемная доля пор увеличивается с толщиной, то для оценки его стойкости при обработке в вакууме был выбран образец, на котором покрытие имело меньшую толщину (4,1 мкм) и «рыхлость» покрытия (см. рис. 3.11 а).

После вакуумного отжига поверхность образца с микро-дуговым покрытием приобретает черный матовый цвет (рис. 3.22). Вкрапления белого цвета в покрытии сохраняются. При этом они распределены неравномерно по площади покрытия: присутствуют как участки только с очень мелкими вкраплениями, так и области с большим количеством крупных вкраплений (рис. 3.23 а, в). В результате вакуумного отжига покрытие становится более «рыхлым», что выражается в появлении характерного волнообразного рельефа покрытия (рис. 3.23 б, г). При этом шероховатость покрытия уменьшается и составляет по  $R_a=0,92$  мкм. Такое изменение характера поверхности связано с некоторым растравом в процессе обработки. Толщина сформированного оксидно-керамического покрытия после вакуумного отжига практически не изменяется и составляет 4,0 мкм.

Фазовый состав МДО-покрытие после вакуумного отжига так же не претерпел существенных изменений и представлен диоксидом титана  $TiO_2$  в полиморфных модификациях анатаз и рутил с включениями аморфных оксидов натрия ( $Na_2O$ ) и кремния ( $SiO_2$ ).

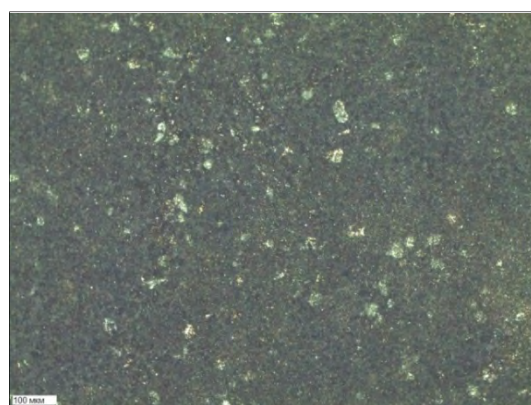
Таким образом, с помощью микро-дугового оксидирования образцов из титанового сплава ВТ6 возможно сформировать на их поверхности оксидно-керамическое МДО-покрытие покрытие стойкое к растворению при обработке в вакууме. Однако наличие пор в покрытии может негативно сказаться на барьерных свойствах покрытия при проведении наводороживающего отжига.



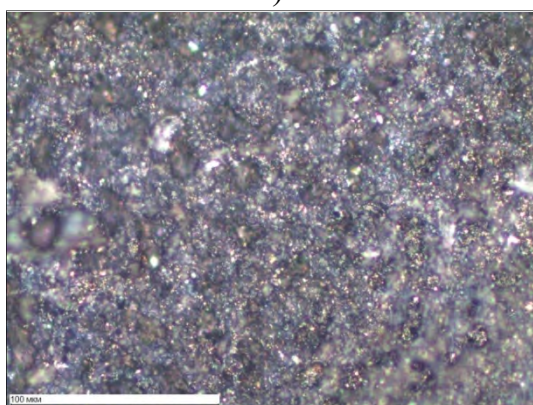
Рисунок 3.22 – Внешний вид образцов из сплава ВТ6 с микро-дуговым оксидным покрытием после МДО в растворе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$  в течение 5 минут и последующего вакуумного отжига при  $800^\circ\text{C}$  в течении 1 часа



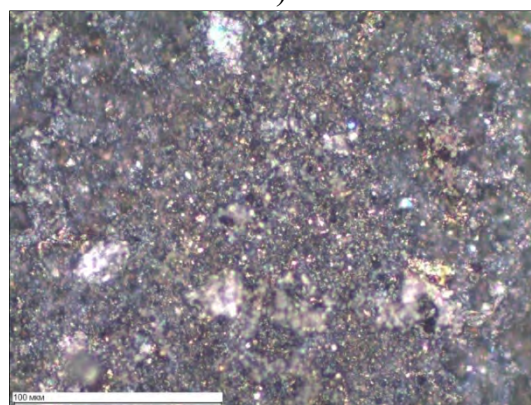
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.23 – Структура микро-дуговым оксидным покрытием на образцах из сплава ВТ6 после МДО и последующего вакуумного отжига при  $800^\circ\text{C}$  в течении 1 часа: участки с малым количеством (а, б) и большим количеством (в, г) белых вкраплений

#### **3.4.4. Стойкость нитридного покрытия при обработке в вакууме**

Для оценки стойкости нитридных покрытий в процессе обработки в вакууме все образцы из сплава ВТ6 были подвергнуты вакуумному отжигу при температуре 800°C в течении 1 часа. Стойкость нитридных покрытий оценивали с помощью визуального контроля их внешнего вида и измерения их толщины методом шарового истирания (рис. 2.4 в, г).

Осмотр внешнего вида образцов после вакуумного отжига показал, что сформированные нитридные покрытия при всех режимах напыления сохраняют золотисто-желтый цвет без потускнения. Сохраняется так же сплошность покрытий. Следов отслоения нитридных покрытий от образцов не обнаружено (рис. 3.24). Следует отметить, что сохраняется и рельеф поверхности образца, проглядывающий через нитридное покрытие напыленное в течение 5 и 20 минут (рис. 3.24 а, б).

Проведенные с 6-ти сторон образцов измерения толщины нитридных покрытий показали незначительное уменьшение толщины покрытия не более чем на 0,06 мкм (рис. 3.25). На стороне, обращенной против катода, толщина нитридного покрытия в 1,7 раза меньше по отношению к остальным 5-ти сторонам образца. Следует отметить, что данная сторона образца в последующем будет использоваться для осуществления однонаправленного «входа» водорода.

Из исследований [86, 119] известно, что даже при низкотемпературной вакуумной ионно-плазменной обработке в покрытии из нитрида титана сохраняются остаточные напряжения, которые в процессе последующего нагрева могут увеличиваться и приводить к растрескиванию нитридного покрытия. Поэтому далее с помощью растрового электронного микроскопа была исследована структуры нитридного покрытия.

Проведенные исследования показали, что после вакуумного отжига на образцах с нитридным покрытием, напыленным в течение 5 и 20 минут дефектов в виде пор, трещин не выявлено; присутствует незначительная «рыхлость» (рис. 3.26 а, б).

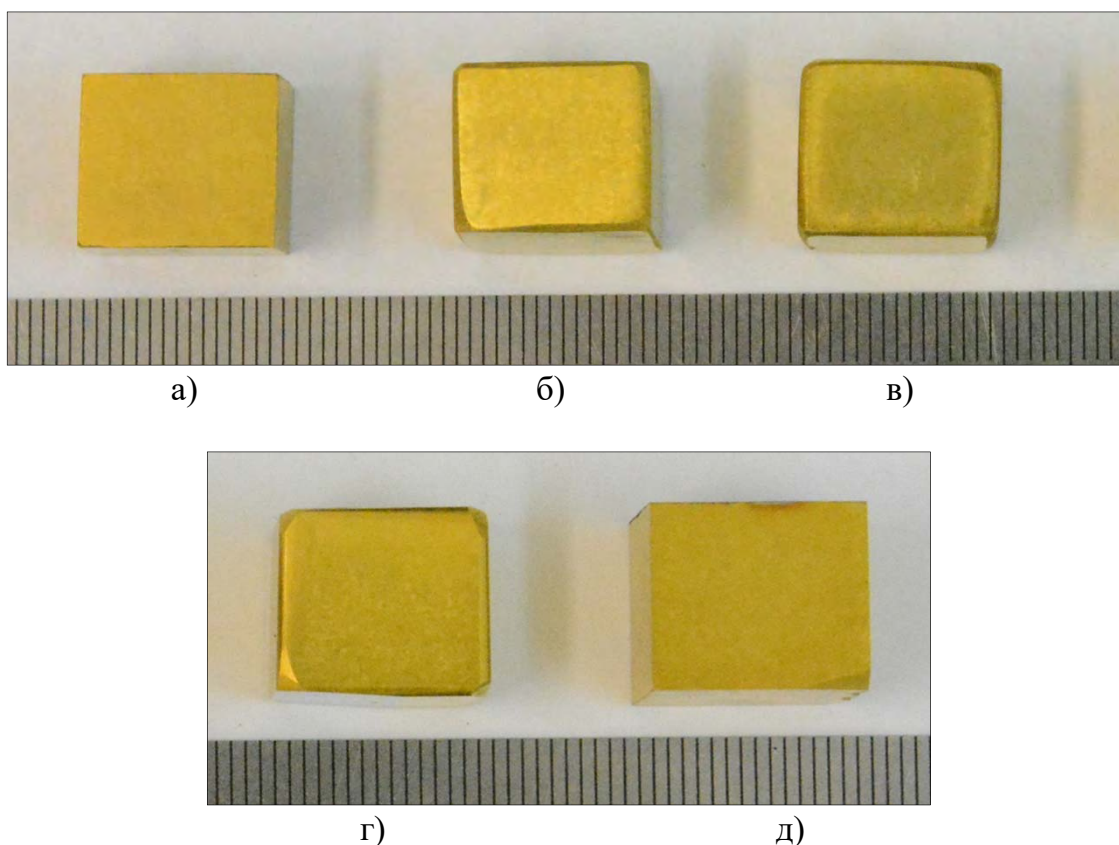


Рисунок 3.24 – Внешний вид образцов из сплава ВТ6 с нитридным покрытием после напыления при температуре 400°С в течении 5 (а), 20 (б), 30 (в), 45 (г) и 60 (д) минут и вакуумного отжига при 800° в течение 1 часа

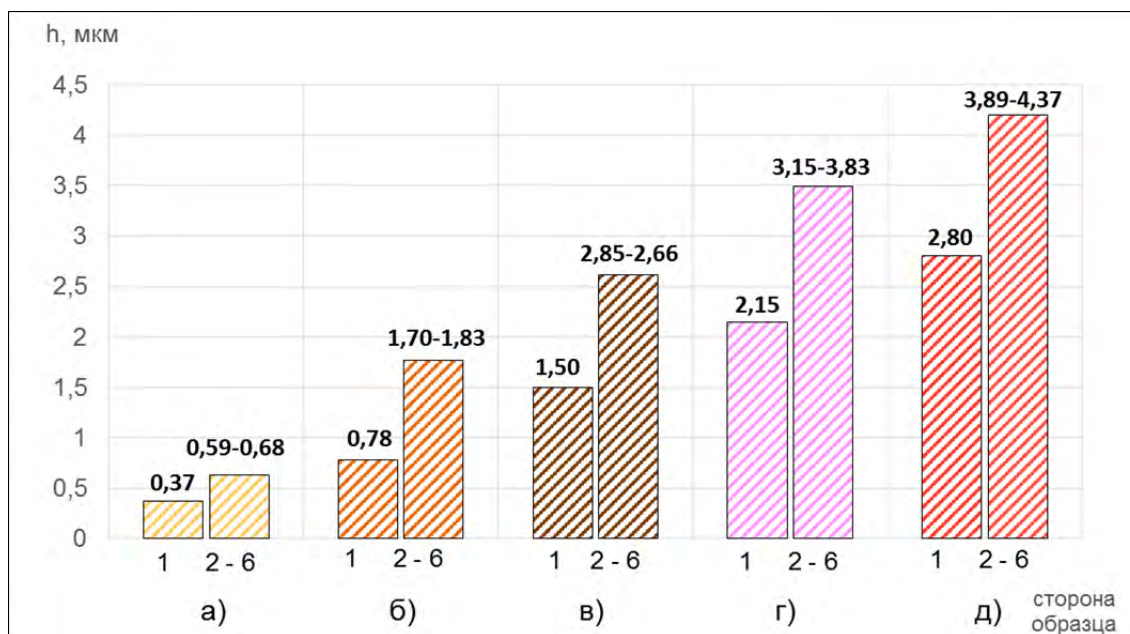
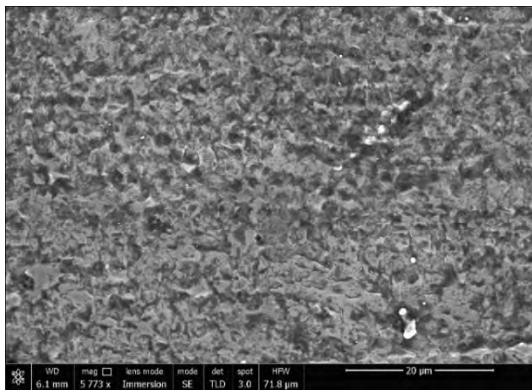
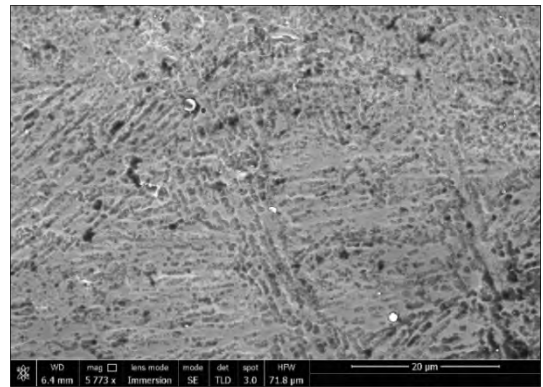


Рисунок 3.25 – Толщина нитридного покрытия, измеренная на 6-ти сторонах образцов из сплава ВТ6 после напыления при температуре 400°С в течении 5 (а), 20 (б), 30 (в), 45 (г) и 60 (д) минут и вакуумного отжига при 800° в течение 1 часа

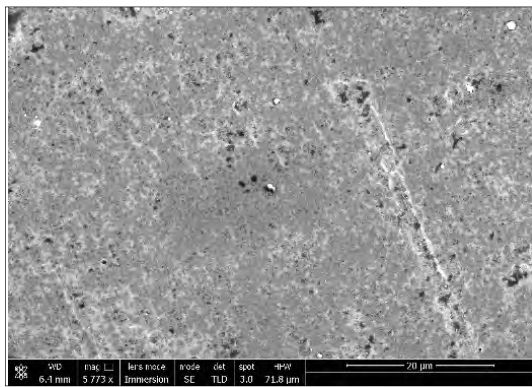




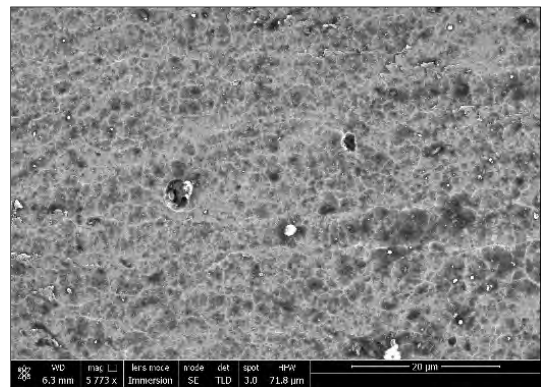
а)



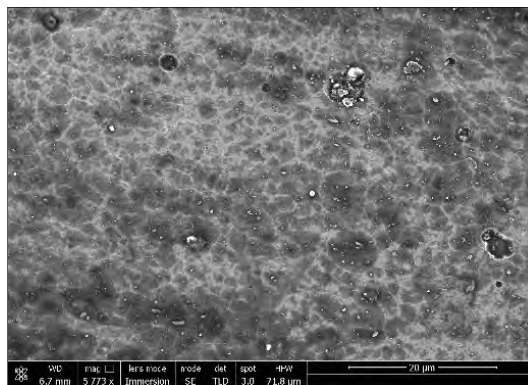
б)



в)



г)



д)

Рисунок 3.26 – Структура нитридного покрытия на образцах из сплава ВТ6 после напыления при температуре 400°C в течении 5 (а), 20 (б), 30 (в), 45 (г) и 60 (д) минут

На образцах с нитридным покрытием, сформированным в течение 30 минут после вакуумного отжига обнаружены отдельные мелкие округлые поры размером 0,1 – 0,5 мкм (рис. 3.26 в). В нитридном покрытие, сформированным в течение до 45 и 60 минут, после вакуумного отжига наблюдаются увеличение размера отдельных пор до 1,0 мкм. При этом поверхность покрытия, сформированного в течение 60 минут становится «рыхлой» (рис. 3.26 г, д).

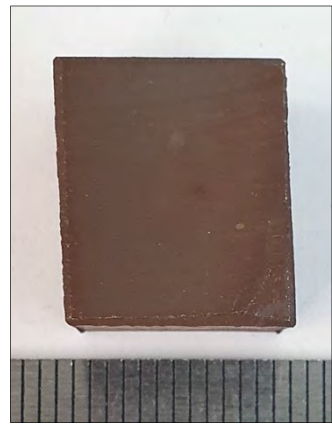
Увеличение времени напыления нитрида титана до 30 минут приводит к формированию более плотного нитридного покрытия, но с отдельными мелкими округлыми порами размером 0,1 – 1,0 мкм (рис. 3.13 в). Дальнейшее увеличение продолжительности напыления нитрида титан до 45 и 60 минут приводит к незначительному увеличению как количества пор, так и их размера (рис. 3.13 г, д). После напыление нитрида титана в течении 60 минут наблюдается увеличение размера пор без изменения их количества, (рис. 3.13 д).

Таким образом, проведенные исследования показали, что нитридные покрытия, сформированные в течение различного времени не растворяются при последующей обработке в вакууме. Однако, принимая во внимание выше изложенное, нитридные покрытия, сформированные в течение 5 и 20 минут могут оказаться недостаточными для обеспечения необходимых барьерных или защитных свойств против проникновения водорода. Поэтому для дальнейших исследований влияния однонаправленного наводороживающего отжига на изменение структуры по глубине образцов наиболее предпочтительны нитридные покрытия, сформированные в течение 30 и 45 минут.

### 3.5. ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ VT23

Сплав VT23 относится к сложнелегированным высокопрочным ( $\sigma_B = 1150$  МПа) титановым сплавам ( $\alpha+\beta$ )- класса. В отожженном состоянии сплав содержит около 30%  $\alpha$ -фазы, что при высокотемпературном термическом окислении может приводит к более интенсивному поглощению кислорода с образованием протяженных диффузионных слоев, по сравнению со сплавом VT6. Взаимодействие сплава VT23 с азотом так же имеет отличия от кинетики его взаимодействия со сплавом VT6. Поэтому на следующем этапе работы было исследовано влияние температуры нагрева и среды воздействия при термической и вакуумной ионно-плазменной обработках на вид, свойства и толщину покрытий, формирующихся на поверхности образцов из титанового сплава VT23. Принимая выше проведенные исследования на сплаве VT6, термическое окисление образцов из сплава VT23 проводили в печи с воздушной атмосферой при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 4 часов, а нанесение нитрида титана осуществляли вакуумным ионно-плазменным методом при температуре  $400^\circ\text{C}$  в течение 30 минут.

Проведенный визуальный осмотр образцов из сплава VT23 после высокотемпературного термического окисления ( $900^\circ$ , 4 часа), показал, что на поверхности формируется оксидное покрытие, состоящее из верхнего тонкого слоя окалины ярко-коричневого цвета и внутреннего слоя оксидной пленки серо-коричневого цвета состава  $\text{TiO}_2$  в модификациях анатаз и рутил, и оксидов нестехиометрического состава. Следует отметить, что при извлечения образцов сплава VT23 из печи образовавшееся на их поверхности окалина сохраняется. Ее отслаивание крупными кусками, без дробления на мелкие кусочки, происходит только при механическом воздействии на образец, что говорит о средней прочности сцепления оксидной пленки с образцом (рис 3.27 а, б). Более высокая адгезионная прочность оксидной пленки с образцом из сплава VT23, по сравнению со сплавом VT6, объясняется процессом перераспределения кислорода в  $\alpha$ -фазе и тем самым вызывает меньшие напряжения из-за разницы объемов расширения оксида титана и титанового сплава VT23.



а)



б)



в)

Рисунок 3.27 – Внешний вид образцов из сплава ВТ23 с оксидным покрытием после окисления при температуре  $900^{\circ}\text{C}$  в течение 4 часов (а, б) и последующего вакуумного отжига при  $800^{\circ}$  в течение 1 часа (в)

Во время длительного нагрева при высокой температуре, совместно с образованием оксидной пленки, происходит так же диффузия кислорода вглубь металла, поэтому далее была определена толщина альфированного слоя и протяженность газонасыщенного слоя при помощи метода измерения микротвердости на косых шлифах. Измерение микротвердости проводили по направлению от поверхности с окалиной в глубь образца.

Построенный график распределения микротвердости по глубине образца (рис. 3.27) показывает, что интенсивное снижение микротвердости с 1050 до 600 ед.  $HV_{0,05}$  наблюдается до глубины 50 мкм, затем отмечается более плавный характер уменьшения твердости и на глубине 230 мкм микротвердость выходит на уровень микротвердости основного металла. Таким образом, толщина оксидного термического покрытия составляет 50 мкм, а протяженность диффузионной зоны достигает в среднем 170 мкм.

В таблице 3.10 представлены данные о толщине сформированного термического оксидного покрытия с кислородосодержащим альфированным слоем и их твердость. Из данных видно, что микротвердость покрытия на сплаве ВТ23 после окисления при  $900^{\circ}\text{C}$  в течение 4 часов составляет 1050 ед.  $HV_{0,05}$ , которая почти в 3 раза выше микротвердости сплава в исходном деформированном состоянии. Результаты исследований так же подтверждают, что после высокотемпературного окисления в течение 4 часов на поверхности образцов формируется многослойное оксидное покрытие с протяженной диффузионной зоной. Следует отметить, что толщина покрытия с альфированным слоем на образцах из сплава ВТ23 в 1,5 раза больше чем на сплаве ВТ6 (см. табл. 3.1).

Для оценки стойкости оксидного термического покрытия, сформированного на образцах из сплава ВТ23, к растворению при последующем высокотемпературном нагреве в вакууме, проводился их отжиг в вакууме при температуре  $800^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа.

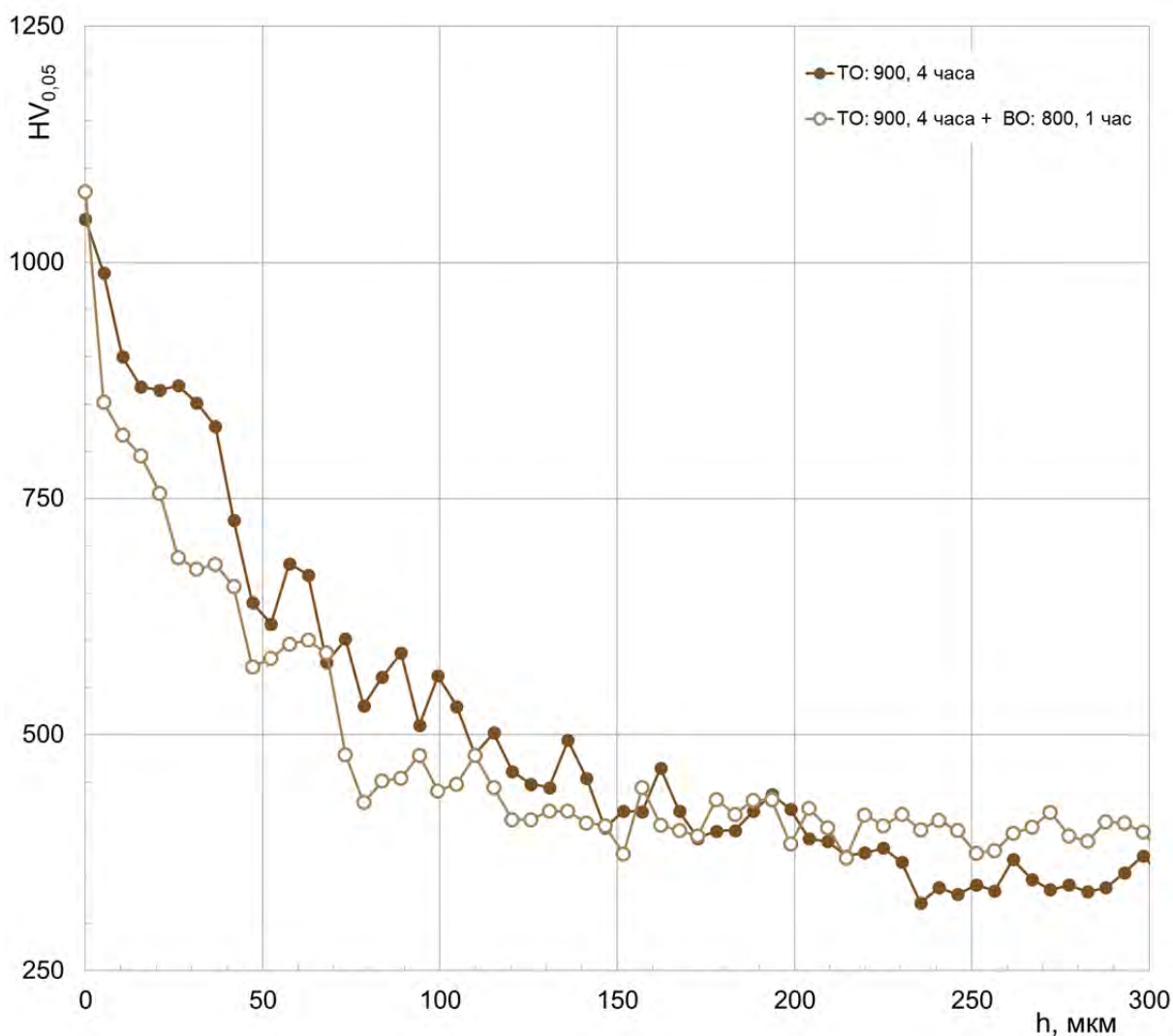


Рисунок 3.28 – Толщина термического оксидного покрытия с диффузионной зоной на образцах из сплава ВТ23 после окисления в воздушной атмосфере при 900°С в течение 4 часов и после последующего вакуумного отжига при 800°С в течение 1 часа

Таблица 3.10 – Влияние окисления в воздушной атмосфере и последующего вакуумного отжига на глубину диффузионной зоны и микротвердость оксидного покрытия на образцах из сплава ВТ23

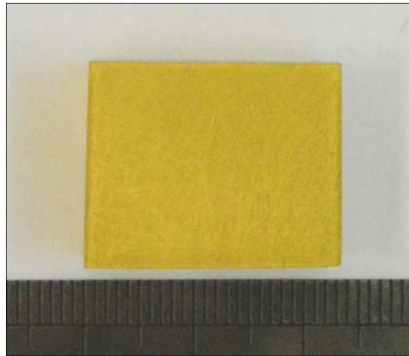
Время окисления в воздушной атмосфере при 900°С, мин	Режим вакуумного отжига, °С	Глубина (h) диффузионной зоны, мкм	Микротвердость покрытия ед. HV <sub>0,05</sub>
деформированное состояние	–	–	370 – 420
4 часа	–	200 – 220	1050
4 часа	800°С, 1 час	220 – 250	1240

Визуальный осмотр образца из сплава ВТ23 после вакуумного отжига показал, что сформированное оксидное покрытие полностью сохраняется на его поверхности. Следов «растворения» покрытия и изменения цвета не наблюдается (рис. 3.27 в)

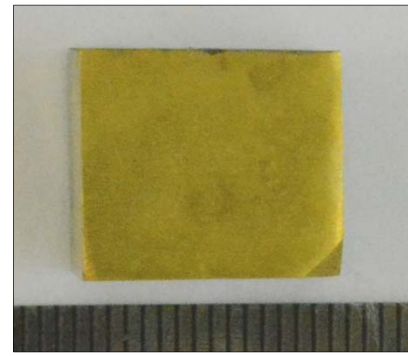
Проведенные измерения микротвердости по глубине образца после вакуумного отжига, показали увеличение протяженности газонасыщенной зоны до 250 мкм и не существенное увеличение микротвердости оксидного слоя до 1070 ед.  $HV_{0,05}$  по сравнению с состоянием после термического окисления (рис. 3.28). Это связано с тем, что в процессе вакуумного отжига происходит диффузия кислорода в глубь образца. Кинетика диффузии кислорода изменяется по гиперболе с нисходящим характером. На графике можно выделить три характерных участка с разной интенсивностью изменения твердости: в интервале 0 – 50 мкм – резкое падение; 50 – 150 мкм – плавное уменьшение; 150 – 300 мкм – незначительное изменение в узком диапазоне с выходом на уровень твердости основного металла (табл. 3.10).

Применение термического окисления при температуре 900°C в течение 4 часов в печах с воздушной атмосферой для создания на образцах из сплава ВТ23 оксидного барьерного покрытия, стойкого к проникновению водорода, не целесообразно из-за наличия протяженной диффузионной зоны (табл. 3.10). К тому же, следует учитывать, что при термоводородной обработке крупногабаритных полуфабрикатов их пребывание при температуре наводороживающего отжига будет более длительное, что повлияет на увеличение протяженности диффузионного слоя. В результате для проведения дальнейших технологических операций потребуется удаление значительного слоя металла.

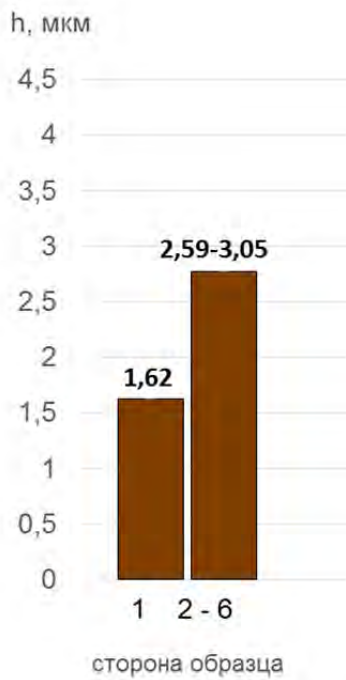
На заключительном этапе работы было исследованы вид и свойства нитридного покрытия, сформированного на образцах из ВТ23 с помощью вакуумного ионно-плазменного напыления при температуре 400°C в течение 30 минут (рис. 3.29).



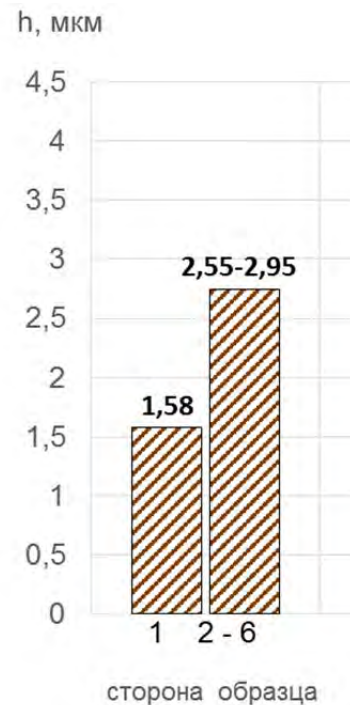
а)



б)



б)



г)

Рисунок 3.29 – Внешний вид образцов из сплава ВТ23 с нитридным покрытием (а, б) и толщина нитридного покрытия (в, г) после напыления при температуре 400°C в течении 30 мин (а, в) и после последующего вакуумного отжига при 800° в течении 1 часа (б, г)



Проведенные металлографический и рентгеноструктурный анализы показали, что после напыления на поверхности образцов из сплава ВТ23 образуется двухфазное ( $TiN + Ti_2N$ )- нитридное покрытие золотисто-желтого цвета (рис. 3.28 а). При визуальном контроле дефектов в виде пор, рыхлости и трещин не обнаружено. Данные шарового истирания показали, что толщина покрытия, сформированного с разных сторон, зависит от ориентации образца к катоду в процессе напыления. Так самое тонкое покрытие толщиной 1,62 мкм формируется со стороны лежащей в перпендикулярной плоскости к катоду. На остальных пяти сторонах, лежащих в плоскости катода, образуется более толстое покрытие толщиной в среднем 2,8 мкм (рис. 3.29 б).

Оценку стойкости нитридного покрытия в процессе обработки в вакууме проводилась на образцах, дополнительно отожженных в вакууме при 800°C в течении 1 часа. Анализ полученных данных показал, что обработка в вакууме не оказывает существенного влияния на внешний вид и качество нитридного покрытия. Покрытие сохраняет без значимых изменений свой цвет, сплошность и толщину (рис. 3.29 в, г).

Таким образом, проведенные исследования показали, что нитридное покрытие, сформированное вакуумным ионно-плазменным напылением при температуре 400°C в течение 30 минут на поверхности образцов из сплава ВТ23, не растворяются при последующей обработке в вакууме. Такое покрытие может быть использовано как способ защиты отдельных сторон полуфабриката от проникновения водорода при последующем наводороживающем отжиге.

### ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ III

1. Показано, что, изменяя температурно-временные параметры изотермического окисления в печах с воздушной атмосферой можно на поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 формировать бездефектное термическое оксидное покрытие (оксидное покрытие), состоящее из тонкой хрупкой окалины, плотного оксидного слоя и диффузионного альфирированного слоя, разной толщины. Так, после окисления в течение 4 часов в интервале температур от 550°C до 650°C формируется оксидная пленка микронной толщины; в интервале температур от 700°C до 900°C толщина оксидного покрытия изменяется от 10 до 130 мкм. Установлено, что после окисления при температуре 900°C в течение от 4 до 0,17 часов толщина оксидного покрытия изменяется от 120 до 40 мкм.
2. Установлено, что при нагреве в вакууме образцов из сплава ВТ6 оксидное покрытие, сформированное при температурах 550°C и 600°C, полностью «растворяется», в то время как покрытие, сформированное в интервале температур от 650°C до 800°C «растворяется» частично. Такие покрытия будут обладать недостаточными барьерными свойствами против проникновения водорода при последующем наводороживающем отжиге. Полностью сохраняется после нагрева в вакууме только оксидное покрытие, сформированное при температуре 900°C.
3. Установлено, что уменьшение продолжительности окисления при температуре 900°C с 4 до 0,17 часов хоть и способствует повышению адгезионной прочности термического оксидного покрытия, но так же приводит к уменьшению его толщины с 120 до 40 мкм. Показано, что при нагреве в вакууме только покрытие, сформированное в течение 4 часов, сохраняет свой внешний вид и толщину. Покрытия, сформированные в течение от 2 до 0,17 часа частично или полностью «растворяются». Поэтому для создания эффективных против проникновения водорода барьерных «изолирующих» покрытий наиболее предпочтительно проводить окисление в течение 4 часов при 900°C.

4. Показано, что анодирование в гальваностатическом режиме независимо от состава и типа используемого электролита позволяет сформировать на образцах из титанового сплава ВТ6 анодно-оксидное покрытие толщиной не более 3,5 мкм. Такое покрытие при последующей обработке в вакууме полностью растворяется и оно не может быть использовано от проникновения водорода.
5. Показано, что, увеличивая напряжение положительных импульсов анода при микродуговом оксидировании в силикатно-щелочном водном электролите на поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 формируется оксидно-керамическое МДО-покрытие толщиной от 3,7 до 5,9 мкм и шероховатостью от 1,02 до 1,35 мкм. Такое покрытие при нагреве в вакууме при температуре 800°C не претерпевает изменений толщины и шероховатости и может применяться как барьерное покрытие против проникновения водорода при наводороживающем отжиге.
6. Установлено, что с помощью вакуумной ионно-плазменной обработки при температуре 400°C на образцах из титанового сплава ВТ6 формируется сплошное бездефектное нитридное покрытие состоящее из  $\delta$ -TiN и  $\epsilon$ -Ti<sub>2</sub>N нитрида разной толщины. Установлено, что увеличение времени напыления от 5 до 60 минут приводит к увеличению толщины нитридного покрытия от 0,7 мкм до 4,3 мкм, соответственно. Показано, что такие нитридные покрытия не претерпевают существенных изменений при обработке в вакууме и могут быть использованы как барьерные при наводороживающем отжиге. Показано, что наиболее предпочтительны нитридные покрытия, сформированные в течение 30 и 45 минут
7. На основании проведенных исследований на образцах из сплава ВТ23 показано, что с помощью термического окисления при 900°C в течение 4 часов и вакуумной ионно-плазменной обработке при температуре 400°C в течение 30 минут можно сформировать бездефектные оксидное и нитридное покрытия толщиной 2,10 и 3,0 мкм, соответственно.

8. Установлено, что, нагрев в вакууме при температуре 800°C образцов из сплава ВТ23 с термическим оксидным покрытием приводит к образованию на поверхности альфированного слоя с крупными частицами  $\alpha$ -фазы повышенной твердости, что негативно сказывается на барьерных свойствах данного покрытия. Нитридное покрытие после обработки в вакууме не претерпевает видимых изменений вида и толщины и может применяться в качестве барьерного покрытия против проникновения водорода.

## **Глава IV. ФОРМИРОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ СТРУКТУР В ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ VT6 И VT23 ПРИ ТЕРМОВОДОРОДНОЙ ОБРАБОТКЕ**

Таким образом, глава IV посвящена исследованию влияния температуры наводороживающего отжига и концентрации вводимого водорода, а также вакуумного отжига на формирование однонаправленных линейной градиентной структуры в титановых сплавах VT6 и VT23.

Проведенные и описанные в главе III исследования показали, что с точки зрения создания на поверхности образцов из титановых сплавах VT6 и VT23 покрытий, стойких к нагреву в вакууме, наиболее предпочтительным является высокотемпературное окисление в печах с воздушной атмосферой, микро-дуговое оксидирование в импульсном катодно-анодный режиме с минимальным напряжением и низкотемпературное вакуумное ионно-плазменное напыление нитрида титана. Для дальнейших исследований закономерностей формирования фазового состава и структуры под действием водорода<sup>1</sup> в присутствии оксидных и нитридных покрытий были выбраны следующие режимы обработок:

- Термическое окисление в муфельной печи при температуре 900°C в течение 4 часов с последующим охлаждением на воздухе;
- Микро-дуговое оксидирование в водном силикатно-щелочной электролите на основе метасиликата натрия с гидроксидом натрия; рабочая температура электролита 20°C; оксидирование проводится в импульсном катодно-анодном режиме (отношение плотности тока  $I_k/I_a=0,95$ ) при напряжении анода 450 В в течение 5 минут;
- Вакуумное ионно-плазменное напыление нитрида титана при температуре 400°C в течение 30, 45 и 60 минут с последующим охлаждением в камере установки.

---

<sup>1</sup> Здесь и далее по тексту концентрация водорода указана в массовых процентах.

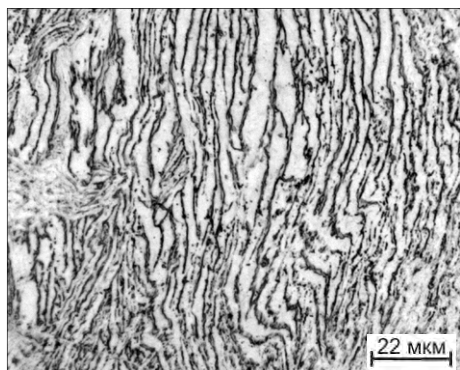
#### 4.1. ВЛИЯНИЕ ОКСИДНОГО И НИТРИДНОГО ПОКРЫТИЙ НА ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ VT6 И VT23 ПРИ НАВОДОРОЖИВАЮЩЕМ ОТЖИГЕ

Для плит из сплавов VT6 и VT23 в исходном горячекатаном состоянии характерна неоднородная структура (рис. 4.1 а, б). Высокую вязкость разрушения обеспечивает крупнопластинчатая структура [69, 120], поэтому все заготовки из сплавов VT23 и VT6 были подвергнуты отжигу в однофазной  $\beta$ -области (для сплава VT6 – 990°C; для сплава VT23 960°C) с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. После отжига в  $\beta$ -области структура по толщине плит однородная и представлена крупными  $\beta$ -зернами, окруженными  $\alpha$ -оторочкой, и крупными  $\alpha$ -пластинами расположенными по телу  $\beta$ -зерен (рис. 4.2 в, г; табл. 4.1).

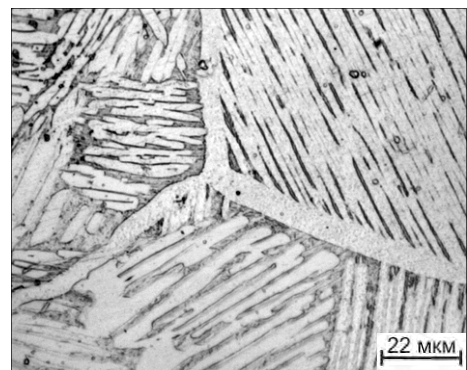
Таблица 4.1 – Параметры структуры и твердость образцов из сплавов VT6 и VT23 в зависимости от состояния

Сплав	Состояние	$a_{\beta\text{-зерен}}$ , МКМ	$a_{\alpha 1}$ , МКМ	$b_{\alpha 1}$ , МКМ	HRC
VT6	деформированный	–	10 – 35	1 – 2	31
	отожженный	110 – 130	120 – 140	2 - 4	32
VT23	деформированный	–	8 – 30	0,5 – 1	35
	отожженный	115 – 135	100 – 125	5 – 9	34

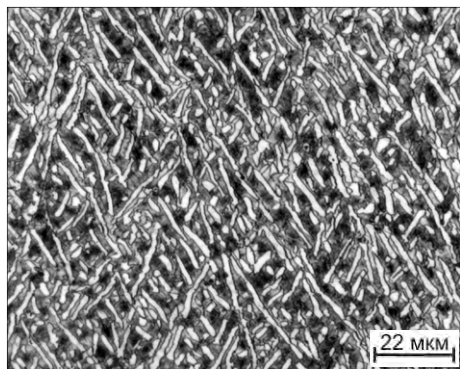
В работе [101] показано, что градиентную структуру в титановых сплавах можно создавать с помощью термоводородной обработки (ТВО), основанной на обратимом легировании водородом. Для этого образцы подвергают наводороживающему отжигу и после завершения процесса поглощения заданной концентрации водорода охлаждают до нормальной температуры (рис. 4.2 а). В силу того, что водород беспрепятственно «входит» в образцы со всех сторон преобразование структуры происходит равномерно и одновременно со всех сторон. Таким образом, мелкодисперсная структура равномерно формировалась в поверхности со всех сторон, а в сердцевине сохраняется неизменная крупнопластинчатая структура, т.е. происходит «объемное» изменение структуры (рис.4.2 б).



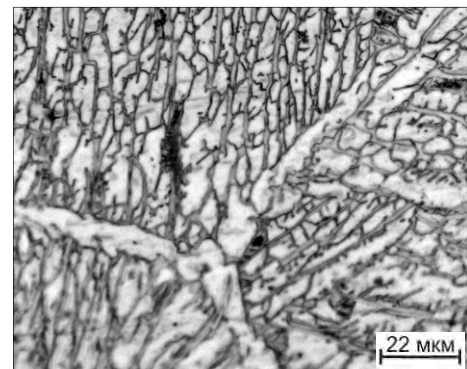
а)



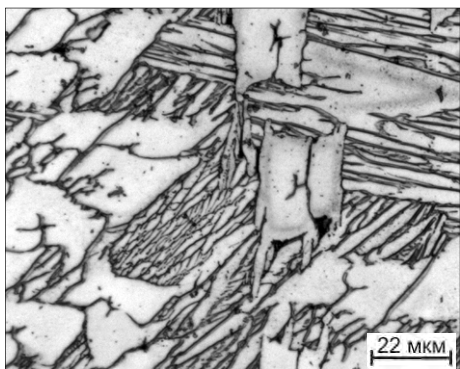
б)



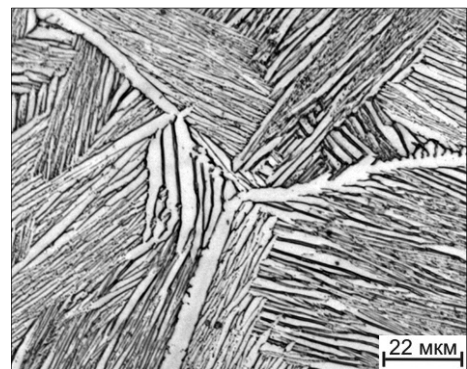
в)



г)



д)



е)

Рисунок 4.1 – Структура плит из сплавов ВТ6 (а, б) и ВТ23 (в, г) толщиной 12 мм (а-г) и 18 мм (д, е) в деформированном состоянии (а, в, д) и после отжига в  $\beta$ -области (б, г, е)

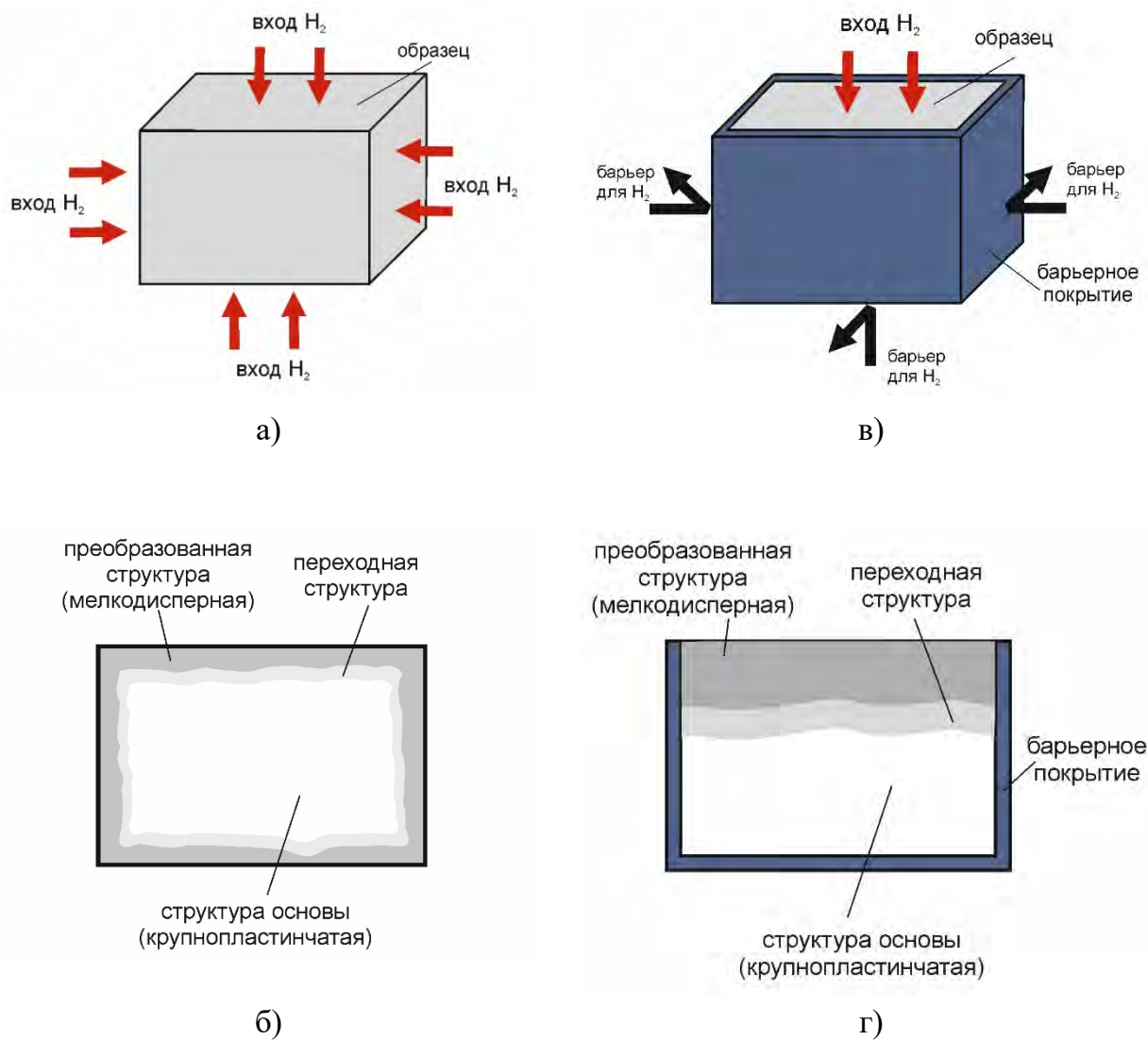


Рисунок 4.2 – Схемы формирования равнонаправленной (б, г) и однонаправленной (в, г) градиентной структуры в образцах из титановых сплавов при термоводородной обработке



Для создания линейной градиентной структуры, необходимо создать такие условия, чтобы водород мог «свободно входить» только с одной стороны. Поэтому на следующем этапе работы была исследована возможность использовать покрытия, описанные в главе 3 как «барьерные». В этом случае преобразование структуры будет происходить только с одной «незащищенной» стороны и в одном направлении (рис. 4.2 в, г).

Последовательность операций для осуществления однонаправленного «ввода» водорода в образцы из титановых сплавов ВТ6 и ВТ23:

1. Формирование на поверхности образцов одного из трех типов барьерных покрытий – термического оксидного, микродугового оксидного, нитридного;
2. Механическое удаление барьерного покрытия с одной стороны;
3. Проведение наводороживающего отжига при заданных температурно-концентрационных параметрах.

#### ***4.1.1. Формирование фазового состава и структуры в образцах из сплава ВТ6 при наводороживающем отжиге в присутствии оксидного барьерного покрытия***

Выбор температуры и концентрации водорода для наводороживающего отжига проводился на основе полученных ранее фундаментальных закономерностей взаимодействия водорода с титановыми сплавами разных классов, а также с учетом особенностей одностороннего поглощения водорода [44, 72]. Проведенные собственные исследования [57, 93, 121] показали, что для полного преобразования крупнопластинчатой структуры в мелкодисперсную структуру необходимо обеспечить завершение протекания  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения под действием водорода, то есть окончание наводороживающего отжига должно происходить в  $\beta$ -области, а также предотвратить протекание диффузионного  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения во время охлаждения с температур наводороживающего отжига, то есть необходимо введение такого количества водорода, которое позволило бы понизить первую критическую скорость охлаждения до 1К/сек, реализуемой в установке Сивертса.

Поэтому, наводороживающий отжиг сплава ВТ6 проводили при температуре 800°C в интервале концентраций 0,3 – 0,6 масс.% водорода с шагом 0,1%. Завершение процесса поглощения водорода контролировали по остаточному давлению в системе. Для обеспечения неоднородного распределения водорода по сечению образца, то есть максимального его содержания в приповерхностных слоях, ускоренное охлаждение до нормальной температуры осуществляли сразу после завершения процесса его поглощения.

Наводороженные образцы для исследования закономерностей формирования структуры и фазового состава по их толщине и сечению разрезали поперек на две равные части (рис. 2.1 б). Таким образом, исследования проводили по направлению от стороны «входа» водорода (сторона без барьерного покрытия) до противоположной стороны (сторона с барьерным покрытием).

Фазовый состав и структуру однонаправленно наводороженных образцов изучали при нормальной температуре с помощью металлографического и рентгеноструктурного анализа. Для определения толщины преобразованной структуры (глубины поверхностного проникновения водорода) применяли измерение микротвердости по шкале Виккерса. Кроме того, в ряде случаев прибегали к другим методам, таким как измерение твердости по шкале Роквелла, растровая электронная микроскопия.

Проведенный макроанализ образцов, наводороженных до концентраций 0,3% и 0,4% водорода показал, что на макрошлифах наблюдается ярко выраженная структурная граница, которая формируется только со стороны свободной от термического оксидного барьерного покрытия (рис. 4.3 а). Такой характер изменения макроструктуры может свидетельствовать о высоких защитных свойствах оксидного покрытия против проникновения водорода. Увеличение концентрации вводимого водорода до 0,5% и 0,6% приводит к образованию структурной границы кольцевого характера, что может косвенно говорить о проникновении водорода и со сторон, защищенных термическим оксидным барьерным покрытием (рис. 4.4 а).

Проведенные металлографические исследования микроструктуры показали, что вследствие различной диффузионной подвижности атомов водорода и основных легирующих элементов, а также условий ускоренного охлаждения сразу после поглощения водорода возникает градиент его распределение по толщине

образцов, что приводит к различной степени завершенности  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения по всему объему полуфабриката. Так, со стороны свободной от термического оксидного барьерного покрытия (сторона «входа» водорода)  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение завершается полностью и формируется структура, представленная пластинами  $\alpha''$ -мартенсита и  $\beta$ -фазой (рис. 4.3 б). По мере удаления от поверхности вглубь образцов, вследствие снижения содержания водорода, степень завершенности  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения постепенно уменьшается, что выражается в уменьшение количества мартенсита и в сохранении в структуре пластин  $\alpha$ -фазы (рис. 4.3 в). В центральной части образца структура уже не отличается от отожженного из  $\beta$ -области состояния и представлена  $\beta$ -зернами, окруженными  $\alpha$ -оторочкой с расположенными внутри них  $\alpha$ -пластинами (рис. 4.3 г). Такая структура так же формируется со всех сторон «изолированных» термическим оксидным барьерным покрытием (рис. 4.1 б).

Проведенные измерения микротвердости по толщине образцов показали, что на поверхности она практически не изменяется и составляет 275 – 330 ед.  $HV_{0,05}$ , а по мере удаления вглубь вначале происходит ее плавный рост до значений 360 – 380 ед.  $HV_{0,05}$  с переходом на скачкообразное изменение в интервале 340 – 580 ед.  $HV_{0,05}$  (рис. 4.4е).

В образцах наводороженных до концентраций водорода 0,5% и 0,6% по толщине наблюдается схожий характер изменения структуры: по мере снижения концентрации водорода наблюдался плавный переход фазового состава от  $(\alpha''+\beta)$ - на  $(\alpha''+\alpha+\beta)$ - и до  $(\alpha+\beta)$  (рис. 4.4 б-г). Однако со сторон, защищенных барьерным покрытием, в поверхностном слое наблюдается формирование  $(\alpha''+\beta)$ - структуры (рис. 4.4. д).

Таким образом, установлено, что оксидное покрытие теряет свои «защитные» свойства при введении более 0,4 масс. % водорода. По-видимому, это связано с тем, что при увеличении давления водорода в системе, микропоры, существующие в покрытии становятся «прозрачными» для его проникновения (рис. 4.5).

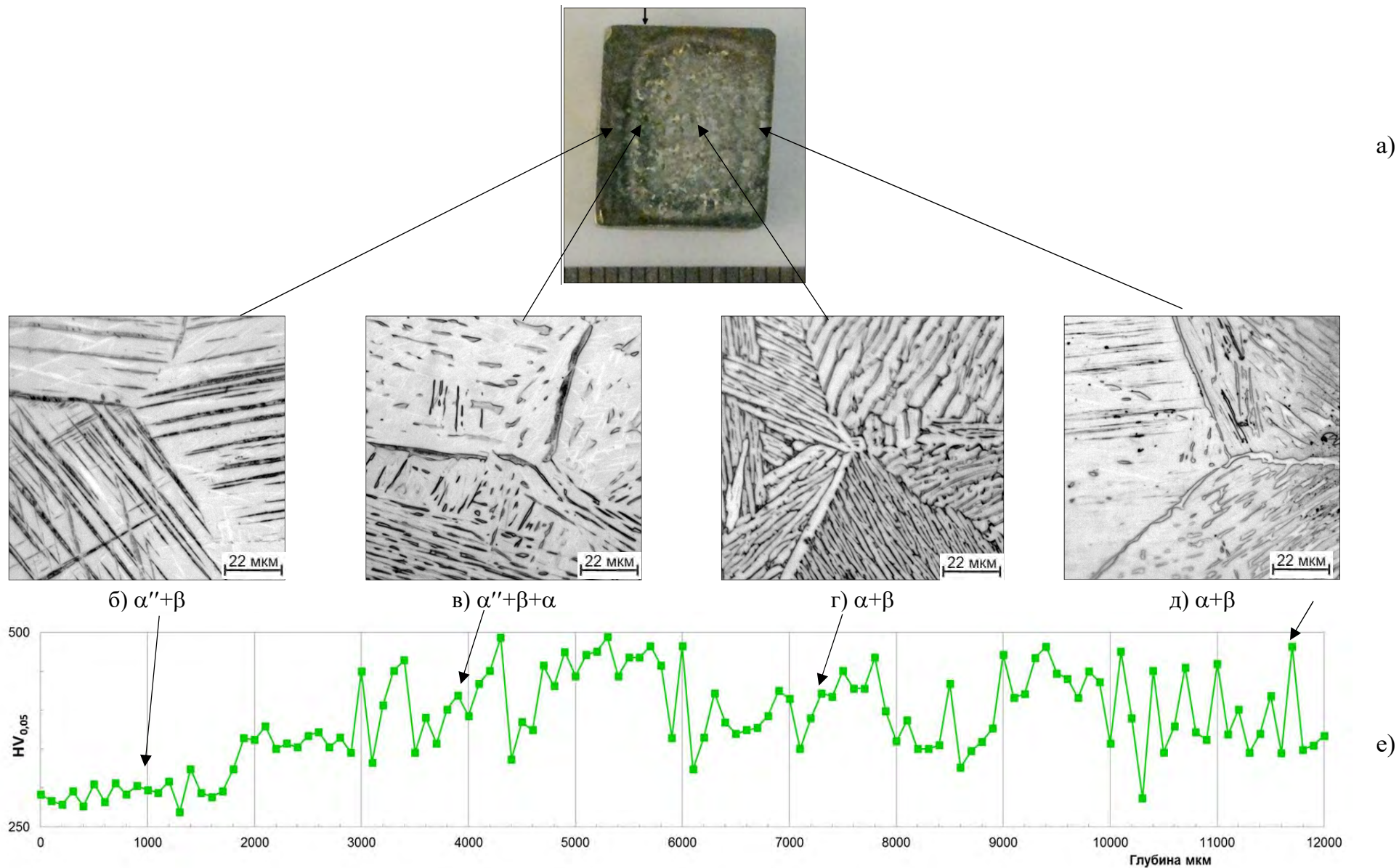


Рисунок 4.3 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине образца из сплава ВТ6 со стороны свободной от оксидного барьерного покрытия, сформированного в течение 4 часов после введения 0,4% водорода

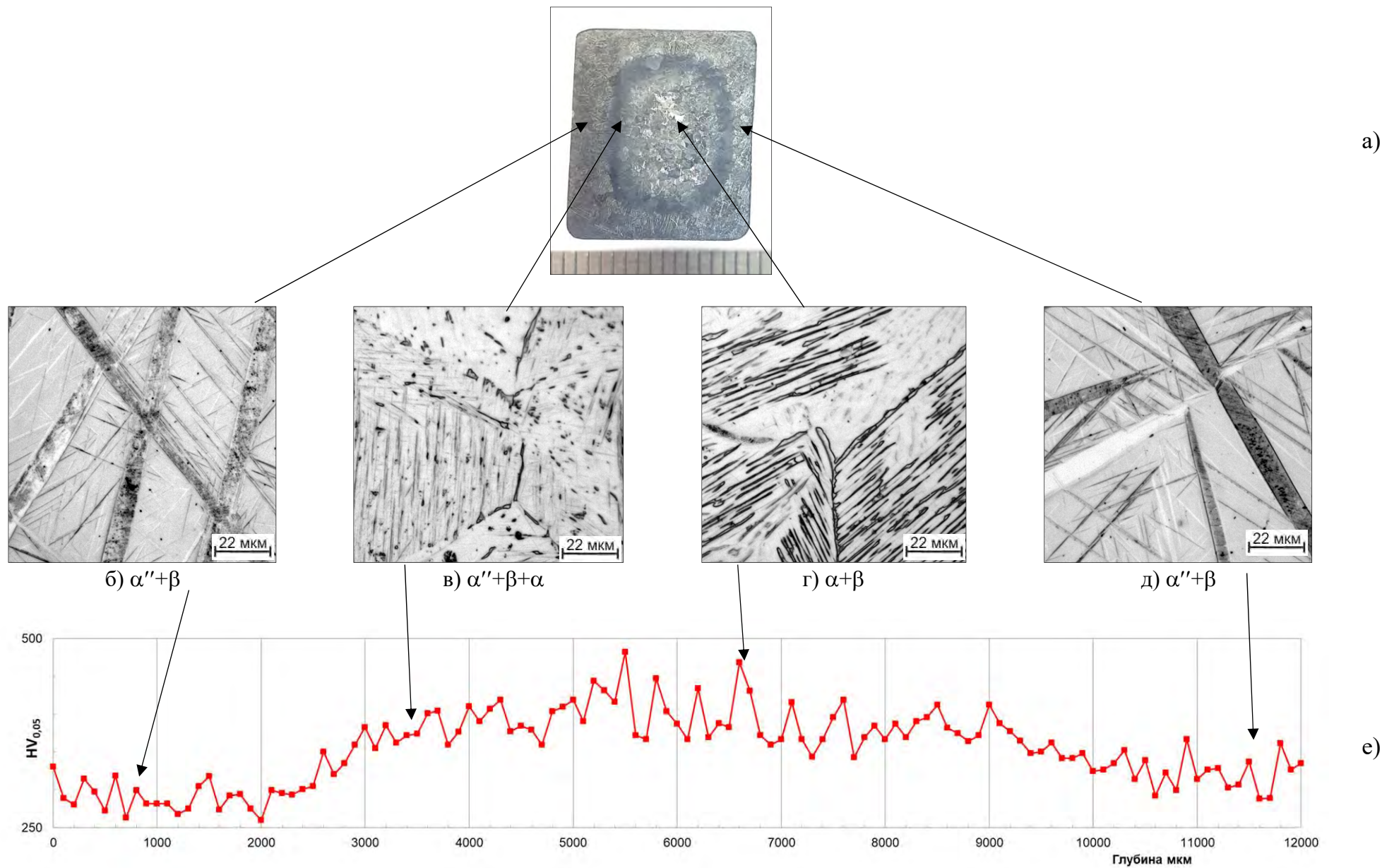


Рисунок 4.4 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине образца из сплава ВТ6 со стороны свободной от оксидного барьерного покрытия, сформированного в течение 4 часов после введения 0,6% водорода

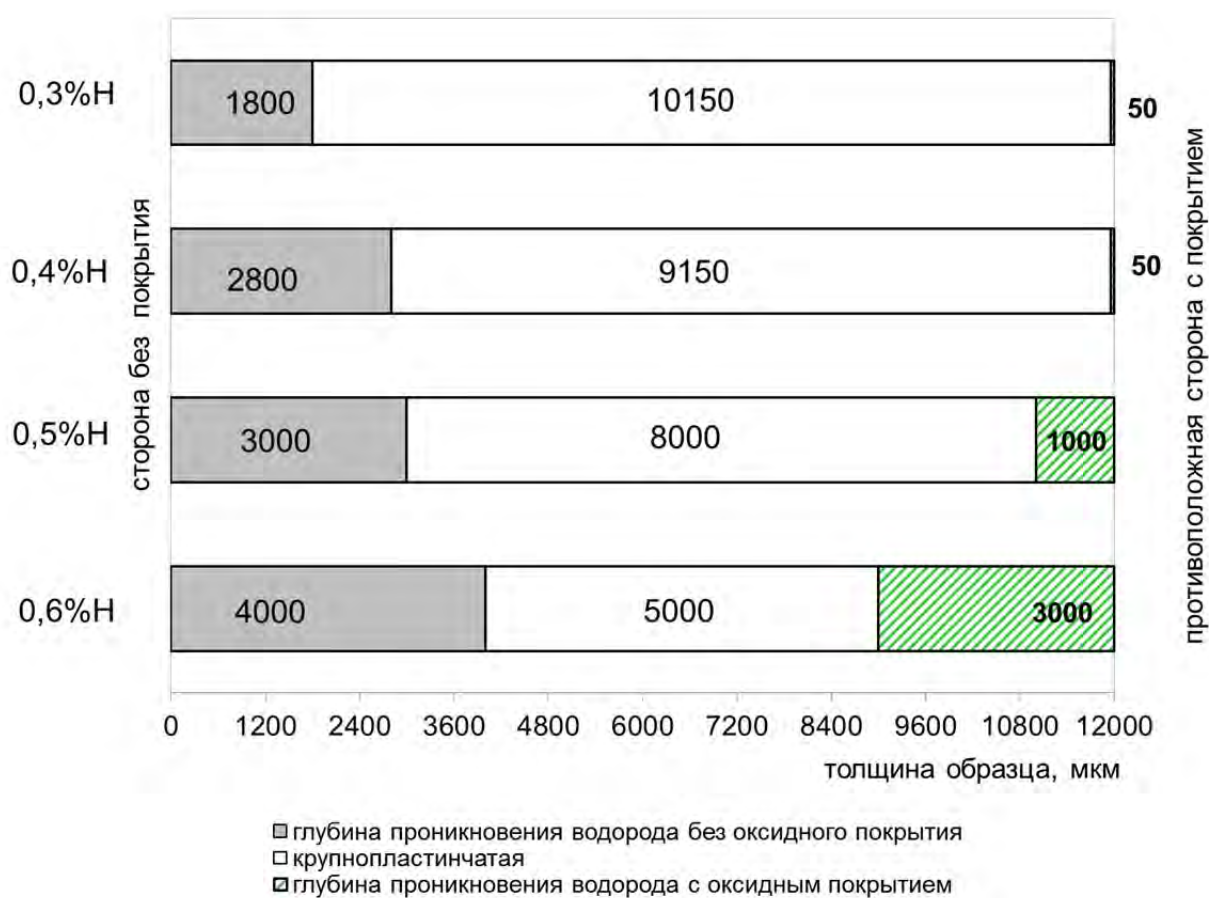


Рисунок 4.5 – Влияние содержания водорода на глубину его проникновения в образцах из сплава ВТ6 с оксидным барьерным покрытием, сформированном при 900°С в течение 4 часов

**4.1.2. Формирование фазового состава и структуры в образцах из сплава ВТ6 без барьерного покрытия при поверхностном и объемном наводороживающем отжиге**

На следующем этапе работы для подтверждения необходимости создания барьерного покрытия при формировании линейной градиентной структуры с помощью термоводородной обработки по таким же режимам были наводорожены образцы без оксидного покрытия. Ускоренное охлаждение осуществляли сразу после поглощения водорода.

Проведенные металлографические исследования образцов без барьерного покрытия показали, что независимо от вводимой концентрации водорода характер изменения фазового состава и структуры по толщине имеет схожий характер, который аналогичен образцам с оксидным барьерным покрытием наводороженным до концентрации 0,6% водорода. В сравнении с образцами с оксидным барьерным покрытием при таких же концентрациях водорода толщина преобразованной структуры в среднем на 700 мкм меньше, что объясняется большей площадью и интенсивностью поглощения водорода (табл. 4.2 и рис. 4.5).

Таблица 4.2. – Влияние содержания водорода на глубину его проникновения в образцах из сплава ВТ6 без барьерного покрытия

Вводимая концентрация водорода по объему, масс %	Глубина проникновения водорода, мкм
0,4	1800 – 2000
0,5	2300 – 2400
0,6	3400 – 3600

Далее была проанализирована кинетика поглощения водорода образцами из сплава ВТ6 с термическим оксидным барьерным покрытием и образцами без барьерного покрытия. Для этого в процессе поверхностного наводороживающего отжига при понижении давления с шагом 1 кПа фиксировалось время, затраченное на поглощение заданной концентрации водорода. По полученным данным для каждой концентрации водорода строился график зависимости «Р, кПа –  $\tau_{\text{погл}}$ , сек».

Анализ кинетических кривых показал, что внутри одной концентрации они имеют схожую форму, состоящую из двух резко отличающихся участков.

В начальный момент процесса наблюдается участок интенсивного уменьшения давления во времени протяженностью 1 – 4 секунды, который характеризует адсорбцию водорода поверхностью образца. Следует отметить, что на образцах без барьерного покрытия данный участок сложно улавливается из-за интенсивности процесса за счет большой удельной площади поглощения ( $S_{уд}=62 \text{ мм}^2/\text{гр}$ ). По мере поглощения образцами водорода интенсивность снижения давления уменьшается, что говорит о диффузии атомов водорода вглубь металла (рис. 4.6).

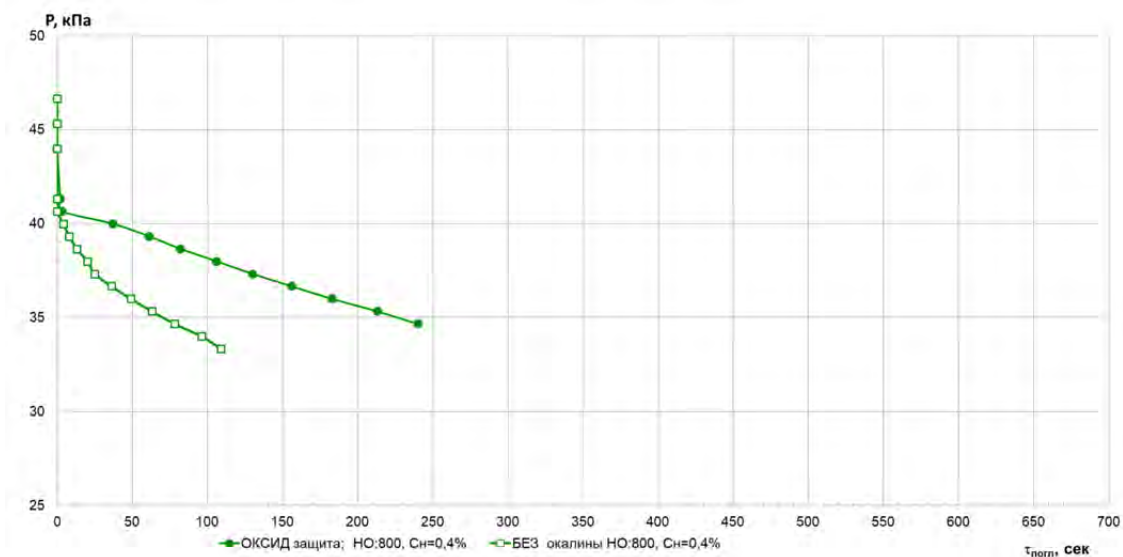
Как видно из таблицы 4.3 для поглощения одного и того же количества водорода образцами с барьерным покрытием требуется на 130 – 200 секунд больше времени. Причем, чем больше вводимая концентрация водорода, тем существеннее данная разница, что связано с эффектом «накапливания» водорода в приповерхностном слое.

Для того, чтобы определить содержание водорода в приповерхностных слоях при однонаправленном наводороживающем отжиге был проведен сравнительный рентгеноструктурный анализ с образцами, невооруженными до таких же концентраций, но в объеме.

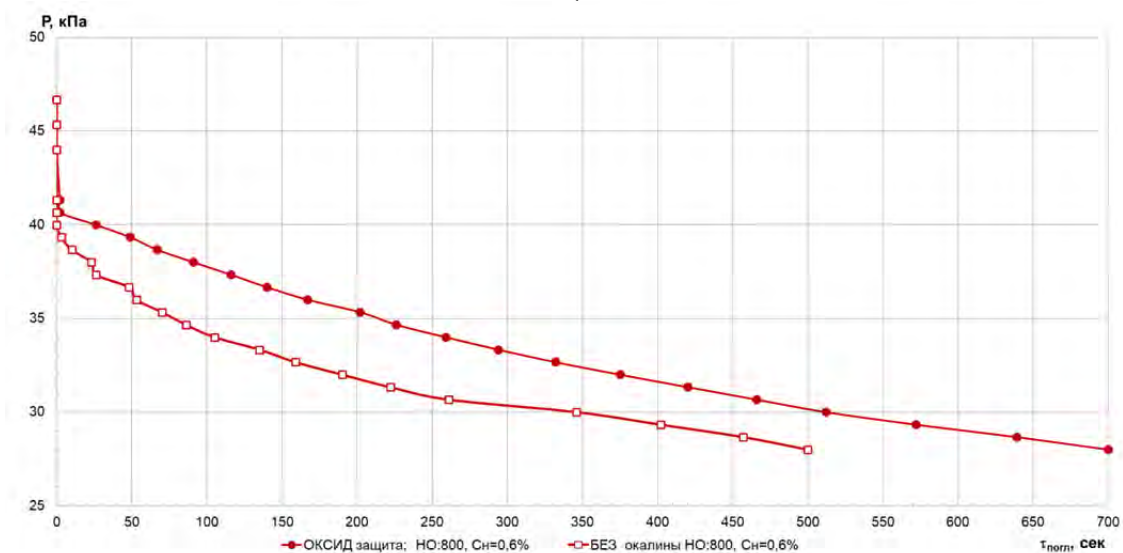
Параметр решетки  $\beta$ -фазы образца с исходным содержанием водорода (0,006%) после отжига в  $\beta$ -области составляет 0,323 нм. С увеличением концентрации водорода с 0,006% до 0,8% происходит увеличение объемной доли  $\beta$ -фазы и ее обеднение основными легирующими элементами, что приводит к увеличению параметра ее кристаллической решетки. При этом параметр  $\beta$ -фазы при одностороннем введении водорода увеличивается более интенсивно, что связано с его концентрацией в приповерхностном слое (рис. 4.7). Так параметр  $\beta$ -фазы при одностороннем наводороживании при введении 0,4% водорода равен параметру  $\beta$ -фазы при объемном наводороживании с введением 0,5% водорода (рис. 4.7).

Таким образом, на основании анализа графических зависимостей параметра ( $a_{\beta}$ ) решетки  $\beta$ -фазы от концентрации водорода по объему установлено, что при поверхностном наводороживающем отжиге концентрация водорода в поверхности образцов на 0,1% – 0,2 масс. % больше, чем при расчете по объему (табл. 4.4).





а)



б)

Рисунок 4.6 – Кинетика поглощения 0,4% (а) и 0,6% (б) водорода при температуре 800°C образцами из сплава ВТ6 с оксидным барьерным покрытием (●) и без покрытия (○)

Таблица 4.3 – Время поглощения водорода сплавом ВТ6 при поверхностном наводороживающем отжиге в зависимости от концентрации вводимого водорода и типа барьерного покрытия

Вводимая концентрация водорода, масс. %	Время поглощения водорода, секунд	
	Термическое оксидное барьерное покрытие (900°C, 4 часа)	Без барьерного покрытия
0,3	140	–
0,4	240	110
0,5	425	245
0,6	700	500

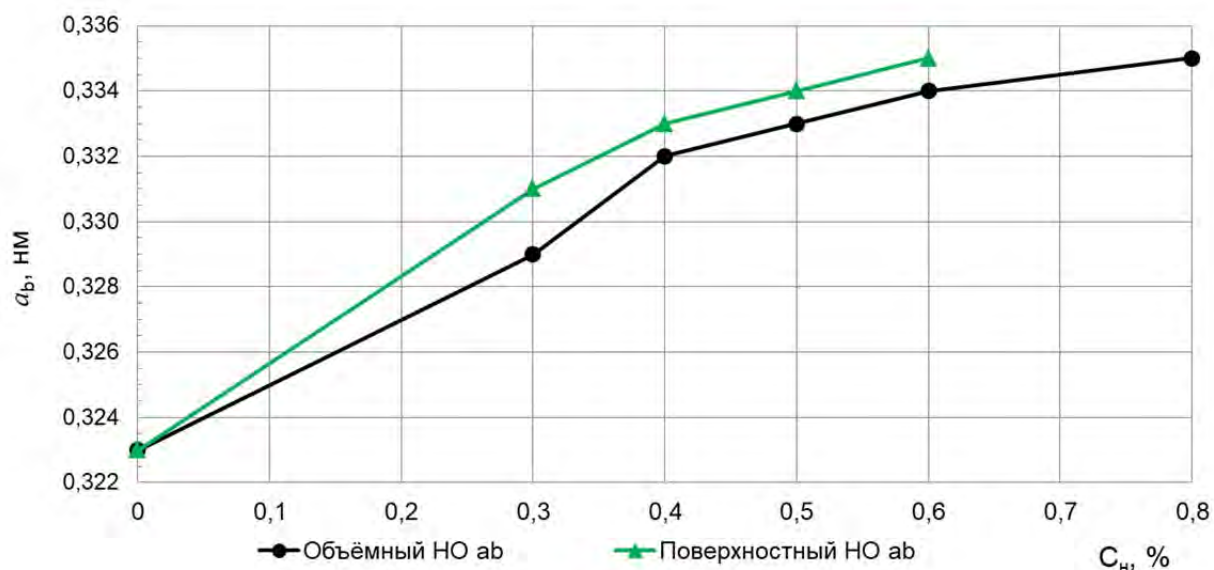


Рисунок 4.7 – Изменение периода кристаллической решетки  $\beta$ -фазы сплава ВТ6 в зависимости от содержания водорода после поверхностного ( $\blacktriangle$ ) и объемного ( $\bullet$ ) наводороживающего отжига при температуре 800°C

Таблица 4.4 – Конечная концентрация в образце в зависимости от типа наводороживающего отжига

Вводимая концентрация водорода по объему, масс. %	Концентрация водорода на поверхности образца, масс. %	
	Поверхностный наводороживающий отжиг (оксидное барьерное покрытие)	Объемный наводороживающий отжиг (без барьерного покрытия)
0,3	0,35	0,3
0,4	0,5	0,4
0,5	0,6	0,5
0,6	0,8	0,6
0,8	–	0,8

### ***4.1.3. Формирование фазового состава и структуры в образцах из сплава ВТ6 при микро-дуговом оксидном барьерном покрытии***

На следующем этапе работы была исследована структура и защитные свойства МДО барьерного покрытия при поверхностном однонаправленном наводороживающем отжиге.

Установлено, что изменение макроструктуры имеет кольцевой характер, а микроструктура со стороны свободной от барьерного МДО-покрытия и со стороны им защищенной одинаковая и представлена пластинами  $\alpha''$ -мартенсита и  $\beta$ -фазой, что указывает на проникновение водорода со всех сторон (рис. 4.8 а, б, д). По мере удаления от поверхности в глубь образца, вследствие снижения содержания водорода, происходит постепенное уменьшение количества мартенсита и сохранение в структуре пластин  $\alpha$ -фазы (рис. 4.8 в). В центре образца структура не отличается от отожженного состояния и представлена  $\beta$ -зернами, окруженными  $\alpha$ -оторочкой, внутри которых расположены  $\alpha$ -пластины (рис. 4.8 г). Таким образом, в образце с барьерным МДО-покрытием формируется градиентная структура аналогичная структуре образцов без барьерного покрытия после поверхностного наводороживающего отжига.

Анализ графиков распределения микротвердости по толщине образца показал, что микротвердость поверхности изменяется незначительно и составляет 380 – 400 HV<sub>0,05</sub>, а по мере удаления вглубь образца наблюдается скачкообразное изменение микротвердости в интервале 370 – 460 HV<sub>0,05</sub> (рис. 4.8 е). При этом толщина преобразованной структуры (глубина проникновения водорода) со всех сторон примерно одинаковая и составляет 1350 мкм (рис. 4.9).

Проведенные структурные исследования при больших увеличениях показали, что МДО-покрытие имеет пористую структуру, которая не препятствует проникновению водорода. Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что в покрытии увеличилось количества пор, а также появились трещины, вызванные внутренними напряжениями (рис. 4.10).

Таким образом, сформированное при микродуговой обработке барьерное покрытие не может использоваться как защитное покрытие от проникновения водорода.

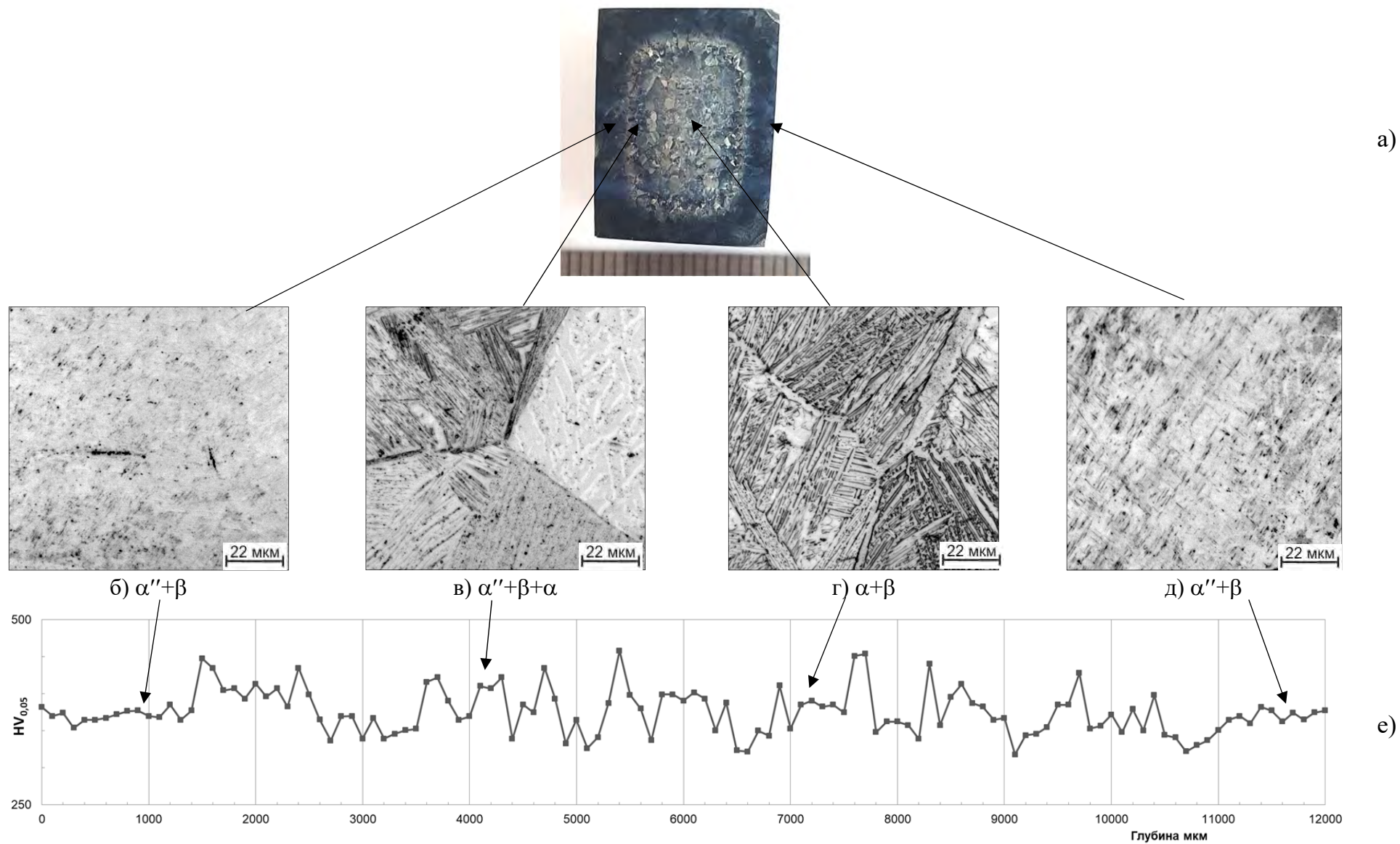


Рисунок 4.8 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине образца из сплава ВТ6 со стороны свободной от МДО барьерного покрытия после введения 0,4% водорода

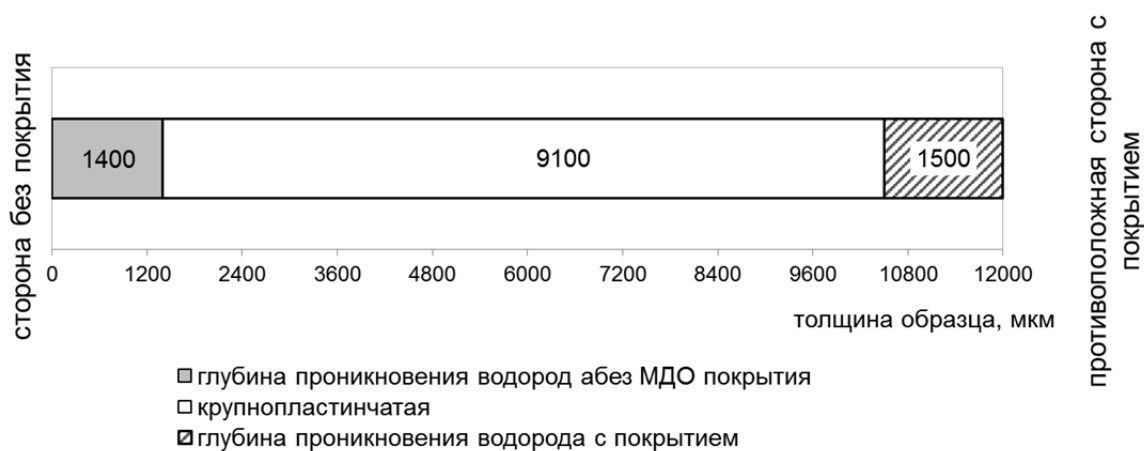


Рисунок 4.9 – Влияние содержания водорода на глубину его проникновения в образцах из сплава ВТ6 с микро-дуговым барьерным покрытием, сформированном при напряжении анода 450В

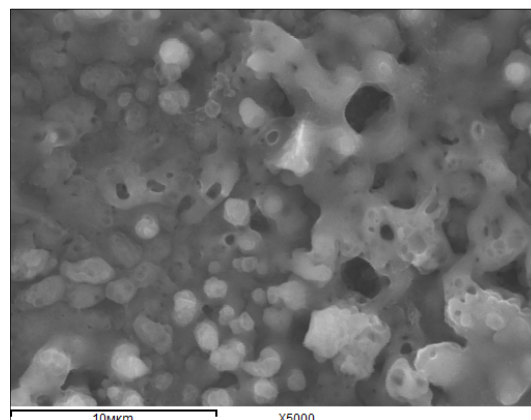
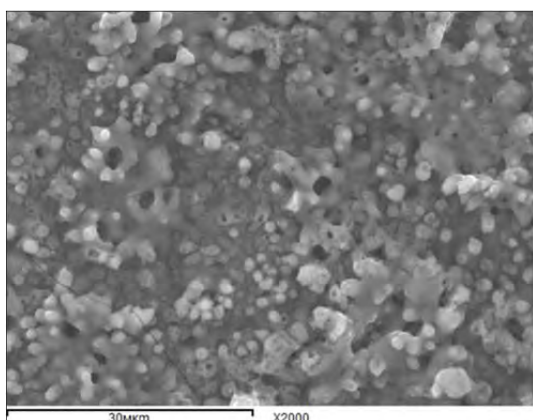


Рисунок 4.10 – Структура микро-дугового барьерного покрытия на образцах из сплава ВТ6 после поглощения 0,4% водорода

#### ***4.1.4. Формирование фазового состава и структуры в образцах из сплава ВТ6 при наводороживающем отжиге в присутствии нитридного барьерного покрытия***

На следующем этапе работы были исследованы закономерности формирования фазового состава и структуры в образцах из сплава ВТ6 с нитридным барьерным покрытием при поверхностном однонаправленном наводороживающем отжиге. Так же оценивались защитные свойства нитридного барьерного покрытия, сформированного с помощью вакуумной ионно-плазменной обработке при температуре 400°C в течение 30 и 45 минут, от проникновения водорода.

Вначале поверхностному однонаправленному наводороживающему отжигу в интервале концентраций водорода от 0,3% до 0,6% с шагом 0,1% были подвергнуты образцы с нитридным барьерным покрытием сформированном в течение 30 минут.

Анализ данных проведенных исследований и измерений показал, что характер изменения структуры и распределения микротвердости по толщине образцов аналогичны описанным выше при наводороживании образцов с оксидным барьерным покрытием. Так на образцах наводороженных до концентраций 0,3% и 0,4% водорода изменение структуры происходит только со стороны «входа» водорода, т.е. формируется линейная градиентная структура, которая плавно изменяется от мартенситной со стороны «входа» водорода до двухфазной ( $\alpha+\beta$ )- структуры с противоположной стороны образцов (рис. 4.11 а-д). В то время как на образцах наводороженных до концентраций 0,5% и 0,6% водорода имеет место кольцевой характер изменения структуры, что выражается в формировании мартенситной ( $\alpha''+\beta$ )- и ( $\alpha''+\beta+\alpha$ )- структуры со всех сторон образцов. Двухфазная ( $\alpha+\beta$ )-структура сохраняется только в центре образцов (рис. 4.12 а-д). В соответствии со структурой изменяется микротвердость, которое выражается в плавном увеличении с переходом на скачкообразное изменение (рис. 4.11 е; 4.12 е).

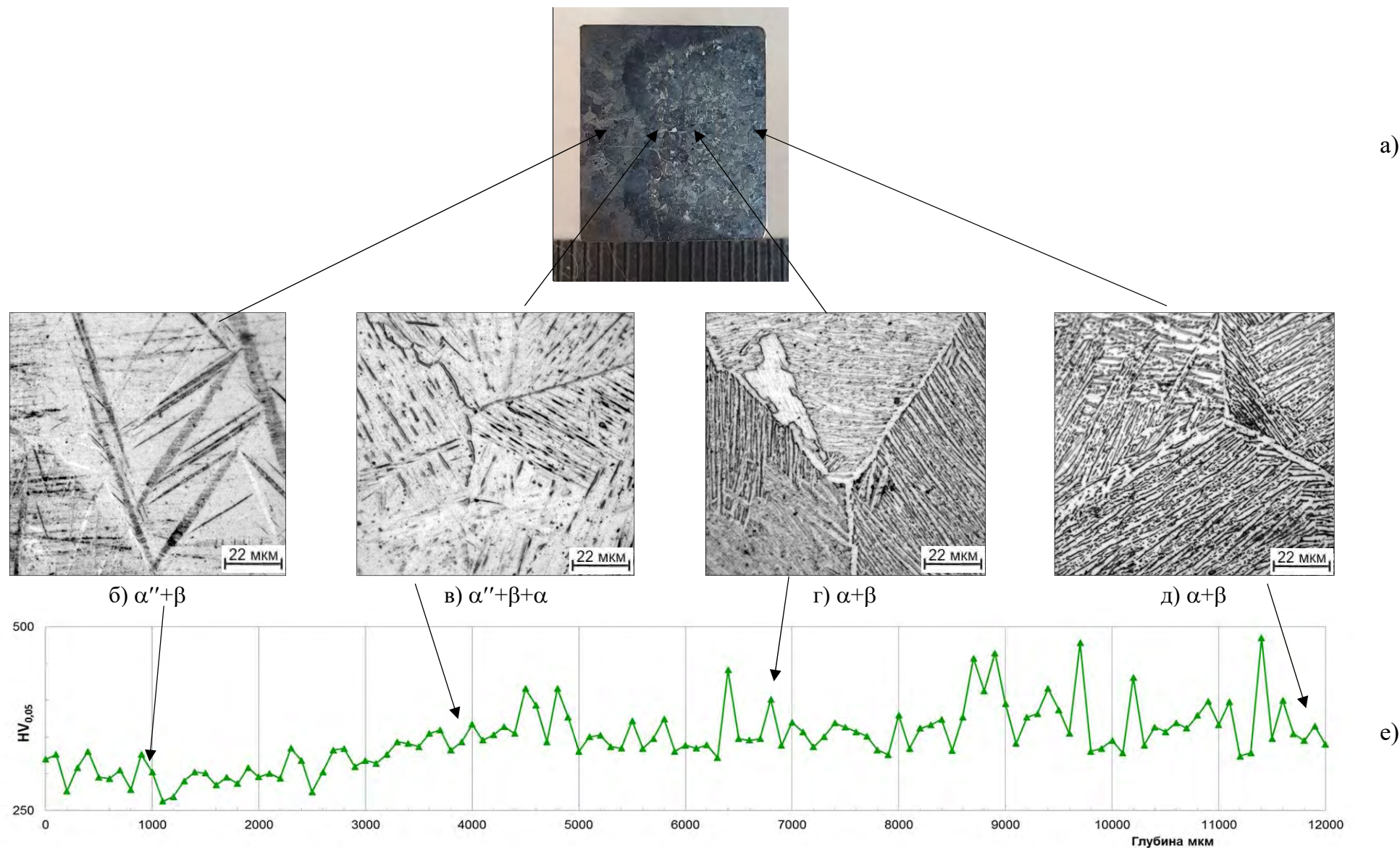


Рисунок 4.11 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине образца из сплава VT6 со стороны свободной от нитридного барьерного покрытия сформированного в течение 30 минут после введения 0,4% водорода

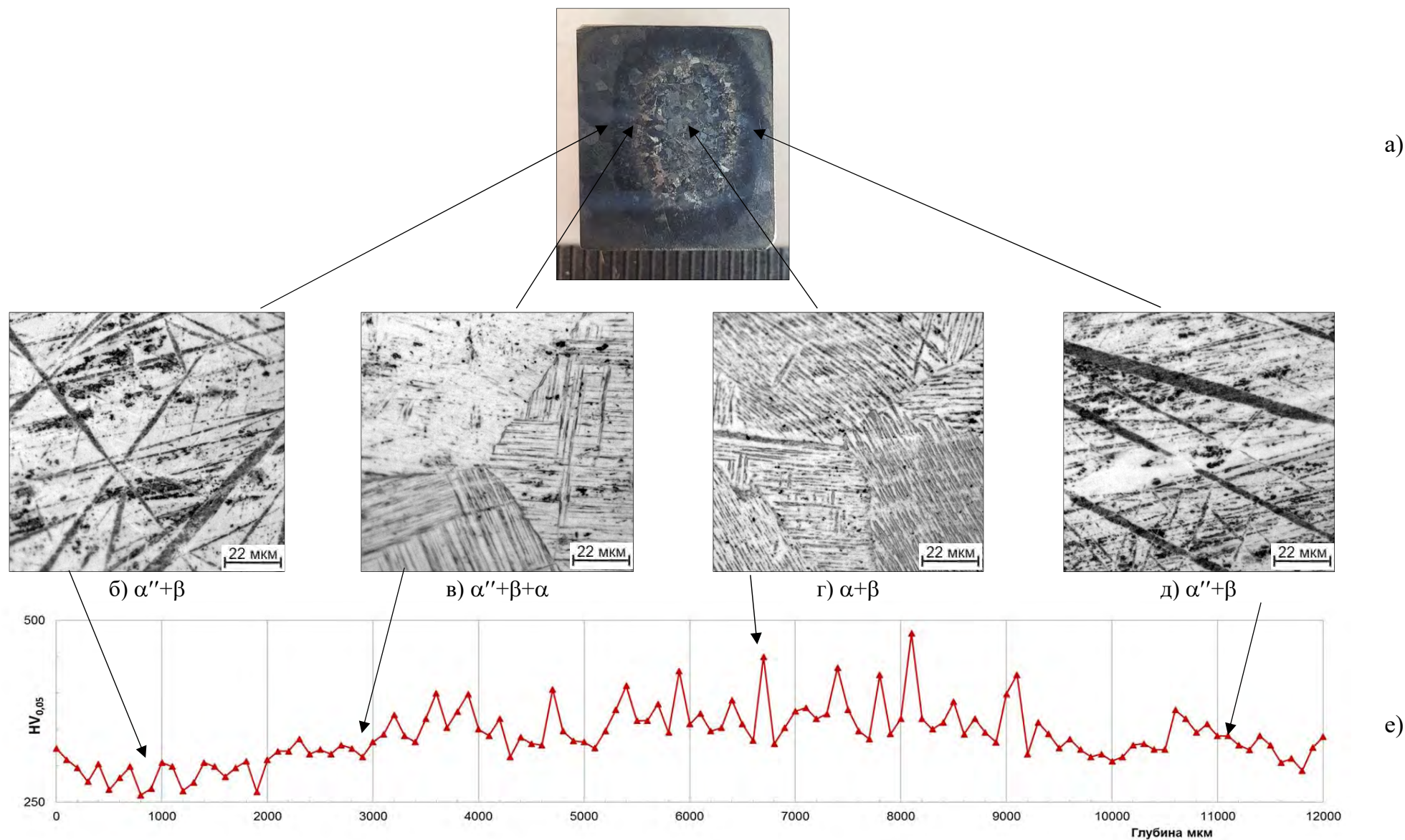


Рисунок 4.12 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине образца из сплава ВТ6 со стороны свободной от нитридного барьерного покрытия, сформированного в течение 30 минут после введения 0,6% водорода



Следует отметить, что стойкость нитридного барьерного покрытия к проникновению водорода несколько больше, чем оксидного: нитридное покрытие становится проницаемым для водорода с 0,5 масс.% (рис. 4.4). Так при введении 0,3 – 0,4% водорода со стороны нитридного покрытия не было обнаружено изменений в фазовом составе и структуре (рис. 4.13), в то время как при оксидном покрытии наблюдались небольшие изменения на глубину до 50 мкм (рис. 4.5). А наводороживание до 0,6% приводит к формированию преобразованного слоя с противоположной стороны глубиной 2200 мкм (рис. 4.13), а при оксидировании – в 1,5 раза больше (рис. 4.5).

Увеличение времени напыления покрытия до 45 минут, а следовательно и его толщины не позволило увеличить его защитные свойства. Так, на образцах, наводороженных до концентрации 0,5% водорода изменение макроструктуры носит кольцевой характер, а мартенситная ( $\alpha''+\beta$ )- и ( $\alpha''+\beta+\alpha$ )- микроструктура, со схожим размером пластин мартенсита, формируется в приповерхностном слое со всех сторон: и со стороны без нитридного барьерного покрытия и со сторон с его наличие (рис. 4.14). Такой же результат наблюдается и при введении 0,7% водорода. Таким образом, внутри одной концентрации водорода глубина его проникновения со всех сторон примерно одинаковая (рис. 4.15).

Проведенные электронномикроскопические исследования состояния нитридного барьерного покрытия после наводороживающего отжига показали, что независимо от продолжительности его напыления обнаружены поры и трещины. Однако если на образцах с покрытием, сформированном в течение 30 минут, это единичные узкие трещины шириной до 5 нм, которые появляются на образцах наводороженных до концентрации водорода более 0,4%, то на образцах с нитридным покрытием, сформированным в течение 45 минут, при всех режимах наводороживающего отжига, наблюдаются множественные поры и сетка широких трещин (рис. 4.1 б).

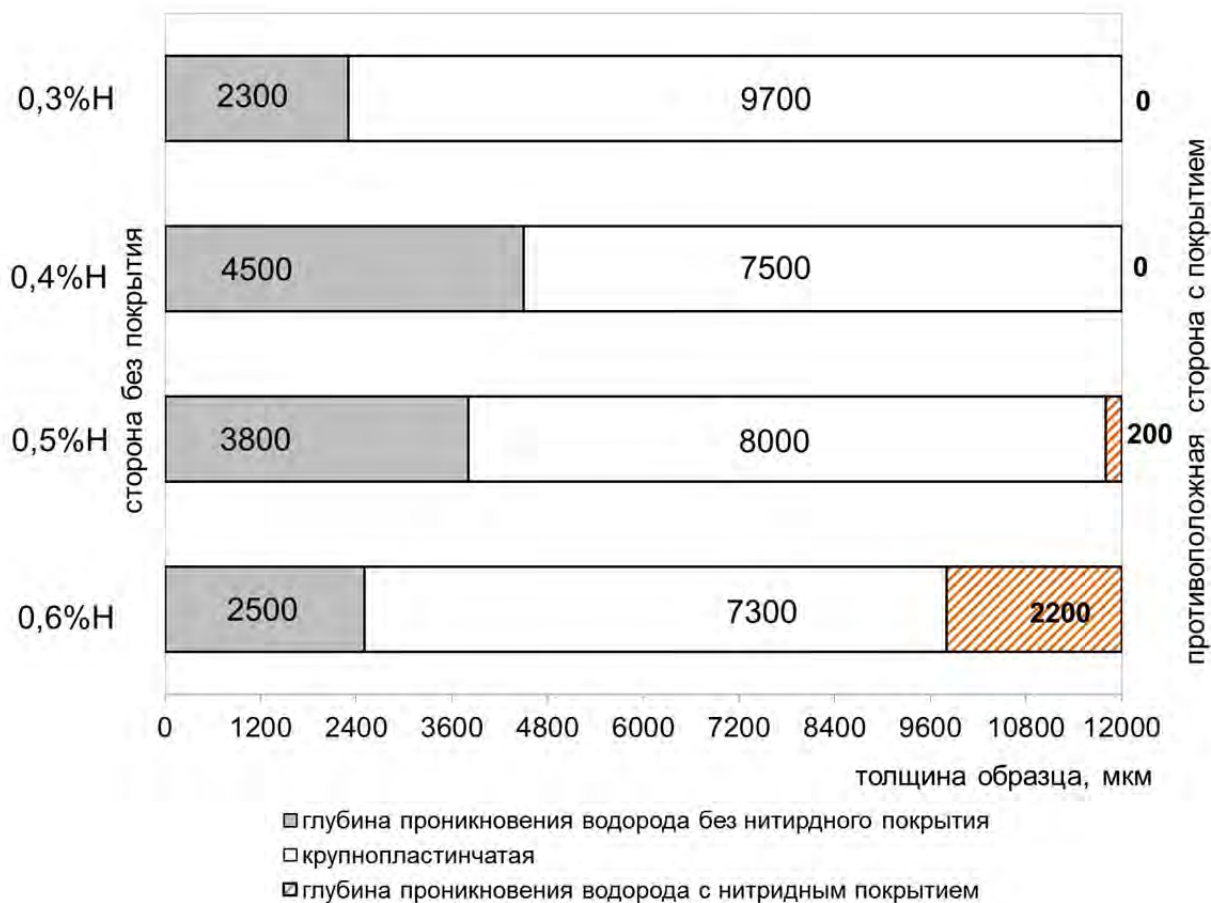


Рисунок 4.13 – Влияние содержания водорода на глубину его проникновения в образцах из сплава ВТ6 с нитридным барьерным покрытием, сформированным в течение 30 минут

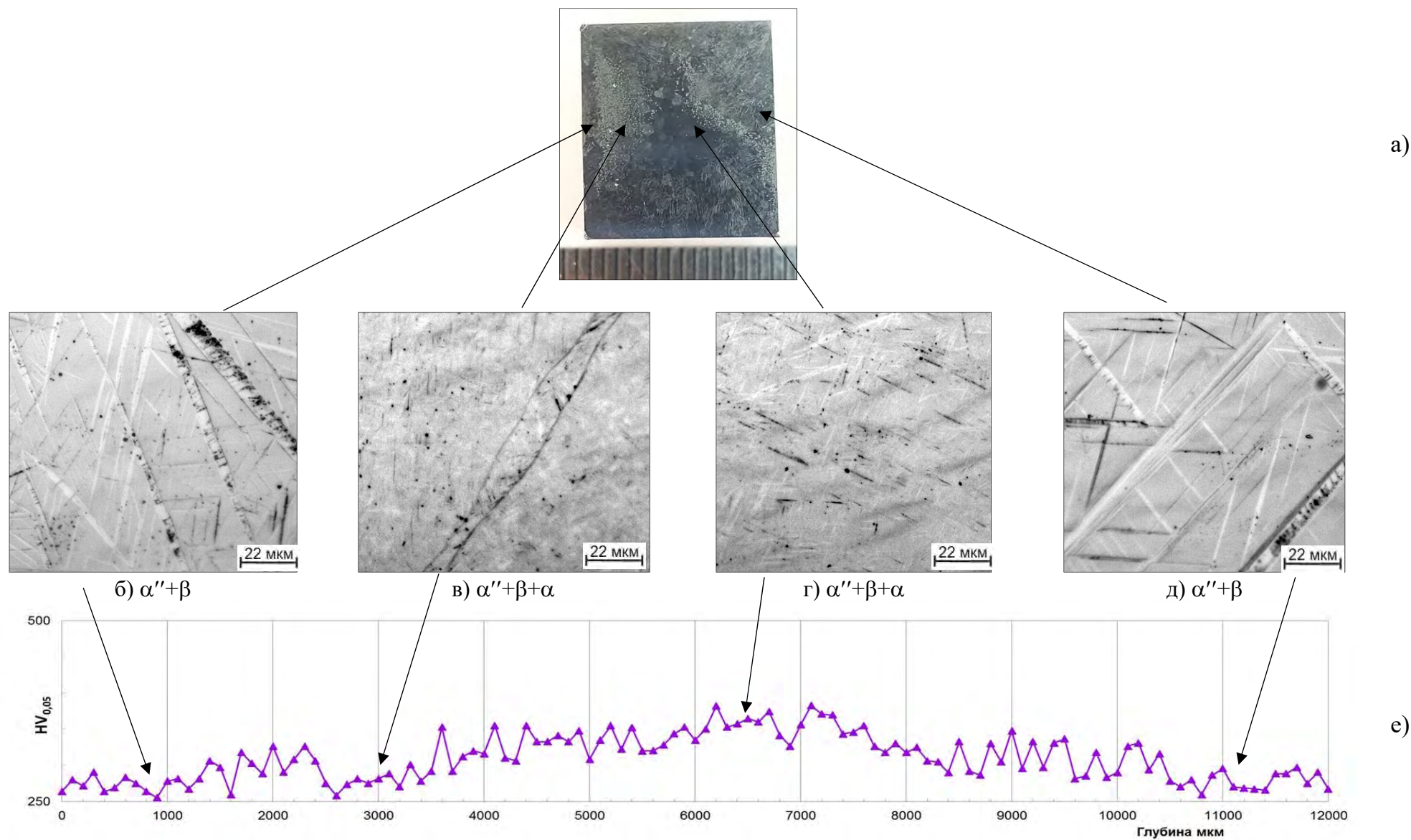


Рисунок 4.14 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине образца из сплава ВТ6 со стороны свободной от нитридного барьерного покрытия, сформированного в течение 45 мин после введения 0,5% водорода

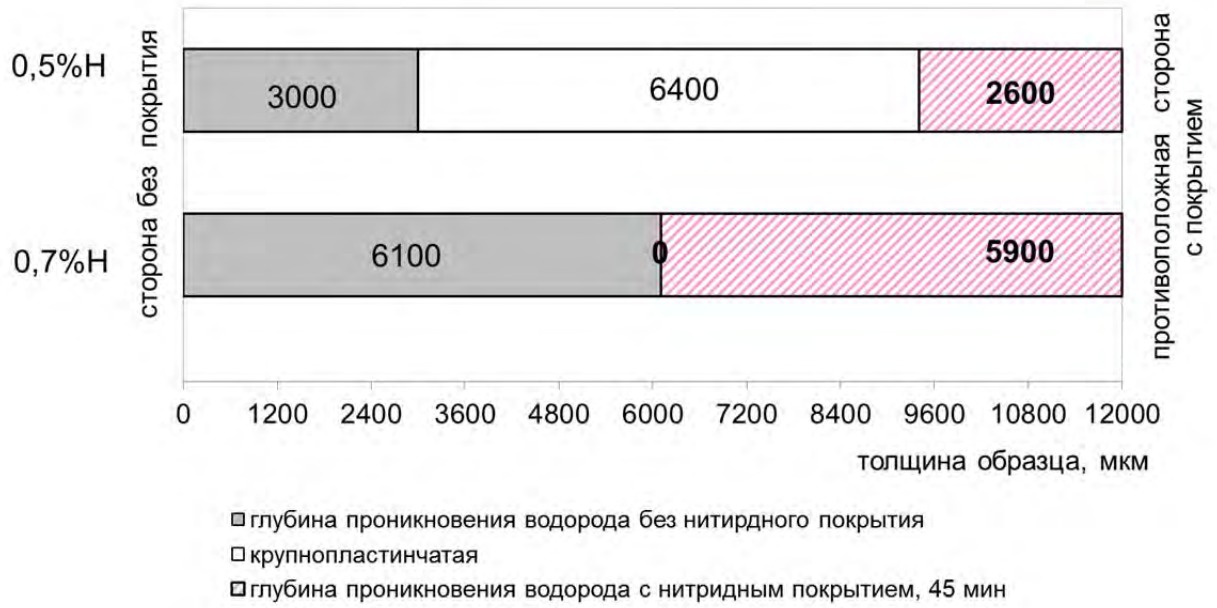


Рисунок 4.15 – Влияние содержания водорода на глубину его проникновения в образцах из сплава ВТ6 с нитридным барьерным покрытием, сформированным в течение 45 минут

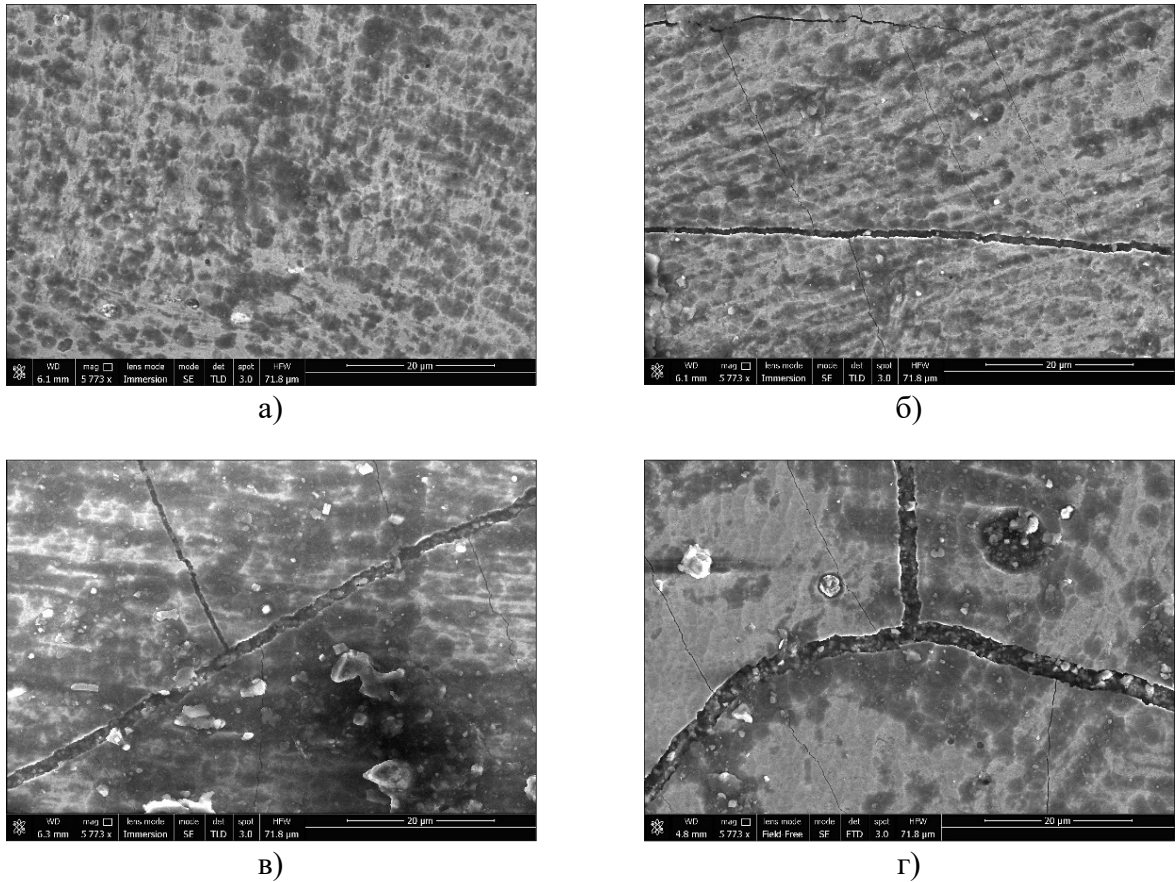


Рисунок 4.16 – Структура нитридного барьерного покрытия, напыленного в течение 30 мин (а, б) и 45 мин (в, г) на образцах из сплава ВТ6 после поверхностного наводороживающего отжига при температуре 800°C до концентраций водорода 0,4% (а), 0,6 (б), 0,5 (в) и 0,7 (г)

Диаметр пор достигает 150 нм, а ширина трещин изменяются в пределах от 45 до 65 нм. Причиной образования трещин, по-видимому, является высокой уровень остаточных напряжений, сохраняющихся в поверхностном слое нитридного покрытия после напыления и увеличивающийся в процессе наводороживающего отжига [122-124].

Таким образом, наибольшими «защитными» свойствами от проникновения водорода обладает нитридное покрытие, сформированное при вакуумной ионно-плазменной обработке в течении 30 минут. Такое покрытие показывает высокие барьерные свойства при легировании до концентрации 0,4% включительно.

#### ***4.1.5. Формирование фазового состава и структуры в образцах из сплава ВТ23 при наводороживающем отжиге в присутствии барьерного покрытия***

На основе полученных результатов о защитных свойствах барьерных покрытий, полученных на сплаве ВТ6, для сплава ВТ23 было выбрано два типа покрытий: оксидное покрытие, формируемое при 900°С в течение 4 часов, и нитридное покрытие, напыляемое при 400°С в течение 30 минут. Сплав ВТ23 по сравнению со сплавом ВТ6 в отожженном состоянии содержится больше  $\beta$ -фазы, поэтому процессы поглощения и диффузии водорода будет протекать в нем интенсивнее, поэтому однонаправленный поверхностный наводороживающий отжиг проводили до концентраций 0,2% и 0,4% водорода при температуре 800°С.

В начале были проведены исследования влияния однонаправленного поверхностного легирования до концентрации водорода 0,2% на фазовые и структурные превращения в образце из сплава ВТ23, на который было нанесено термическое оксидное барьерное покрытие.

Проведенный металлографический анализ образца показал, что при концентрации водорода 0,2% ярко выраженная структурная граница на макроструктуре наблюдается только со стороны свободной от термического оксидного барьерного покрытия (рис. 4.17 а),

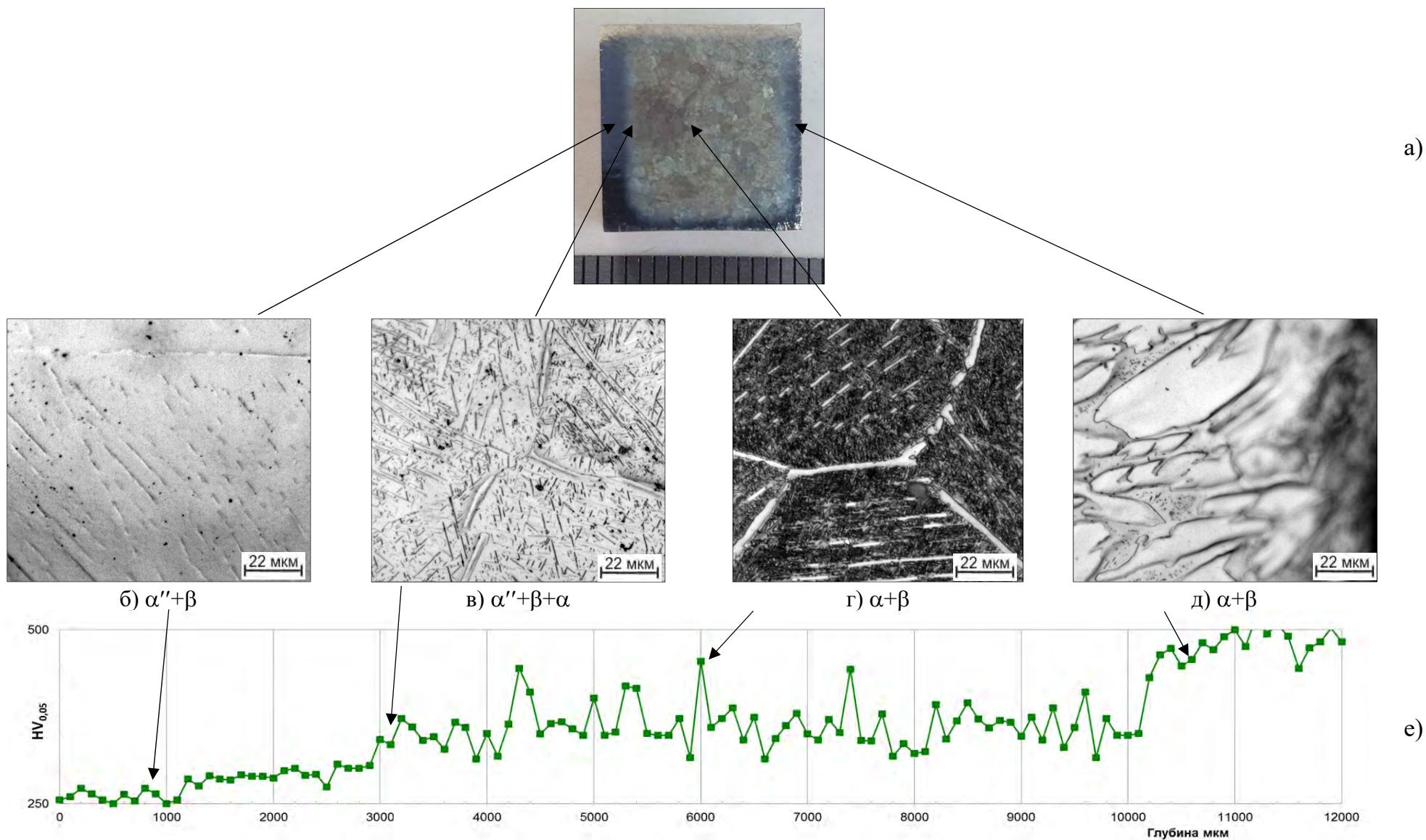


Рисунок 4.17 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине образца из сплава ВТ23 со стороны свободной от термического оксидного барьерного покрытия после введения 0,2% водорода

а микроструктура изменяется линейно от  $(\alpha''+\beta)$ - со стороны «входа» водорода без оксидного барьерного покрытия до  $(\alpha+\beta)$ - с противоположной стороны с оксидным барьерным покрытием (рис. 4.17 б, в, г, д). Следует отметить, что из-за высокой легированности сплава  $\beta$ -стабилизаторами количество мартенсита в приповерхностном слое очень мало и на некотором расстоянии от поверхности становится практически не выявляемо металлографически. Следует отметить, что проникновения водорода со стороны с барьерным покрытием не происходит, однако из-за высокого содержания кислорода в оксидном покрытии в процессе наводороживания формируется протяженный альфированный слой с крупными частицами  $\alpha$ -фазы повышенной микротвердости до 500 ед.  $HV_{0,05}$  (рис. 4.17 д, е). Его наличие может негативно сказаться на динамической стойкости материала понизив вязкость разрушения.

Увеличение времени выдержки при введение 0,4% водорода привело бы к еще большему увеличению альфированного слоя, поэтому наводороживание образца с оксидным покрытием до концентрации 0,4% водорода не проводили.

На следующем этапе работы были исследованы закономерности протекания фазовых и структурных превращений в образцах из сплава ВТ23 легированных до концентраций 0,2% и 0,4% водорода, на которые было нанесено нитридное барьерное покрытие.

Макроанализ образцов показал, что при всех исследуемых концентрациях водорода граница смены макроструктур наблюдается только со стороны свободной от нитридного покрытия (рис. 4.18 а; 4.19 а). В центре образца и с противоположной стороны отчетливо видны полиэдрические макрозерна размером до 1,5 мм. Микроструктура обоих образцов в направлении со стороны без покрытия до противоположной стороны с покрытием изменяется линейно по стандартной для однонаправленного наводороживающего отжига схеме. Таким образом в образцах формируется однонаправленная градиентная структура, в которой происходит плавная последовательная смена структур:  $(\alpha''+\beta) \rightarrow (\alpha''+\beta+\alpha) \rightarrow (\alpha+\beta)$  (рис. 4.18 и 4.19).

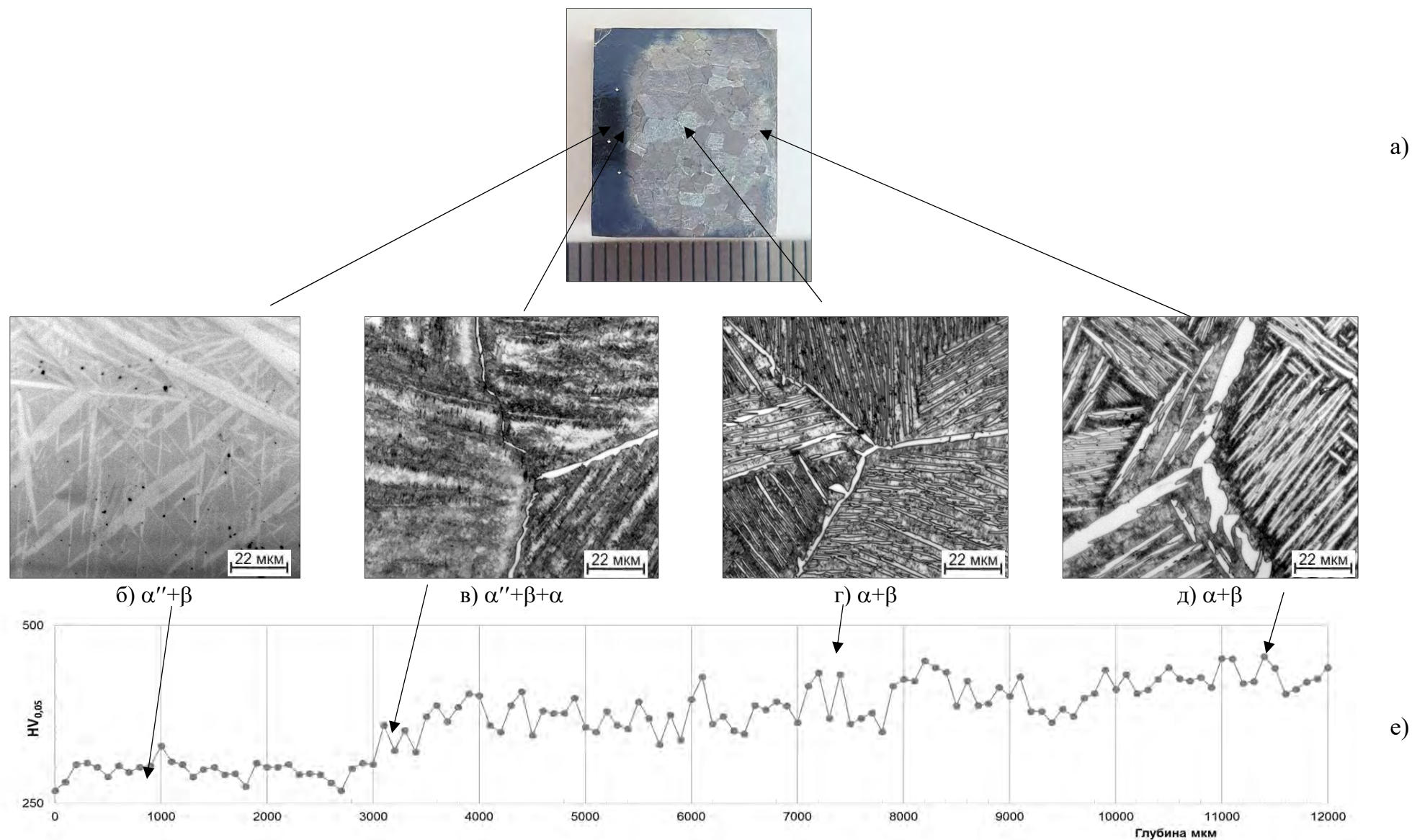


Рисунок 4.18 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине образца из сплава ВТ23 со стороны свободной от нитридного барьерного покрытия после введения 0,2% водорода



Установлено, что распределения микротвердости по толщине образцов происходит в соответствии со сформированной структурой, что выражается в плавном увеличении микротвердости с переходом на скачкообразное изменение только со стороны «входа» водорода (рис. 4.18 е; 4.19 е).

На рисунке 4.20 представлено соотношение толщин преобразованной и крупнопластинчатой структуры в образцах из сплава ВТ23 с нитридным барьерным покрытием после однонаправленного поглощения водорода. По сравнению со сплавом ВТ6, толщина преобразованной структуры после всех режимов наводороживающего отжига существенно больше (рис. 4.13 и 4.20).

На заключительном этапе работы с помощью растрового электронного микроскопа была исследована структуры барьерных покрытий после наводороживающего отжига.

Проведенные электронномикроскопические исследования показали, что в оксидном покрытие пор и трещин нет, но оно «рыхлое», в то время как в нитридном покрытие появились единичные трещины шириной до 540 нм (рис. 4.21). Однако за счет того, что сплав ВТ23 интенсивно поглощает водород, то наличие в покрытие даже таких широких трещин не оказывает негативного влияния на его защитные или барьерные свойства.

Таким образом, для дальнейших исследований с точки зрения линейного преобразования структуры плит из сплавов ВТ6 и ВТ23, с помощью обратимого легирования водородом, целесообразно проводить поверхностный наводороживающий отжиг в интервале концентраций от 0,2% до 0,4% в присутствии термического оксидного барьерного покрытия, созданного при температуре 900°C в течение 4 часов или нитридного барьерного покрытия, напыленного в течение 30 минут.

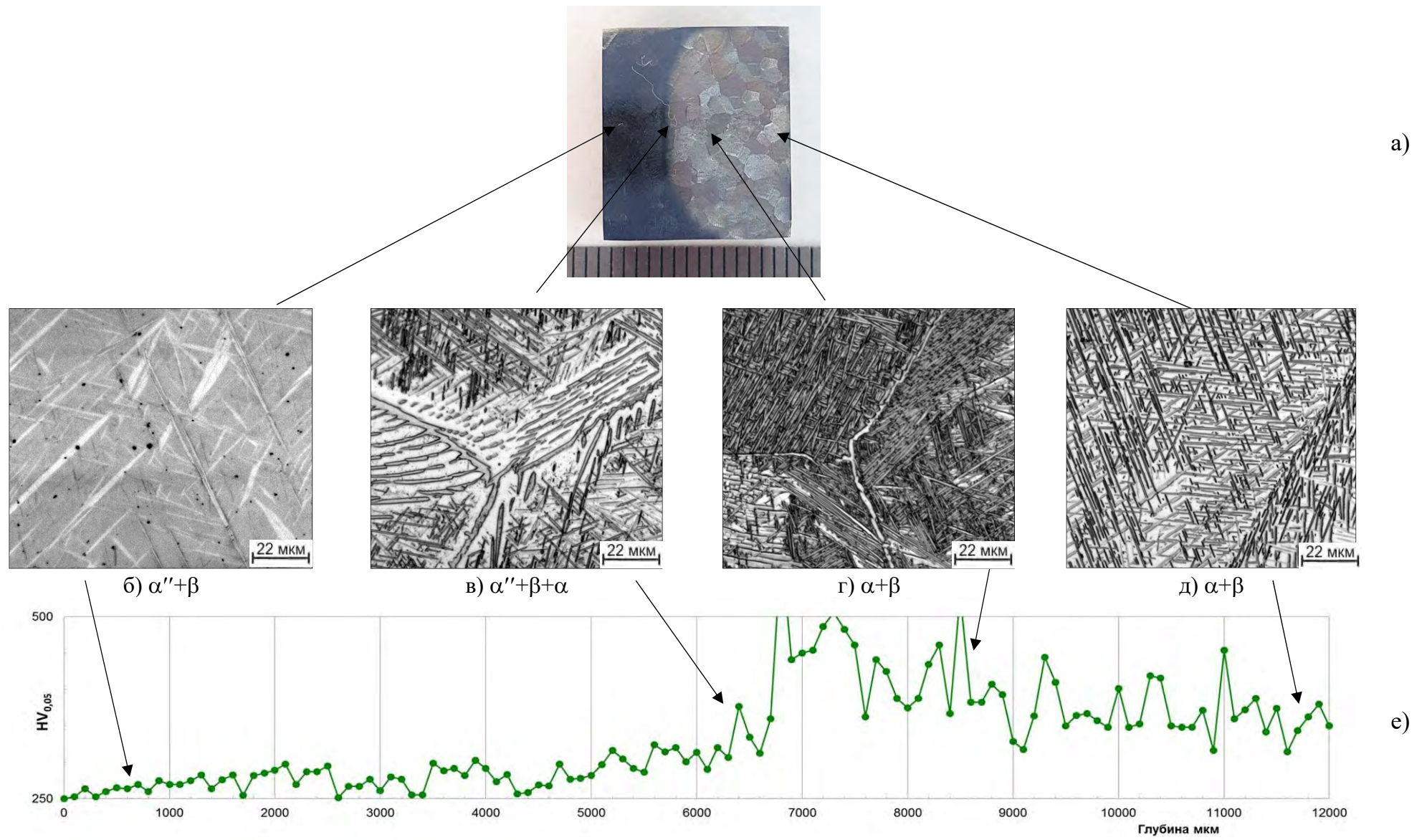


Рисунок 4.29 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине образца из сплава ВТ23 со стороны свободной от нитридного барьерного покрытия после введения 0,4% водорода

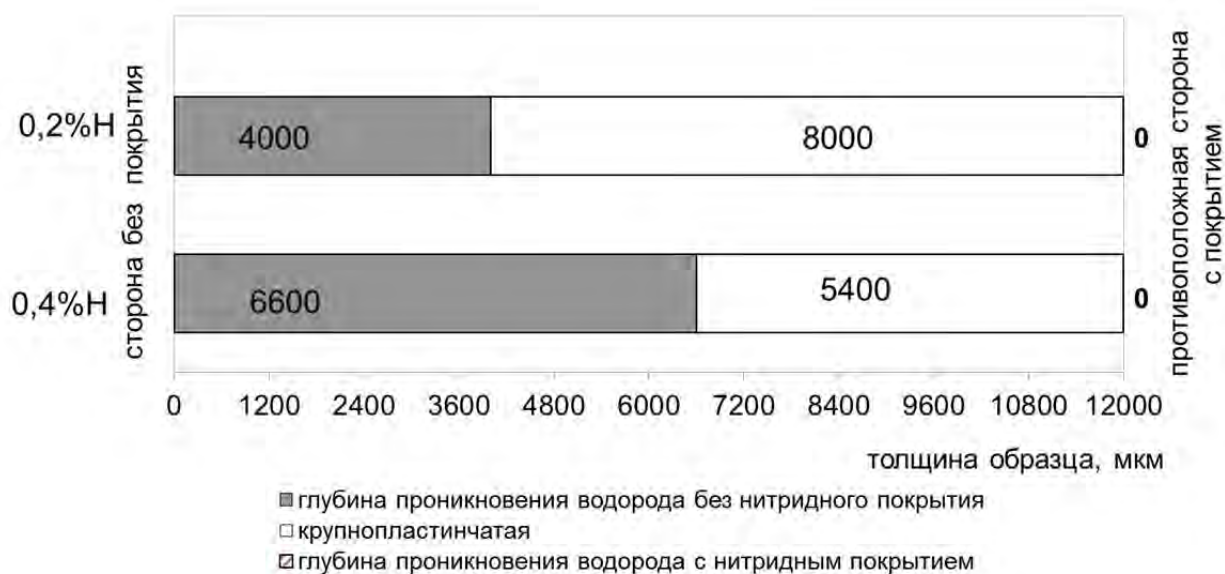
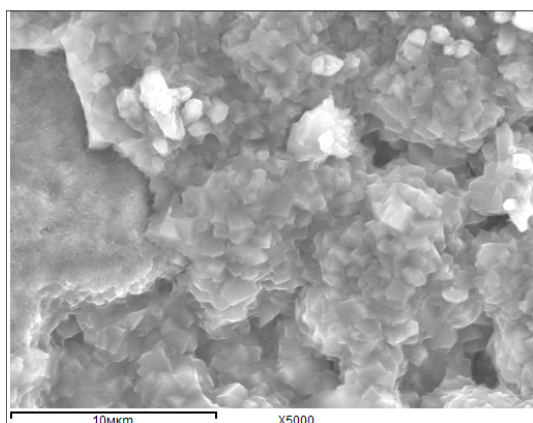
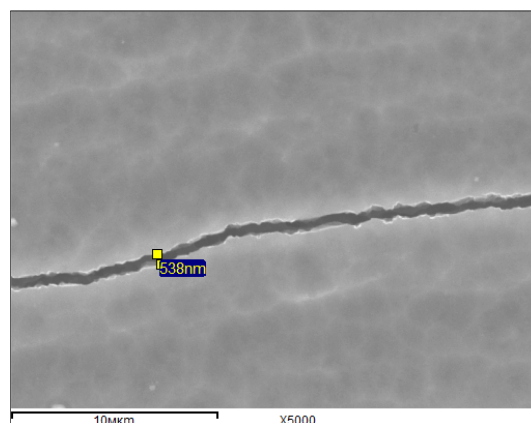


Рисунок 4.20 – Влияние содержания водорода на глубину его проникновения в образцах из сплава VT23 с нитридным барьерным покрытием, сформированным в течение 30 минут



а)



б)

Рисунок 4.21 – Структура термического оксидного (а) и нитридного (б) барьерных покрытий на образцах из сплава VT23 после поглощения 0,4% водорода

## **4.2. ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ВАКУУМНОГО ОТЖИГА ОБРАЗЦОВ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ VT6 И VT23**

Заключительной операцией большинства схем термоводородной обработки титановых сплавов является вакуумный отжиг, необходимый для снижения содержания водорода до безопасных концентраций, при которых развитие водородной хрупкости полуфабрикатов и изделий при эксплуатации заведомо исключено [44, 72, 125].

В процессе вакуумного отжига диффузия водорода ускоряется, а градиент диффузионного потока направлен к поверхности образцов. Парциальное давление водорода в вакуумной системе меньше его равновесного давления в образце, в результате чего в системе происходит выравнивающая диффузия, приводящая к дегазации. Удаление водорода протекает значительно быстрее, чем диффузионное перераспределение атомов основных легирующих элементов, что оказывает влияние на фазовые превращения. В связи с чем, в процессе дегазации может происходить преобразование структуры сплава вследствие развития  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения [44, 72, 125]. Поэтому на следующем этапе работы были исследованы закономерности формирования фазового состава и структуры сплавов VT6 и VT23 при вакуумном отжиге.

В пункте 4.1 было определено, что не все режимы нанесения барьерных покрытий дают удовлетворительные результаты при одностороннем поверхностном наводороживающим отжиге. Поэтому для изучения закономерностей формирования фазового состава и структуры в процессе вакуумного отжига были отобраны только наилучшие из них, которые обеспечили линейное преобразование структуры с оптимальным соотношением мартенситной и крупнопластинчатой структур (табл. 4.5).

Перед вакуумным отжигом со всех образцов механически удалялось барьерное покрытие для обеспечения интенсивного и равномерного «выхода» водорода через большую площадь поверхности.

Так как поверхность образцов должна обладать повышенной твердостью, то структурные составляющие должны иметь малый размер, поэтому температура вакуумного отжига должна обеспечивать условия, при которых при  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращение процессы зарождения новых частиц  $\alpha$ -фазы будут преобладать над процессами их роста. Возможность измельчения структуры реализуется при низкотемпературном отжиге (600–700°C) [44, 72, 125]. Таким образом, все образцы из сплавов ВТ6 и ВТ23 были подвергнуты низкотемпературному вакуумному отжигу при температуре 625°C в течение 8 часов. После окончания времени выдержки охлаждение до нормальной температуры осуществляли с печью. Остаточная концентрация водорода, контролируемая спектральным методом, не превышала 0,004% [126].

Таблица 4.5 – Режимы обработки образцов толщиной 12 мм из сплавов ВТ6 и ВТ23, отобранных для вакуумного отжига

Сплав	Тип и режим барьерного покрытия	Концентрация вводимого водорода при 800°C	Толщина слоя с мартенситной / крупнопластинчатой структурой, мкм
ВТ6	Оксидное покрытие 900°C, 4 часа, воздух	0,3%	1800 / 10200
		0,4%	2800 / 9200
ВТ6	Нитридное покрытие 400°C, 30 минут, воздух	0,3%	2300 / 9700
		0,4%	4500 / 7500
ВТ23	Нитридное покрытие 400°C, 30 минут, воздух	0,2%	4000 / 8000
		0,4%	6600 / 5400

#### **4.2.1. Формирование фазового состава и структуры в образцах из сплава ВТ6 в процессе вакуумного отжига**

Существует два фактора, которые могут оказывать влияние на морфологию структурных составляющих после вакуумного отжига. К этим факторам относятся наличие или отсутствие в структуре после наводороживающего отжига  $\alpha'$ ( $\alpha''$ )-мартенсита и количественное соотношение первичной  $\alpha^1$ - и  $\beta$ -фаз.

После вакуумного отжига при температуре 625°C макроструктура всех образцов из сплава ВТ6 с термическим оксидным барьерным покрытием представлена макрозернами размером до 1 мм (1000 мкм) с четкой границей, выраженной в виде повышенной травимости только со стороны, с которой перед наводороживанием удалялось барьерное покрытие (рис. 4.22 а).

Проведенные исследования показали, что в процессе низкотемпературного вакуумного отжига термодинамическая стабильность водородосодержащей  $\beta$ -фазы уменьшается и она претерпевает  $\beta \rightarrow \alpha$ - превращение при непрерывно меняющейся концентрации водорода. Выделяющаяся из  $\beta$ -фазы дисперсная  $\alpha_{\text{дег}}$ - фаза, по сравнению с равновесной  $\alpha$ - фазой, обеднена алюминием и обогащена  $\beta$ -стабилизаторами.

Микроструктура приповерхностных слоев образца после отжига в вакууме, предварительно наводороженного до 0,3% водорода в присутствии термического оксидного барьерного покрытия, представлена тонкими пластинками  $\alpha$ -фазы, унаследовавшей морфологию мартенсита, большим количеством дисперсных  $\alpha_{\text{дег}}$ -частиц, выделяющихся в процессе дегазации и  $\beta$ - фазой (рис. 4.22 б).

Формирование такой структуры, вероятно, связано с тем, что при наводороживающем отжиге не удалось зафиксировать полностью однофазное  $\beta$ -состояние. По мере удаления от поверхности в глубь образца количество и размер  $\alpha$ -пластин увеличивается, а степень диспергации  $\alpha_{\text{дег}}$ -частиц уменьшается (рис. 4.22 в). В центре образца и со сторон, защищенных барьерным покрытием структура не отличается от отожженного состояния и представлена крупными  $\alpha$ - пластинами, расположенными внутри  $\beta$ -зерен, окруженных  $\alpha$ - оторочкой (рис. 4.22 г, д).

Микротвердость поверхности после вакуумного отжига составляет 380 ед.  $HV_{0,05}$ , а микротвердость внутренних слоев изменяется в диапазоне от 350 до 460 ед.  $HV_{0,05}$ . Минимальные значения соответствуют твердости  $\beta$ -фазы равновесного состава, а максимальные значения –  $\alpha$ - фазе равновесного состава (рис. 4.22 е). Следует отметить, что по сравнению с наводороженным состоянием

характер распределения микротвердости по толщине образцов иной: на графиках нет участка выраженного увеличения микротвердости, а есть только переход от области с высокой постоянной микротвердостью к области со скачкообразно изменяющейся микротвердостью.

В образце с предварительным поверхностным легированием водородом до концентрации 0,4% после вакуумного отжига при 625°C был получен схожий характер изменения микроструктуры по его толщине (рис. 4.23 б).

Рисунки 4.24 и 4.25 иллюстрируют характер изменения структуры и микротвердости по толщине образцов из сплава ВТ6 с нитридным барьерным покрытием, предварительно наводороженных до концентраций 0,3% и 0,4% водорода после низкотемпературного вакуумного отжига при температуре 625°C.

Из представленных данных видно, что макроструктура аналогична структуре, полученной на образцах с термическим оксидным барьерным покрытием. Со стороны, с которой перед наводороживанием удалялось барьерное покрытие также наблюдается повышенная травимость, что является следствием формирования более дисперсной микроструктуры (рис. 4.24 а; 4.25 а).

Относительно микроструктуры данных образцов низкотемпературный вакуумный отжиг приводит к формированию полностью дисперсной структуры в приповерхностных слоях со стороны без барьерного покрытия (рис. 4.24 б; 4.25 б). На некотором расстоянии от поверхности (2000 мкм для 0,3% и 4200 мкм для 0,4%) структура представлена дисперсными частицами  $\alpha_{\text{дег}}$ -фазы, выделяющимися по телу бывшего  $\beta$ -зерна, внутри и по границам которого наблюдались более крупные пластины  $\alpha$ -фазы (рис. 4.24 в; 4.25 в). В центре образцов и со сторон, которые были защищены нитридным барьерным покрытием, сохраняется крупнопластинчатая структура (рис. 4.24 г, д; 4.25 г, д).

Микротвердость поверхности с мелкодисперсной структурой в среднем составила 380 ед.  $HV_{0,05}$ , а областей с крупнопластинчатой структурой изменяется в диапазоне 330 – 480 ед.  $HV_{0,05}$  (рис. 4.24 е; 4.25 е).

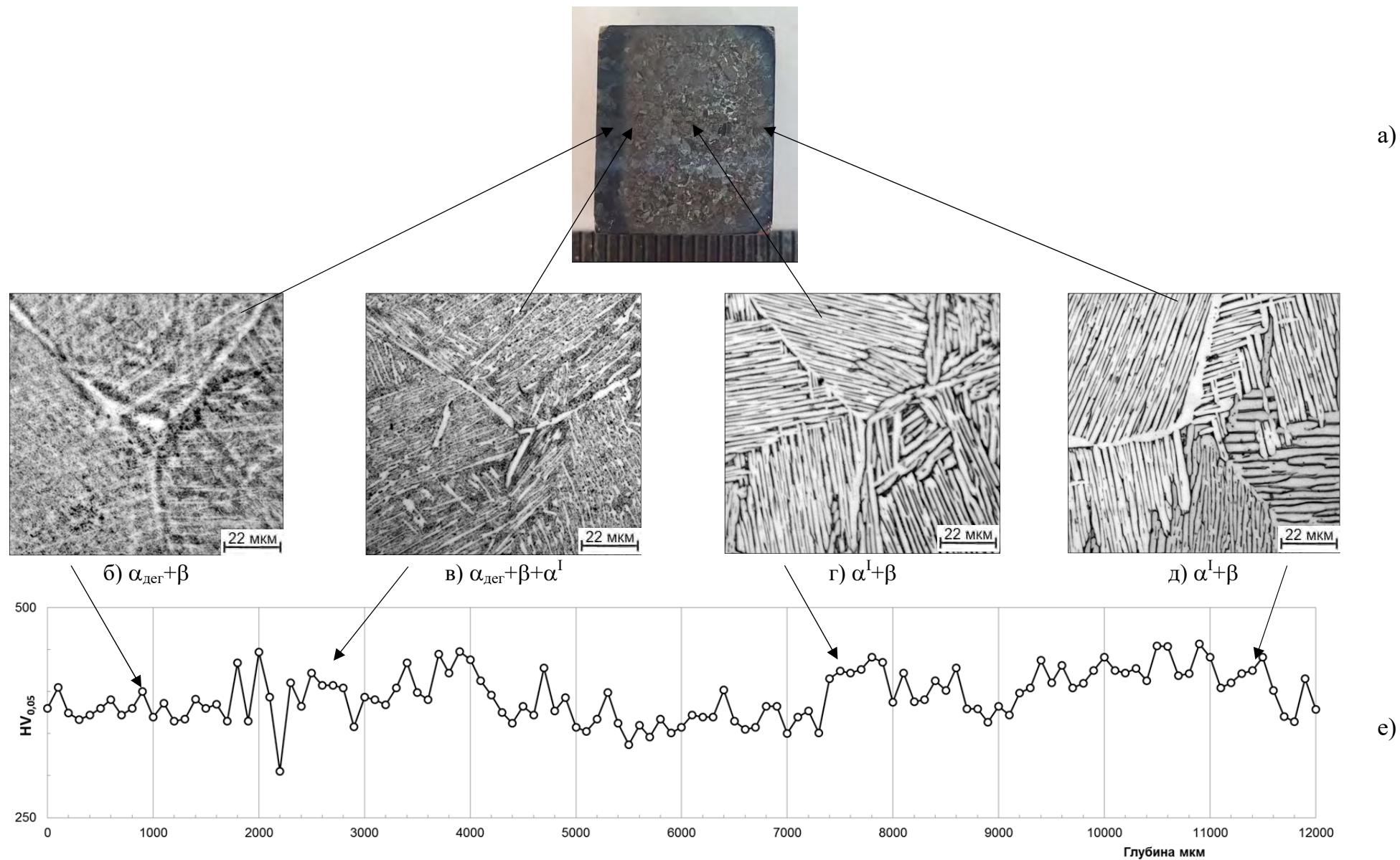


Рисунок 4.22 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине образца из сплава ВТ6 после вакуумного отжига при 625°C с наводороживанием до 0,3% в присутствии оксидного барьерного покрытия



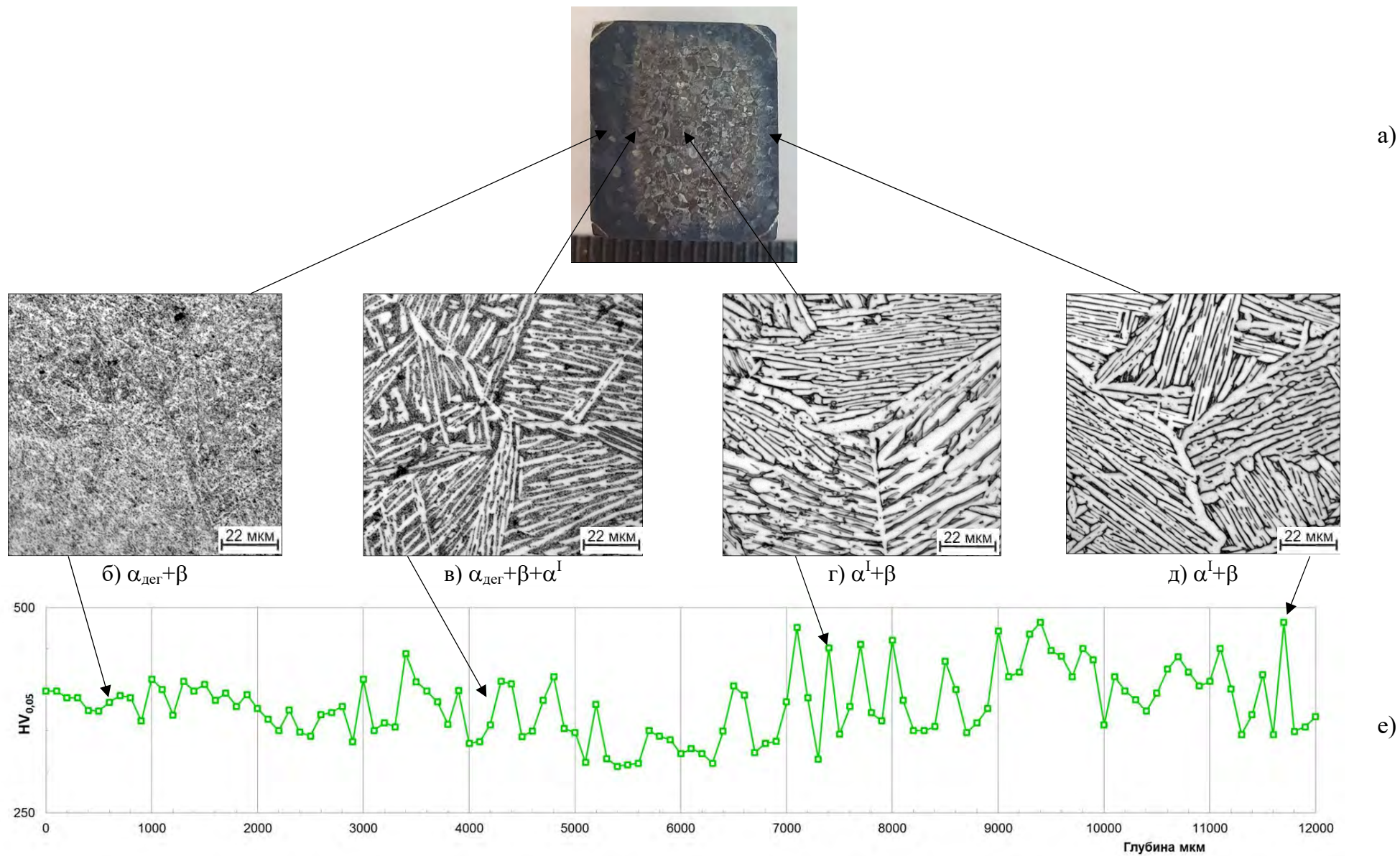


Рисунок 4.23 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине образца из сплава ВТ6 после вакуумного отжига при 625°C с наводороживанием до 0,4% в присутствии оксидного барьерного покрытия

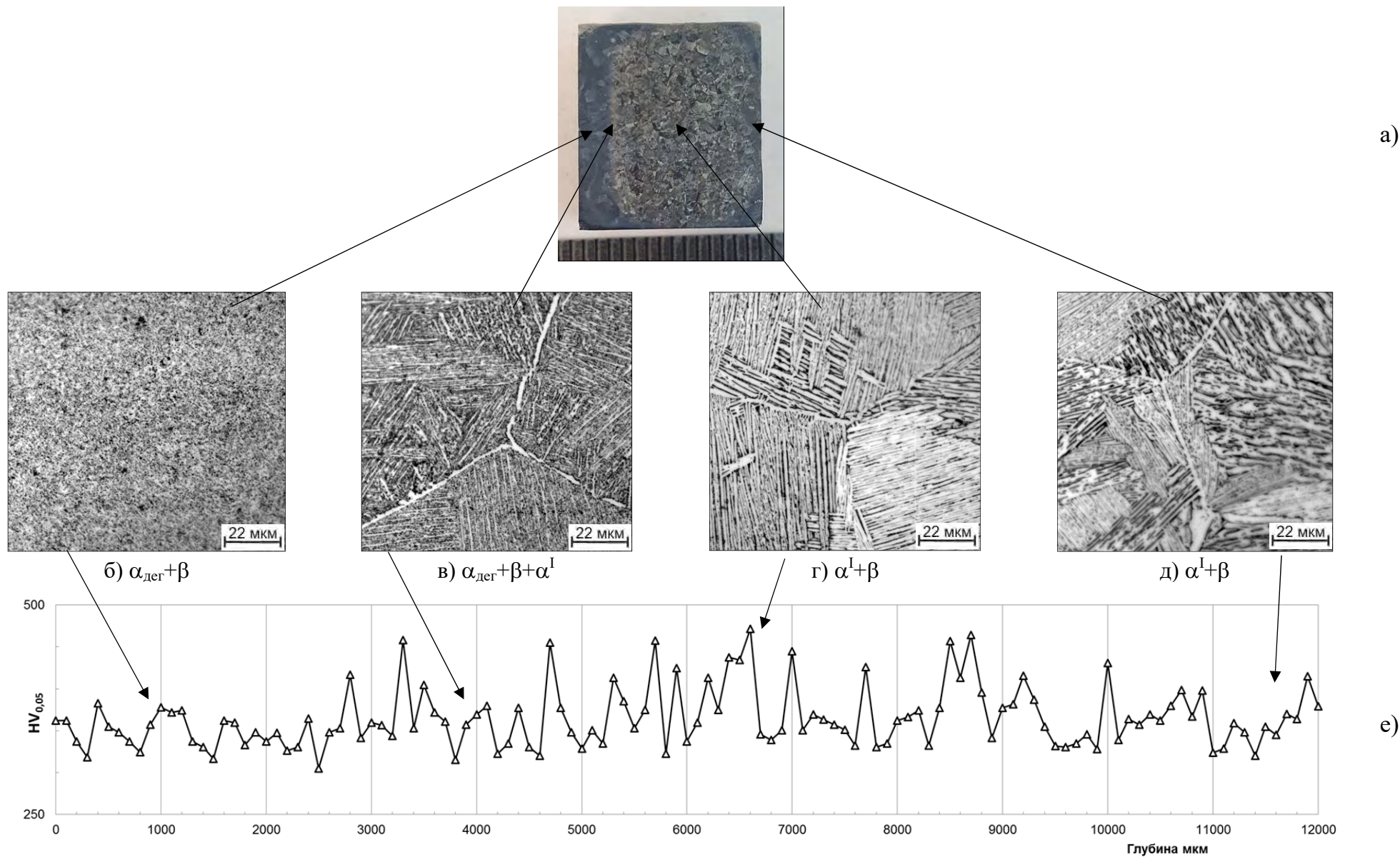


Рисунок 4.24 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине образца из сплава ВТ6 после вакуумного отжига при 625°C с наводороживанием до 0,3% в присутствии нитридного барьерного покрытия

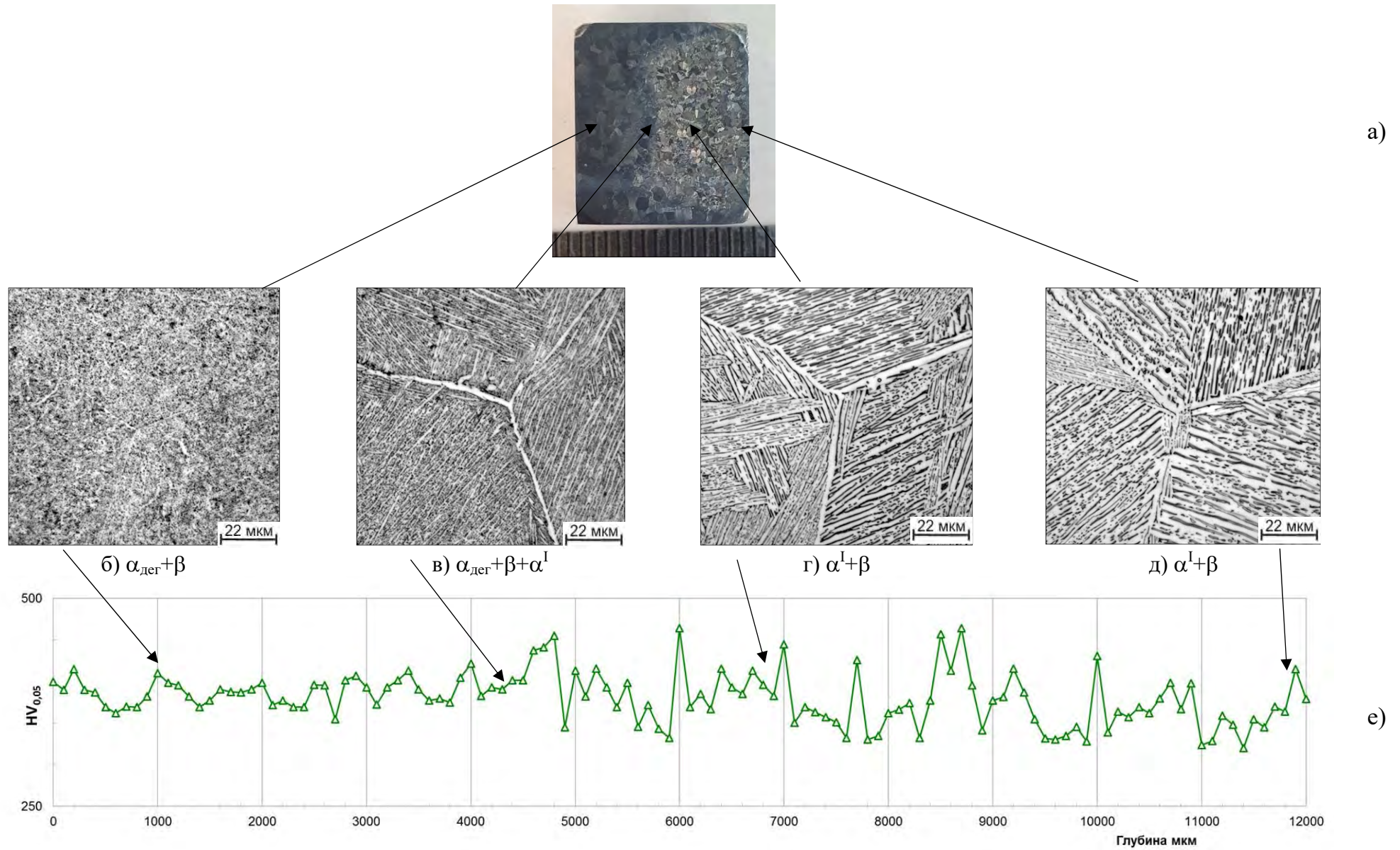


Рисунок 4.25 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине образца из сплава ВТ6 после вакуумного отжига при 625°C с наводороживанием до 0,4% в присутствии нитридного барьерного покрытия

Таим образом, проведенные исследования показали, что нанесение на поверхность образцов из сплава ВТ6 термического оксидного или нитридного барьерного покрытия позволяет с помощью термоводородной обработки сформировать по толщине образцов линейную градиентную структуру, изменяющуюся от дисперсной ( $\alpha+\beta$ )- структуры с одной стороны до крупнопластинчатой ( $\alpha+\beta$ )- структуры с противоположной стороны.

Из представленных в таблице 4.6 данных видно, что при одинаковой концентрации водорода нитридное барьерное покрытие, по сравнению с термическим оксидным покрытием, обеспечивает формирование дисперсной структуры поверхности на большую глубину. Такая дисперсная структура позволяет повысить твердость поверхности в среднем до 40,0 – 41,0 ед. HRC, а неизменная крупнопластинчатая структура объема (сердцевины) сохранить ее на уровне отожженного состояния – 33,0 ед. HRC.

Таблица 4.6 – Глубина преобразованного слоя и твердость образцов из сплава ВТ6 после термоводородной обработки

Тип и режим барьерного покрытия	Режим термоводородной обработки*	Глубина слоя преобразованной структуры, мкм	Твердость, ед. HRC	
			Поверхность	Основа
Оксидное 900°С, 4 часа, воздух	НО: 800°С, $C_H=0,3\%$ ВО: 625°С, 8 часов	1900	40,0	33,0
	НО: 800°С, $C_H=0,4\%$ ВО: 625°С, 8 часов	3000	40,0	33,0
Нитридное 400°С, 30 мин, воздух	НО: 800°С, $C_H=0,3\%$ ВО: 625°С, 8 часов	2400	41,0	33,0
	НО: 800°С, $C_H=0,4\%$ ВО: 625°С, 8 часов	4600	41,0	33,0

\* Ускоренное охлаждение проводилось сразу после завершения поглощения водорода  
 $C_H$  – расчётная концентрация водорода

#### **4.2.2. Формирование фазового состава и структуры в образцах из сплава ВТ23 в процессе вакуумного отжига**

На рисунках 4.26 и 4.27 обобщены результаты металлографических исследований и измерения микротвердости на образцах из сплава ВТ23, предварительно наводороженных до концентраций 0,2% и 0,4% водорода в присутствии нитридного барьерного покрытия, после низкотемпературного вакуумного отжига при температуре 625°C.

На основании полученных данных установлено, что закономерности формирования структуры и характер распределения микротвердости по толщине образцов после вакуумного отжига при температуре 625°C аналогичны вышеизложенным для сплава ВТ6. Основные отличия сводятся к степени дисперсности выделяющейся  $\alpha_{\text{дег}}$ -фазы, ее количеству и глубине слоя с преобразованной структурой.

Так при последующем низкотемпературном вакуумном отжиге при 625°C в каждой области образца формируется соответствующая состоянию после наводороживания структура: в поверхности, где сплав находился в двухфазном ( $\alpha''+\beta$ )- состоянии, формируется полностью преобразованная мелкодисперсная ( $\alpha+\beta$ )- структура; по мере продвижения вглубь образца структура непрерывно изменяется вплоть до непреобразованной. В центре образца и со сторон, которые были защищены нитридным покрытием, структура представлена смесью  $\alpha$ - и  $\beta$ - фаз с морфологией характерной для исходного отожженного состояния (рис. 4.26 и 4.27).

Формирование в приповерхностных слоях дисперсной структуры позволяет повысить твердость до 43,0 ед. HRC по сравнению с крупнопластинчатой структурой (табл. 4.7).

По графикам распределения микротвердости определено, что глубина слоя преобразованной структуры с дисперсными частицами  $\alpha$ -фазы в образцах наводороженных до 0,2% и 0,4% водорода составляет 4500 мкм и 7000 мкм соответственно (рис. 4.26 е; 4.27 е).

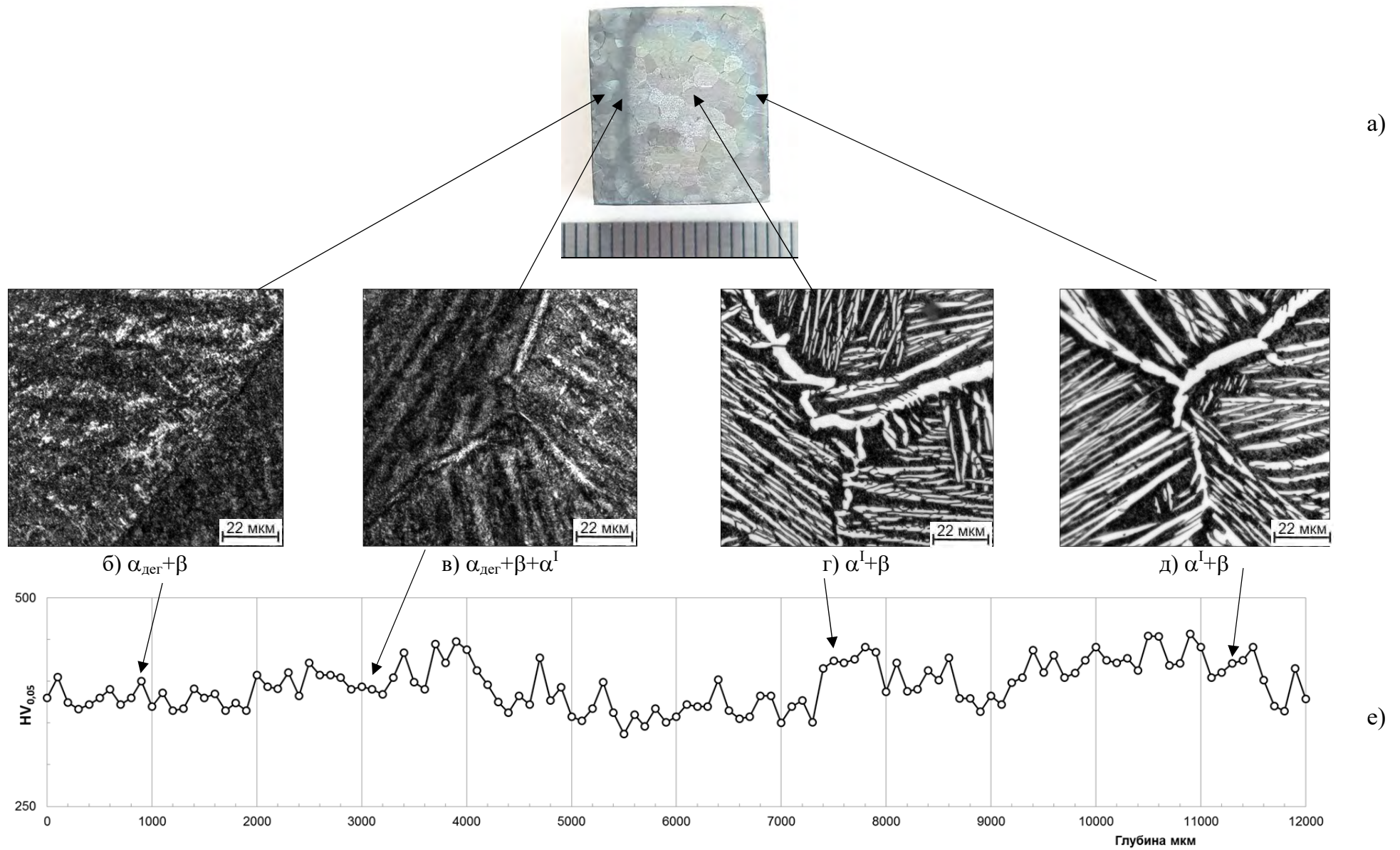


Рисунок 4.26 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине образца из сплава VT23 после вакуумного отжига при 625°C, с наводороживанием до 0,2% в присутствии нитридного барьерного покрытия

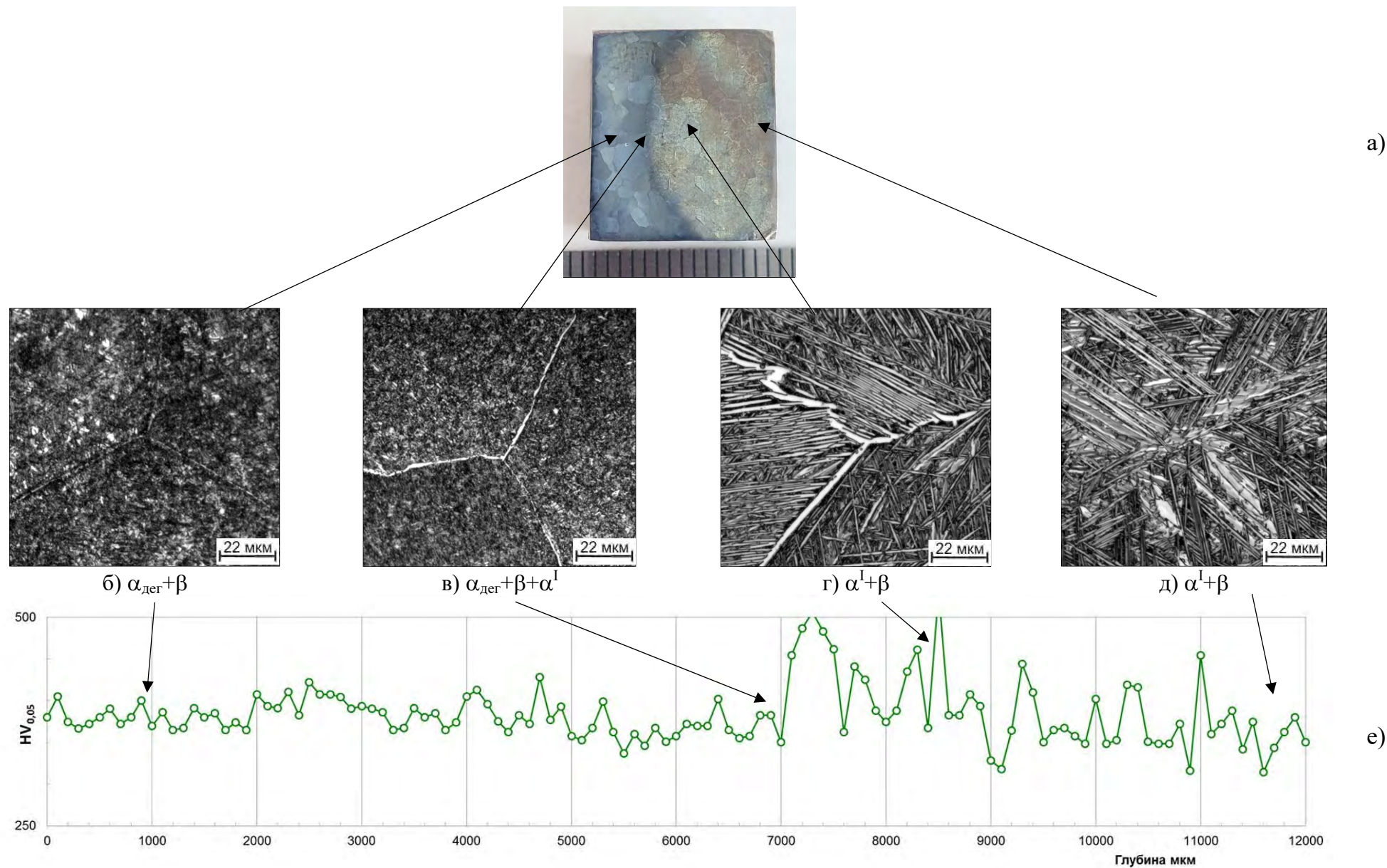


Рисунок 4.27 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине образца из сплава VT23 после вакуумного отжига при 625°C, с наводороживанием до 0,4% в присутствии нитридного барьерного покрытия

Таблица 4.7 – Глубина преобразованного слоя и твердость образцов из сплава ВТ23 после термоводородной обработки

Тип и режим барьерного покрытия	Режим термоводородной обработки*	Глубина слоя преобразованной структуры, мкм	Твердость, ед. HRC	
			Поверхность	Основа
Нитридное 400°C, 30 мин, воздух	НО: 800°C, C <sub>н</sub> =0,2% ВО: 625°C, 8 часов	4500	43,5	36,0
	НО: 800°C, C <sub>н</sub> =0,4% ВО: 625°C, 8 часов	7000	42,0	35,0

\* Ускоренное охлаждение проводилось сразу после завершения поглощения водорода  
C<sub>н</sub> – расчётная концентрация водорода

Таким образом, однонаправленное введение водорода и последующий низкотемпературный вакуумный отжиг позволили получить в образцах из сплавов ВТ6 и ВТ23 линейную градиентную структуру, изменяющуюся от мелкодисперсной с одной стороны образца до крупнопластинчатой с противоположной стороны.

#### **4.3. ВЛИЯНИЕ ОДНОНАПРАВЛЕННОЙ ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРЫ НА КОМПЛЕКС МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ ВТ6 И ВТ23**

На следующем этапе работы было изучено влияние однонаправленной линейной градиентной структура на комплекс механических свойств сплавов ВТ6 и ВТ23. Для сравнительного анализа были испытаны так же образцы с дисперсной и крупнопластинчатой структурами.

Для испытаний были выбранные режимы обработки, которые обеспечивали формирование в поверхности образцов дисперсную структуру на глубину 3000 – 4600 мкм. Линейную градиентную ( $\alpha+\beta$ )-структуру в образцах под испытания на удар формировали по следующей схеме: нанесение барьерного покрытия; механическое удаление покрытия с одной стороны заготовки; поверхностный наводороживающий отжиг; изготовление образцов размером 10×10×55 мм путем фрезерной обработки остальных пяти сторон заготовки; вакуумный отжиг;



нанесение U-образного надреза на сторону с крупнопластинчатой структурой. Следует сказать, что такая схема нанесения надреза не совсем корректно отражает механику разрушения образцов, т.к. в данном случае трещина будет зарождаться со стороны крупнопластинчатой структуры, а правильно – в дисперсной. Однако данная схема будет в какой-то степени отражать работу бронематериала при испытаниях на пулестойкость.

Объемную дисперсную ( $\alpha+\beta$ )- структуру получали с помощью объемной термоводородной обработки (ТВО), включающей наводороживающий отжиг при температуре 800°C до концентрации 0,6% водорода с изотермической выдержкой в течение 3 часов после поглощения водорода и вакуумный отжиг при температуре 625°C в течение 8 часов. Такая структура представлена дисперсными  $\alpha$ -частицами равномерно распределенными по  $\beta$ -фаз и соответствует структуре сплавов ВТ6 и ВТ23 в приповерхностных слоях. Крупнопластинчатую ( $\alpha+\beta$ )- структуру формировали с помощью отжига при температуре  $\beta$ -области: 990°C для сплава ВТ6 и 960°C для сплава ВТ23. Такая структура представлена бывшими  $\beta$ -зернами, окруженные  $\alpha$ -оторочкой с расположенными между ними  $\alpha$ -пластинами, собранные в колонии.

Хотя в работе [116] показано, что наилучшая корреляция между баллистическими и механическими свойствами материала достигается при испытаниях на ударную вязкость, но для определения комплекса прочностных и пластических свойств так же проводились испытания на одноосное растяжение. Следует упомянуть, что изготовить образцы для испытаний на одноосное растяжение с линейной градиентной структурой технически невозможно.

Результаты кратковременных механических испытаний образцов из сплавов ВТ6 и ВТ23 с разным типом структуры приведены в таблицах 4.8 и 4.9 соответственно. Анализ полученных результатов показал, что общая закономерность в комплексе механических свойств для сплавов ВТ6 и ВТ23 схожая, но за счет большего количества  $\alpha$ - фазы и меньшего ее размера уровень прочностных и ударных свойств в сплаве ВТ23 в 1,2 раза выше.

Таблица 4.8 – Механические свойства образцов из сплава ВТ6

Тип барьерного покрытия	Режим обработки	Тип структуры	KCU, МДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
–	ТВО: $C_H=0,6\%$	мелкодисперсная	0,30	1010	3,7	6,0
–	Отжиг в $\beta$ -области при 990°C	крупнопластинчатая	0,65	960	9,0	15,0
оксидное	ТВО: $C_H=0,4\%*$	линейная градиентная	0,45	–	–	–
нитридное	ТВО: $C_H=0,4\%*$	линейная градиентная	0,50	–	–	–

\* Ускоренное охлаждение проводилось сразу после завершения поглощения водорода  
 $C_H$  – расчётная концентрация водорода

Таблица 4.9 – Механические свойства образцов из сплава ВТ23

Тип барьерного покрытия	Режим обработки	Тип структуры	KCU, МДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
–	ТВО: $C_H=0,6\%$	мелкодисперсная	0,29	1155	1,9	1,0
–	Отжиг в $\beta$ -области при 960°C	крупнопластинчатая	0,63	920	18,0	31,0
нитридное	ТВО: $C_H=0,2\%*$	линейная градиентная	0,43	–	–	–

\* Ускоренное охлаждение проводилось сразу после завершения поглощения водорода  
 $C_H$  – расчётная концентрация водорода

Так формирование дисперсной структуры, обеспечивает повышенные прочностные характеристики, при значительном снижении пластичности и ударной вязкости сплавов. Крупнопластинчатая структура обеспечивает высокие значения пластичности и ударной вязкости, но низкие значения прочности. Создание в приповерхностном слое образцов дисперсной структуры с сохранением крупнопластинчатой структуры внутренних слоев обеспечивает им повышенные характеристики прочности и ударной вязкости.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ IV

1. Установлено, что для сплавов ВТ6 и ВТ23 наибольшей эффективностью против проникновения водорода обладают термическое оксидное барьерное покрытие, сформированное при 900°C в течение 4 часов и нитридное барьерное покрытие, напыляемое при 400°C в течение 30 минут. Показано, что на сплаве ВТ23 с оксидным покрытием в процессе наводороживающего отжига при температуре 800°C происходит увеличение толщины альфированного слоя почти в 2 раза за счет диффузии кислорода вглубь объема.
2. Установлено, что термическое оксидное и нитридное покрытия эффективно работают в качестве барьера против проникновения водорода до концентрации 0,4%. При больших концентрациях водорода защитные свойства покрытий снижаются, что приводит к проникновению водорода со сторон с покрытием.
3. Показано, что в нитридном покрытии, напыляемом в течение 45 минут при наводороживающем отжиге образуются трещины, которые негативно влияют на их защитные свойства от водорода.
4. Показано, что формирующееся в процессе микродугового оксидирования покрытие содержит большое количество микропор, которые не защищают материал от проникновения водорода.
5. Установлено, что наличие барьерного покрытия на образце при наводороживающем отжиге оказывает влияние на кинетику поглощения водорода, увеличивая его время на 130 – 200 секунд по сравнению с объемным наводороживанием.
6. Установлено, что при однонаправленном поверхностном наводороживании содержание водорода в поверхности на 0,05% – 0,2% больше, чем рассчитанная концентрация на объем образца.

7. Изучены закономерности формирования фазового состава и структуры в титановых сплавах ВТ6 и ВТ23 при одностороннем направленном насыщении образцов водородом. Показано, что создание по толщине образцов градиента концентрации водорода и легирующих элементов приводит к различной степени завершенности  $\beta \rightarrow \alpha$ - превращения и созданию линейно изменяющейся структуры от  $(\alpha'' + \beta)$  в поверхности до  $(\alpha + \beta)$  в объеме.
8. Показано, что для сплава ВТ6 с увеличением концентрации вводимого водорода с 0,3% до 0,4 масс.% глубина преобразованного слоя увеличивается в среднем на 1000 мкм. Установлено, что глубина преобразованного слоя с нитридным покрытием примерно в 1,5 раза больше, чем с оксидным покрытием. Показано, что при введении 0,6 масс.% оба покрытия теряют свои защитные свойства и наблюдается практически одинаковое проникновение водорода со всех сторон образцов.
9. Установлено, что в титановом сплаве ВТ23 закономерности формирования и изменения фазового состава и структуры по толщине образцов имеют аналогичный характер со сплавом ВТ6. Показано, что с увеличением содержания водорода от 0,2% до 0,4% происходит увеличение глубины преобразованного слоя с 4000 до 7000 мкм соответственно для нитридного барьерного покрытия.
10. Показано, что для формирования дисперсной структуры в процессе вакуумного отжига его необходимо проводить при низких температурах, чтобы обеспечивались условия, при которых при  $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении процессы зарождения новых частиц  $\alpha$ -фазы будут преобладать над процессами их роста.
11. Показано, что создание в приповерхностных слоях дисперсной  $(\alpha + \beta)$ -структуры позволяет повысить твердость до 40,0 – 42,5 ед. HRC, а сохранение с противоположной стороны грубопластинчатой  $(\alpha + \beta)$ - структуры обеспечивает твердость на уровне 33 – 34 ед. HRC.

12. Показано, что с помощью термоводородной обработке в пластинах толщиной 12,5 мм из титановых сплавов ВТ6 и ВТ23 с барьерными покрытиями можно сформировать линейную градиентную структуру, которая изменяется от мелкодисперсной с одной стороны до крупнопластинчатой с противоположной стороны.
  
13. Показано, что формирование в образцах из титановых сплавов ВТ6 и ВТ23 линейной градиентной структуры, изменяющейся от мелкодисперсной с одной стороны до крупнопластинчатой, обеспечивает значения ударной вязкости как среднеарифметическое между значениями КСУ для образцов с объемной пластинчатой и дисперсной структурами.

## **Глава V. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С ПОВЫШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДИНАМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ**

### **5.1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА С ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ДИНАМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТЬЮ**

На основании проведенных исследований, описанных в главах 3 и 4, разработана последовательность технологических операций и контролируемых параметров для создания в плитах из двухфазных ( $\alpha+\beta$ )- титановых сплавов линейной градиентной структурой (рис. 5.1). Основными этапами технологического процесса изготовления бронепластин с повышенными характеристиками динамической стойкости являются термическая обработка в  $\beta$ -области для формирования крупнопластинчатой структуры; термическое оксидирование или вакуумная ионно-плазменная обработка для нанесения барьерного покрытия; механическая обработка для создания условий однонаправленного легирования водородом и однонаправленная термоводородная обработка заготовки.

Исходным полуфабрикатом для изготовления пластин являются горячекатаные плиты сплавов ВТ6 и ВТ23 толщиной 12 и 18 мм (ОСТ 9002-94) [127]. При входном контроле плит контролируется соответствие химического состава указанным стандартам (ОСТ 90013-81) [102]. Определяется исходная структура и измеряется исходная твердость. Если структура соответствует 8 или 9 типу по 9 типной шкале микроструктур по ГОСТ 26492-85, то этап термической обработки  $\beta$ -области может не проводиться [71]. Из плит вырезаются пластины для испытаний на противоположную стойкость размером 150×70×12 и 150×70×18 мм.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ

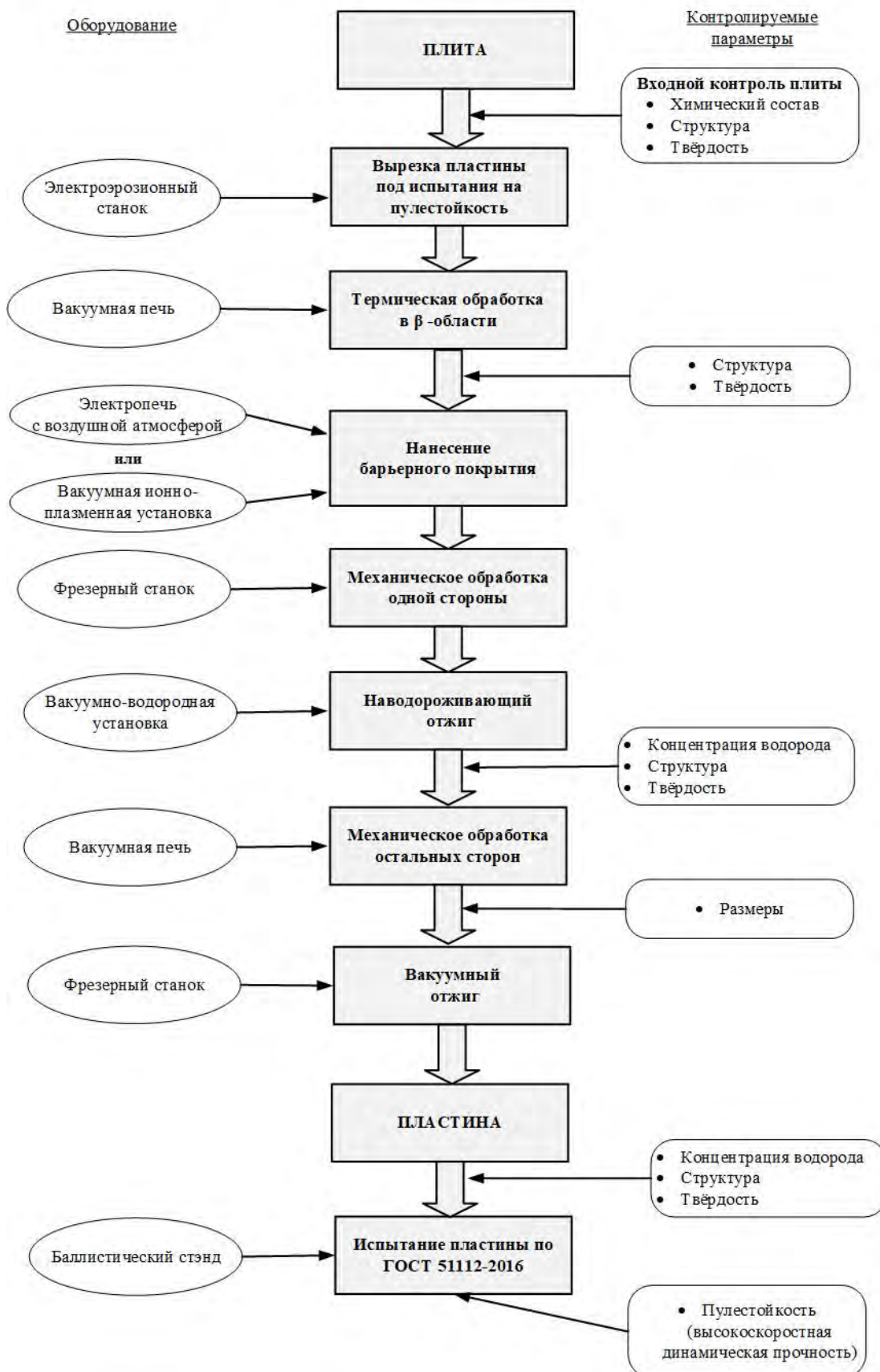


Рисунок 5.1 – Технологическая схема изготовления и контроля опытных образцов из титановых сплавов с линейной градиентной структурой

Этап «Термическая обработка в  $\beta$ - области» предназначен для формирования в пластинах однородной по сечению крупнопластинчатой структуры. Формирование такой структуры позволит достичь повышенную ударную вязкость и обеспечит снижение скорость распространение трещины. Обработка проводится в вакууме, чтобы избежать образования окалины и последующей дополнительной механической обработки для ее удаления.

Этап «Нанесение барьерного покрытия» необходим для формирования покрытия, защищающего пластины с 5-ти сторон от проникновения водорода при последующей термоводородной обработке. Нанесение барьерного покрытия проводится с помощью термической обработки в печах с воздушной атмосферой или вакуумной ионно-плазменной обработки.

Этап «Механическое обработка одной стороны» осуществляется на фрезерном станке с ЧПУ и необходим для создания условий одностороннего направленного «ввода» водорода при последующем наводороживающем отжиге. Механической обработке подвергается одна большая сторона пластины.

В качестве технологии, обеспечивающей максимальную диспергаию структуры поверхностного слоя пластин и увеличения твердости, применяется термоводородная обработка, состоящая из этапов «Наводороживающий отжиг» и «Вакуумный отжиг». Между ними присутствует этап «Механическое обработка остальных сторон», необходимый для обеспечения условий равномерной дегазации водорода в процессе вакуумного отжига. Однонаправленное наводороживание пластин производится в вакуумно-водородной установке при заданных температурно-концентрационных параметрах. Конструкция установки обеспечивает возможность ускоренного охлаждения в герметичном объеме реторты до температуры около 150 – 200°C. В результате происходит предварительное формирование структуры поверхностного слоя только с одной стороны пластины. Контроль введенной концентрации водорода производится взвешиванием на аналитических весах. Вакуумный отжиг проводится в вакуумной печи. В результате достигается безопасная (с точки зрения водородной



хрупкости) конечная концентрация водорода 0,006 – 0,008 %, и формируется окончательная мелкодисперсная структура. Контроль конечной концентрации водорода производится спектральным методом. Контроль структуры и твердости осуществляются с помощью металлографических исследований на оптической микроскопе и измерения твердости по методу Роквелла. Пластины для испытаний на противоположную стойкость готовы.

Заключительным этапом следует непосредственно проведение испытаний на баллистическом стенде согласно ГОСТ 51112-2016 «Средства защиты банковские. Требования по пулестойкости и методы испытания» и ГОСТ 34286-2017 «Бронеодежда. Классификация и общие технические требования» [8, 9].

Выбор режимов нанесения барьерных покрытий и режимов термоводородной обработки был основан на анализе результатов, полученных в главах 3 и 4, и производился с учетом следующих факторов, оказывающих влияние на эксплуатационные характеристики (пулестойкость) бронематериала:

- структура исходной плиты
- твердость крупнопластинчатой структуры
- толщина слоя с дисперсной ( $\alpha+\beta$ )- структурой
- твердость слоя с дисперсной ( $\alpha+\beta$ )- структурой

Таким образом, для изготовления опытных образцов бронепластин из титановых сплавов были выбраны и реализованы следующие режимы комплексной обработки:

#### **Сплав ВТ6:**

- Режим 1: Оксидирование в печи с воздушной атмосферой при температуре 900°C в течение 4 часов; термоводородная обработка с односторонним введением 0,4 масс.% водорода, ускоренным охлаждением сразу после завершения поглощения и с низкотемпературным вакуумным отжигом при температуре 625°C в течение 8 часов;

- Режим 2: Вакуумное ионно-плазменное напыление нитрида титана при температуре 400°C в течение 30 минут; термоводородная обработка с односторонним введением 0,4 масс.% водорода, ускоренным охлаждением сразу после завершения поглощения и с низкотемпературным вакуумным отжигом при температуре 625°C в течение 8 часов;

### **Сплав ВТ23**

- Режим 1: Вакуумное ионно-плазменное напыление нитрида титана при температуре 400°C в течение 30 минут; термоводородная обработка с односторонним введением 0,2 масс.% водорода, ускоренным охлаждением сразу после завершения поглощения и с низкотемпературным вакуумным отжигом при температуре 625°C в течение 8 часов.

Используя данные режимы, из сплавов ВТ6 и ВТ23 было изготовлено 11 и 6 пластин с линейной градиентной структурой. Кроме того, для подтверждения вклада линейной градиентной структуры в повышение высокоскоростной динамической стойкости (пулестойкости) материала, из каждого сплава были изготовлены по одной пластине с объемной крупнопластинчатой структурой, то есть без применения разработанной технологии.

Результаты металлографических исследований и измерения твердости пластин для испытаний на противоположную стойкость из титановых сплавов ВТ6 и ВТ23 представлены на рисунках 5.2 – 5.7 и в таблицах 5.1 – 5.3. Во всех пластинах с применением разработанной технологии была сформирована линейная градиентная ( $\alpha+\beta$ )- структура, изменяющаяся от мелкодисперсной с одной стороны до крупнопластинчатой структуры с противоположной стороны (рис. 5.2, 5.3, 5.4, 5.6). Во всех пластинах сформированная структура удовлетворяли условиям толщины преобразованного слоя и твердости структур. Следует отметить, что термическое оксидное барьерное покрытие на пластинах из сплава ВТ6 за счет более длительного ее пребывания при температуре наводороживающего отжига теряет защитные свойства, что приводит к проникновению водорода со сторон, защищенных барьерным покрытием (рис. 5.2 а, б).

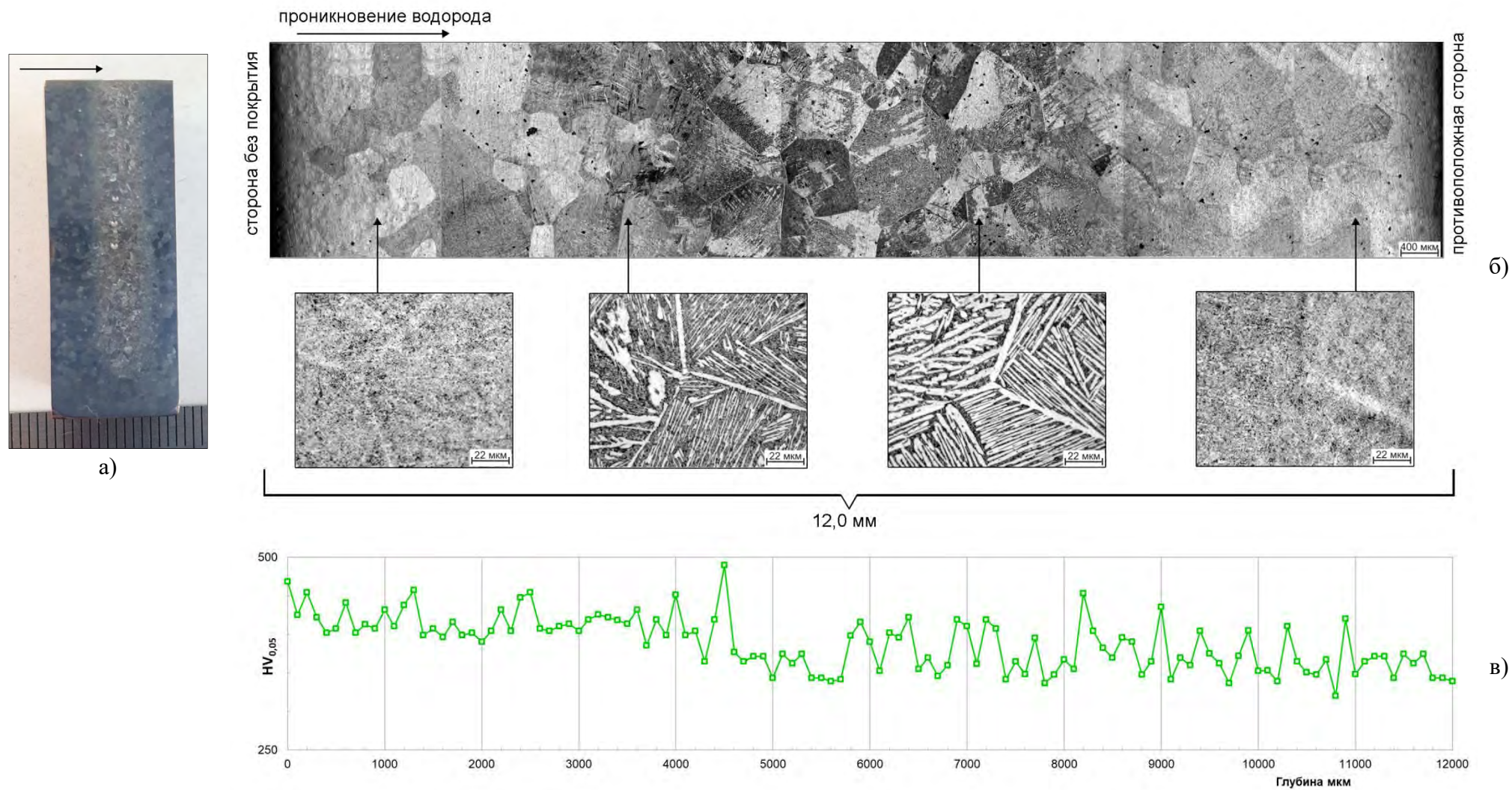


Рисунок 5.2 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине 12 мм образцов из сплава ВТ6 после вакуумного отжига при 625°С с наводороживанием до 0,4% водорода в присутствии оксидного барьерного покрытия

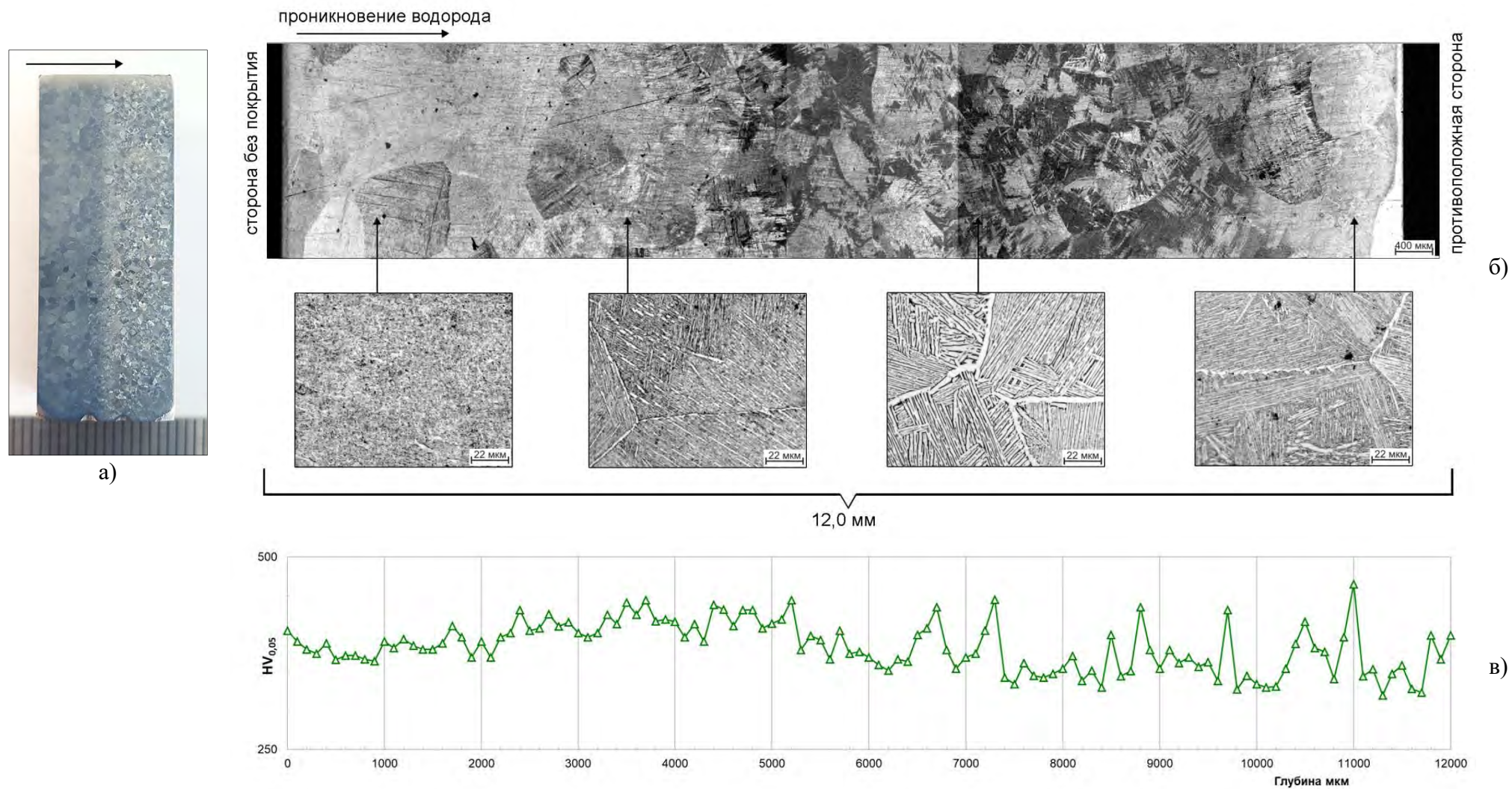


Рисунок 5.3 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине 12 мм образцов из сплава ВТ6 после вакуумного отжига при 625°С с наводороживанием до 0,4% водорода в присутствии нитридного барьерного покрытия

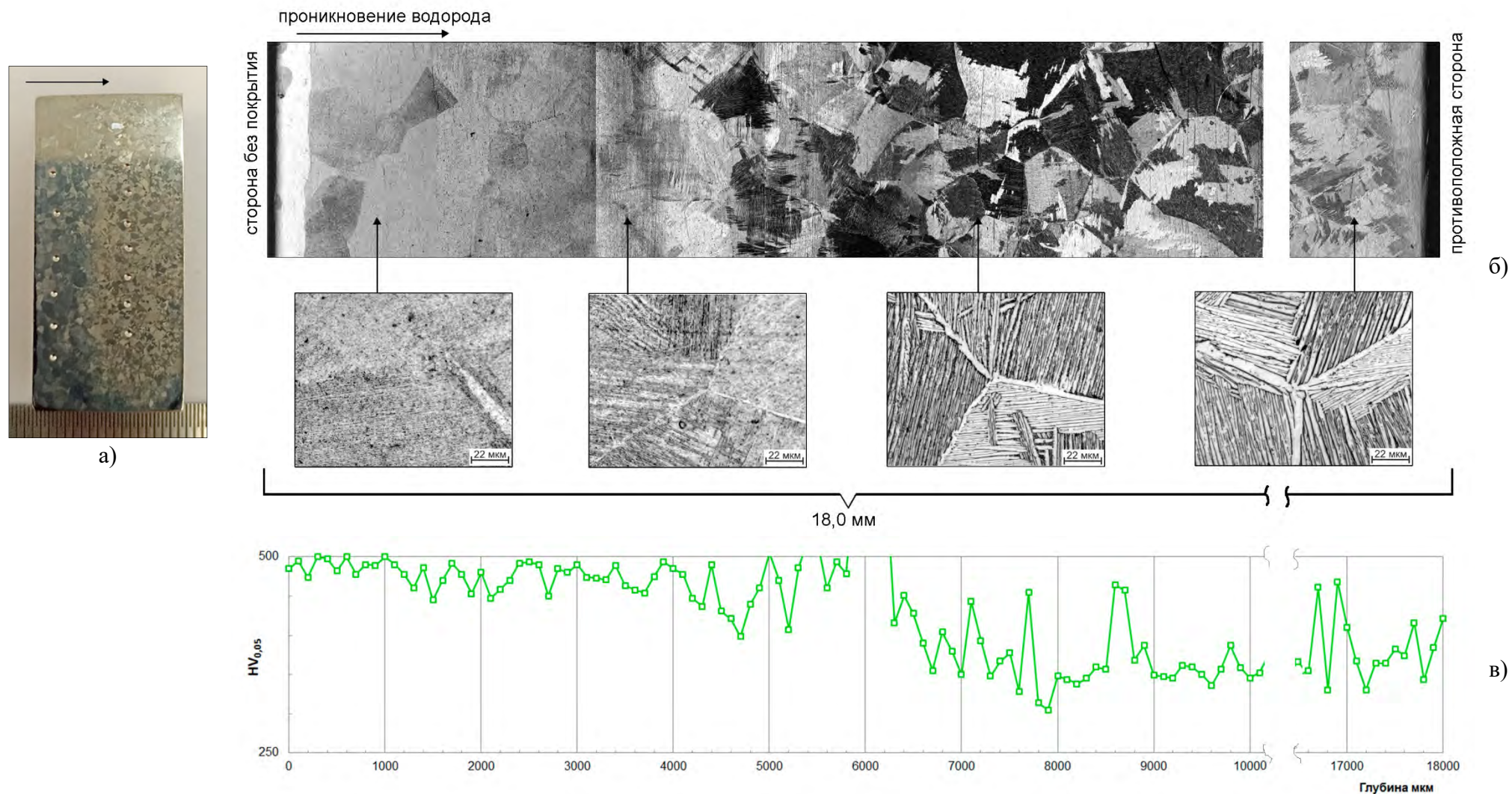
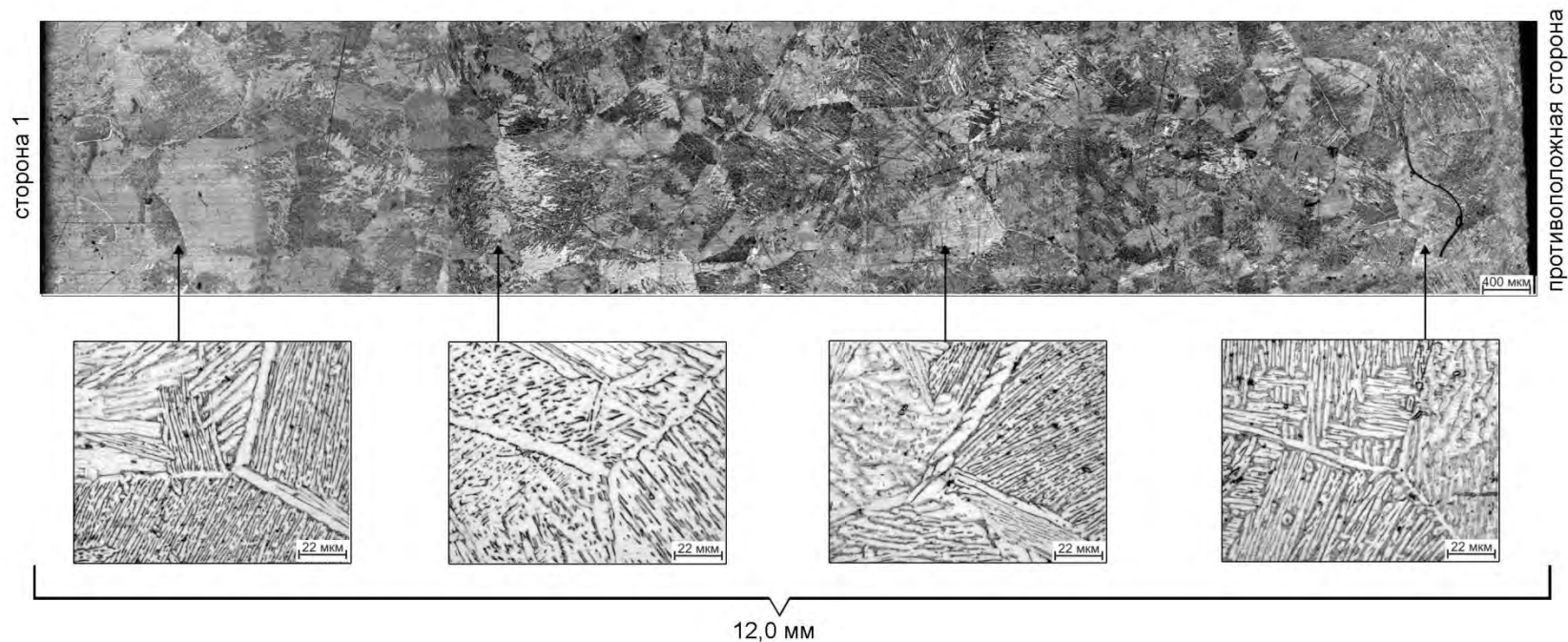


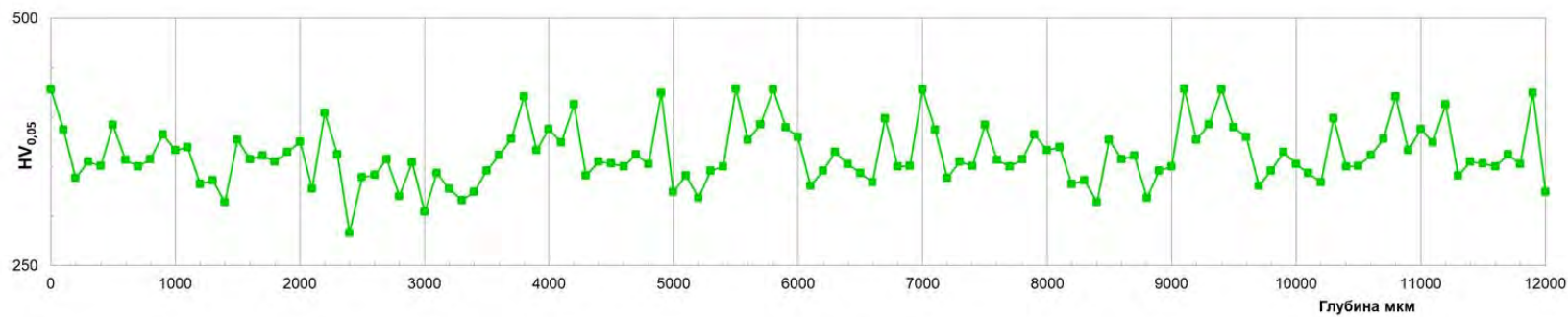
Рисунок 5.4 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине 18 мм образцов из сплава ВТ6 после вакуумного отжига при 625°С с наводороживанием до 0,4% водорода в присутствии нитридного барьерного покрытия



а)



б)



в)

Рисунок 5.5 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине 12 мм образцов из сплава ВТ6 после термической обработки при температуре 990°C

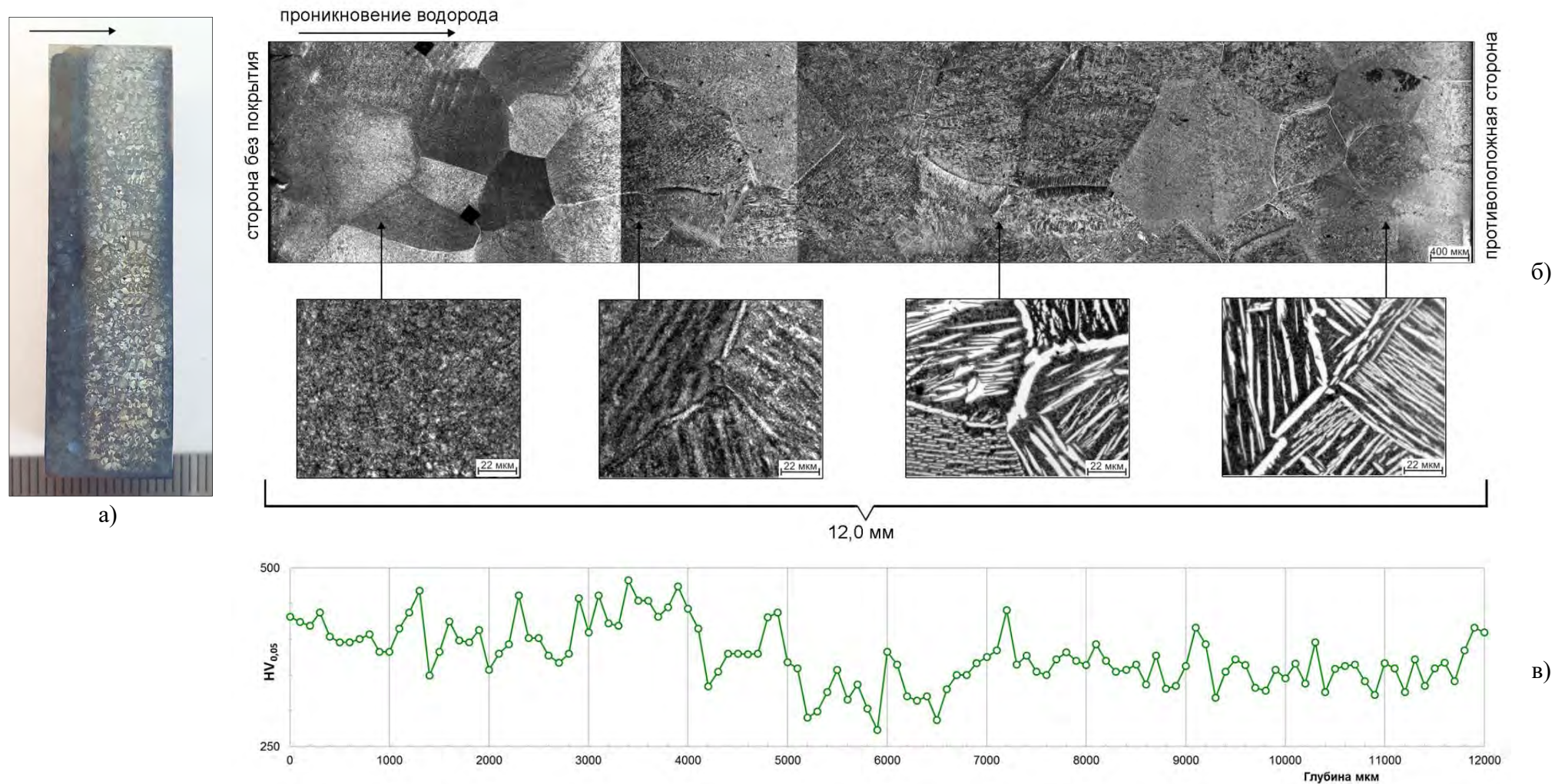


Рисунок 5.6 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине 12 мм образцов из сплава VT23 после вакуумного отжига при 625°C с наводороживанием до 0,2% водорода в присутствии нитридного барьерного покрытия

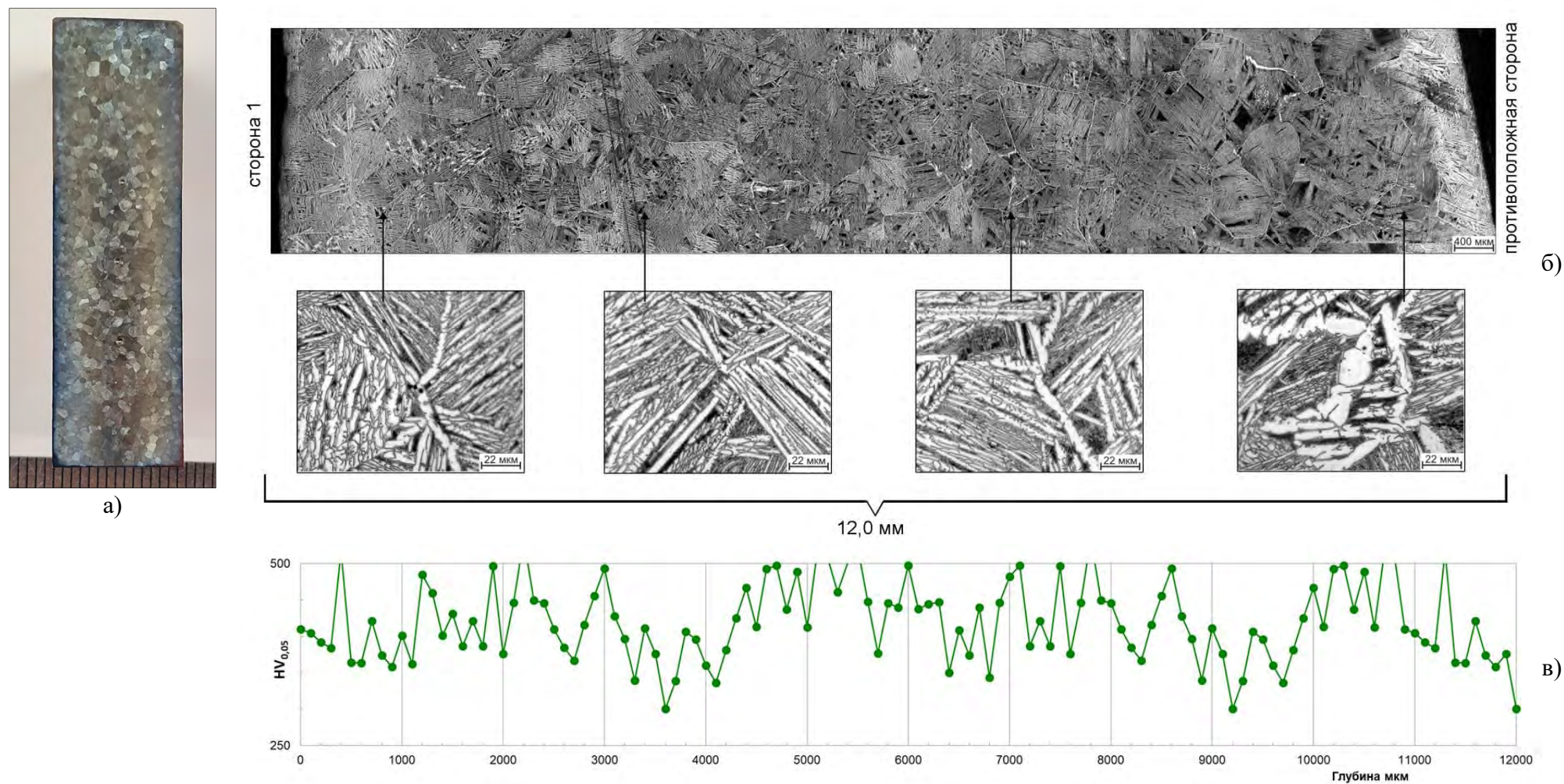


Рисунок 5.7 – Изменение макроструктуры, микроструктуры и микротвердости по толщине 12 мм образцов из сплава ВТ23 после термической обработки при температуре 960°C



Таблица 5.1 – Результаты структурных исследований опытных пластин для испытаний на пулестойкость из сплава ВТ6, толщиной 12 мм после термоводородной обработке\*

Тип покрытия	Номер образца	Глубина проникновения водорода, мкм	Твердость, ед. HRC	
		сторона без покрытия	( $\alpha+\beta$ )-дисперсная	( $\alpha+\beta$ )-крупнопластинчатая
Оксидное покрытие	0	2700	40,0	33,0
	1	2750	40,0	32,5
Нитридное покрытие	1	4200	40,5	33,0
	3	3900	39,5	35,5
	4	3900	39,5	35,5
	5	4000	40,0	34,5
	6	4100	40,5	34,0
	8	4000	40,5	35,5

\* Режим термоводородной обработки включал наводороживающий отжиг при температуре 800°C до концентрации 0,4% водорода и вакуумный отжиг при температуре 625°C в течение 4 часов

Таблица 5.2 – Результаты структурных исследований опытных пластин для испытаний на пулестойкость из сплава ВТ6, толщиной 18 мм после термоводородной обработке\*

Тип покрытия	Номер образца	Глубина проникновения водорода, мкм	Твердость, ед. HRC	
		сторона без покрытия	( $\alpha+\beta$ )-дисперсная	( $\alpha+\beta$ )-крупнопластинчатая
Нитридное покрытие	1	4600	40,0	31,5
	2	4500	39,5	32,0
	3	4650	40,5	32,0

\* Режим термоводородной обработки включал наводороживающий отжиг при температуре 800°C до концентрации 0,4% водорода и вакуумный отжиг при температуре 625°C в течение 4 часов

Таблица 5.3 – Результаты структурных исследований опытных пластин для испытаний на пулестойкость из сплава ВТ23 толщиной 12 мм после термоводородной обработке\*

Тип покрытия	Номер образца	Глубина проникновения водорода, мкм	Твердость, ед. HRC	
		сторона без покрытия	( $\alpha+\beta$ )-дисперсная	( $\alpha+\beta$ )-крупнопластинчатая
Нитридное покрытие	1	4500	42,0	36,0
	2	4550	42,5	35,5
	3	4500	42,0	35,0
	4	4650	41,5	35,0
	5	4400	42,5	35,5
	6	4500	43,0	35,5

\* Режим термоводородной обработки включал наводороживающий отжиг при температуре 800°C до концентрации 0,2% водорода и вакуумный отжиг при температуре 625°C в течение 4 часов

Толщина слоя с мелкодисперсной структурой составляла 2700 мкм для сплава ВТ6 с оксидным барьерным покрытием; 3900 – 4200 мкм для сплава ВТ6 с нитридным барьерным покрытием и 4450 – 4650 мкм для сплава ВТ23 с нитридным барьерным покрытием. Твердость по толщине пластин изменяется от 39,5 – 40,5 ед. HRC до 32,0 – 35,5 ед. HRC для сплава ВТ6 и 41,5 – 43,0 ед. HRC до 33,0 – 36,0 ед. HRC для сплава ВТ23 (табл. 5.1 – 5.3).

Во всех пластинах, отожженных при температуре  $\beta$ -области (990°C для сплава ВТ6 и 960°C для сплава ВТ23), по всей толщине была сформированна объемная крупнопластинчатая ( $\alpha+\beta$ )- структура. Такая структура представлена крупными  $\beta$ -зернами, окруженными  $\alpha$ -оторочкой с расположенными между ними  $\alpha$ -пластинами, собранными в колонии (рис. 5.5 и 5.7). Твердость по сечению составляла 33,0 ед. HRC для сплава ВТ6 и 34,5 ед. HRC для сплава ВТ23.

## **5.2. ИСПЫТАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ С ОДНОНАПРАВЛЕННОЙ ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ ВЫСОКОСКОРОСТНОМ НАПРАВЛЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

Применительно к конструктивным средствам бронезащиты транспортных средств применяется такая характеристика как пулестойкость, то есть защитная конструкционная способность противостоять сквозному пробитию пулями средств поражения с отсутствием при этом опасных для человека поражающих элементов вторичного характера [8]. Поэтому на заключительном этапе работы были проведены испытания пластин из титановых сплавов ВТ6 и ВТ23 с линейной градиентной структурой и объемной крупнопластинчатой структурой на противоположную стойкость. Испытания проводили выстрелами на баллистическом стенде по методике, изложенной в ГОСТ 51112-2016 при нормальных климатических условиях [9]. Единственным отклонением от ГОСТа были масса габаритные характеристики пластин.

Следует отметить, что, так как пластины имеют линейную градиентную структуру, то фронтальной стороной считается сторона пластины с мелкодисперсной ( $\alpha+\beta$ )- структурой, а тыльной – противоположная сторона пластины с крупнопластинчатой ( $\alpha+\beta$ )- структурой.

Проведенный в работах [128] анализ востребованности по классам защиты транспортных средств показал, что в настоящее время наиболее актуальной является потребность в защите от автоматического оружия калибров 5,45-мм и 7,62-мм, а также снайперских винтовок калибров 7,62-мм и 8,6-мм с различными типами пуль. Поэтому для проведения испытаний выбирались наиболее распространенные боеприпасы и ручное стрелковое оружие, которые соответствуют классам защиты от Бр3 до Бр6 в соответствии с ГОСТ 34286-2017 [8]. В таблице 5.4 приведены выбранные средства поражения, их характеристики и условия проведения испытания.

Таблица 5.4 – Характеристики средств поражения и условия испытания на пулестойкость пластин из сплавов ВТ6 и ВТ23

Оружие	автомат	автомат	автомат	пулемет, винтовка	винтовка	винтовка	винтовка
Дистанция, м	10	10	10	10	10	10	100
Калибр	5,45×39-мм (7Н6)	5,45×39-мм (7Н10)	5,45×39-мм (7Н22)	7,62×54-мм (57-Н-323С)	7,62×54-мм (7Н13)	7,62×54 мм (7-Б3-3)	8,6×70-мм (.338 LM)
Тип сердечника	обыкновенный (ПС)	повышенной пробиваемости (ПП)	бронебойный (БП)	стальной (ЛПС)	повышенной пробиваемости (ПП)	бронебойно- зажигательный (Б-32)	обыкновенный (НРВТ)
Внешний вид							
Сердечник	сталь	сталь термоупрочнен	вольфрам	сталь	сталь термоупрочнен	сталь	–
Рубашка	свинец	свинец	свинец	свинец	свинец	свинец	свинец
Вес, гр	3,4	3,6	4,0	9,6	9,5	10,4	16,2
Скорость $V_{25}$ , м/с (измеренная)	866	850	856	832	841	812	892
Скорость, $V_{10}$ , м/с (расчетная)	881	865	869	842	855	823	867
Энергия соударения $E_{V_{10}(100)}$ , кДж	1360	1285	1510	3400	3355	3520	6090
Класс защиты [9]	–	Бр4	–	–	Бр5	Бр5	–

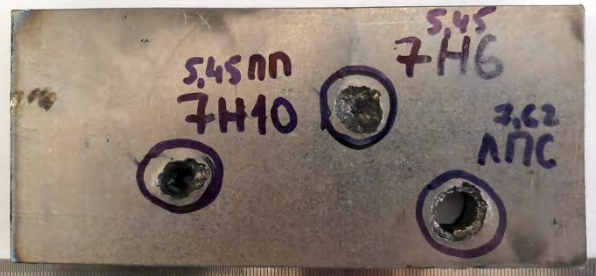
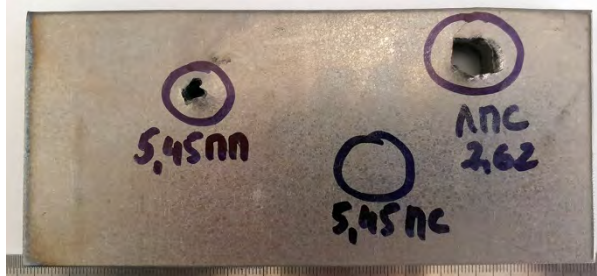



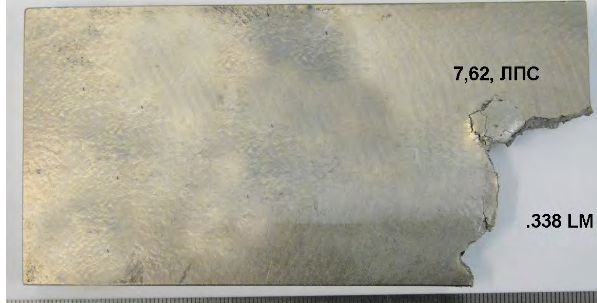
Пластины располагались фронтальной стороной (сторона с мелкодисперсной структурой) к траектории движения пули. Угол траектории выстрела с пластиной составлял  $0^\circ$ . Выстрелы производились в пластины из различного вида ручного стрелкового оружия на дистанциях 10 и 100 метров. При каждом выстреле измерялась скорость движения пули ( $V_{25}$ ) от дульного среза ствола. Скорость и энергия указанные ( $V_{10}$  и  $E_{10}$ ) в таблице 5.4 определялись расчетным путем.

После каждого выстрела проводился визуальный осмотр пластин, измерялись диаметры входных отверстий, оценивалась устойчивость к пробитию, косвенно оценивался показатель соответствия определенному классу защиты. Случаи сквозного пробития пластин считались отрицательными результатами проведенных испытаний.

Внешний вид пластин из сплава ВТ6 после испытаний на противоположную стойкость и параметры повреждений приведены в таблице 5.5 и 5.6. Проведенные испытания показали, что пластина из сплава ВТ6 с объемной крупнопластинчатой структурой прошла испытания только боеприпасами калибра 5,45-мм с пулей со стальным сердечником (ПС). Взаимодействие пули с пластиной сопровождалось образованием ямки округлой формы глубиной 4,4 мм, на тыльной стороне отсутствовали сквозные пробития (табл. 5.5 а). Выстрелы по пластине калибром 5,45-мм с пулей повышенной пробиваемости (ПП) приводит к ее пробитию в результате выстрела образуется сквозное отверстие входным диаметром  $\varnothing 12$  мм и выходным  $\varnothing 5$  мм (табл. 5.5 а). Выстрелы по пластине калибром 7,62-мм с пулей со стальным сердечником (ЛПС) аналогично приводят к пробитию пластины, с одинаковым диаметром отверстий на входе и выходе ( $\varnothing 12$  мм) (табл. 5.5 а).

Пластины из сплава ВТ6 с линейной градиентной структурой, которая формировалась с помощью термоводородной обработке в присутствии оксидного барьерного покрытия, выдержала серию выстрелов калибра 5,45-мм с пулями повышенной пробиваемости (ПП) и одиночный выстрел калибром 7,62-мм с пулей со стальным сердечником (ЛПС) (табл. 5.5 б, в).

Таблица 5.5 – Результаты испытаний обстрелом пластин толщиной 12 мм из сплава ВТ6 с линейной градиентной структурой при оксидным барьерном покрытии



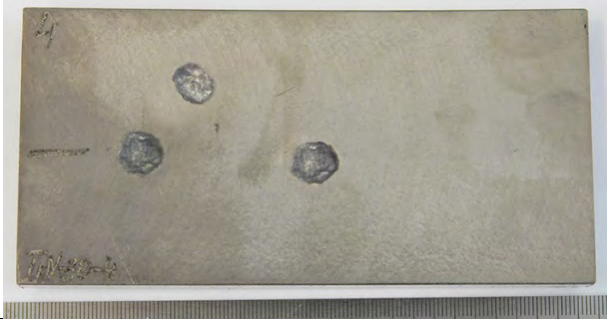



Пуля	Фронтальная сторона (крупнопластинчатая структура)	Тыльная сторона (крупнопластинчатая структура)	Результат
а) пластина «И»  5,45 ПС  5,45 ПП  7,62 ЛПС			непробитие  пробитие  пробитие
	Фронтальная сторона (мелкодисперсная структура)	Тыльная сторона (крупнопластинчатая структура)	
б) Пластина 0  5,45 ПП  5,45 БП			непробитие  пробитие
в) Пластина 1  7,62 ЛПС  .338 LM			непробитие срез пробки  пробитие

На фронтальной стороне пластины образовалось углубление с неправильной формой и рваными краями глубиной 6,0 мм, что говорит о деформации пули и поглощении энергии удара за счет хорошей работы линейной градиентной структуры (табл. 5.5 б). На тыльной стороне пластины отсутствует сквозное пробитие, однако имеется небольшая выпуклость с трещиной после выстрела калибром 5,45-мм с пулей повышенной пробиваемости (ПП) и наблюдается развитие механизма среза пробки после выстрела калибром 7,62-мм с пулей со стальным сердечником (ЛПС) (табл. 5.5 б, в). Выстрелы по пластине калибром 5,45-мм бронебойной пулей (БП), обладающей большей энергией удара по сравнению с предыдущими боеприпасами приводят к пробитию пластины. Образование одинаковых по размеру, форме и диаметру входных и выходных отверстий говорит об отсутствии деформации пули. В случае взаимодействия пластины калибром 8,6-мм (.338 LM) с пулей НРВТ обладающей энергией удара 6090 КДж происходит разрушение пластины (табл. 5.5 в).

На следующем этапе работы были проведены испытания пластин толщиной 12 мм из сплава ВТ6, где линейная градиентная структура формировалась с помощью термоводородной обработке в присутствии нитридного барьерного покрытия (табл. 5.6).

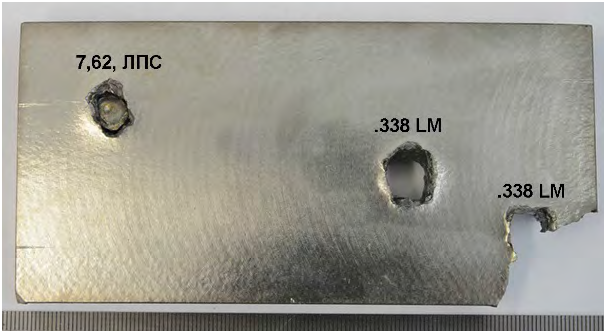

Осмотр внешнего вида пластин показал хорошие результаты против выстрелов боеприпасами калибра 5,45-мм с пулями со стальным сердечником (ПС) и повышенной пробиваемости (ПП), а так же калибра 7,62-мм с пулей со стальным сердечником (ЛПС) (табл. 5.6 а, б, г). Во всех случаях в процессе взаимодействия образуются только ямки глубиной 2,5 – 3,0 мм. На тыльной стороне пластин отсутствуют сквозные пробития, деформации и трещин не обнаружено (табл. 5.6 а, б). Следует отметить пластину из сплава ВТ6 толщиной 12 мм в тыльной стороне которой застрял стальной сердечник пули (ЛПС) калибра 7,62-мм (табл. 5.6 г). Это говорит о частичной работоспособности пластины и недостаточной деформации пули. В результате чего можно сделать вывод о необходимости увеличения толщины слоя с мелкодисперсной структурой и его твердости для повышения эффективности разрушения пули и поглощения энергии удара.

Таблица 5.6 – Результаты испытаний обстрелом пластин толщиной 12 мм из сплава ВТ6 с линейной градиентной структурой при нитридном барьерном покрытии

Пуля	Фронтальная сторона (мелкодисперсная структура)	Тыльная сторона (крупнопластинчатая структура)	Результат
а) пластина 8  5,45 ПС			<b>непробитие</b>
б) Пластина 4  5,45 ПП			<b>непробитие</b>
в) Пластина 6  5,45 БП			пробитие



Продолжение таблицы 5.6

Пуля	Фронтальная сторона (мелкодисперсная структура)	Тыльная сторона (крупнопластинчатая структура)	Результат
г) Пластина 5  7,62 ЛПС  .338 LM	 Front view of a bullet hole in a metal plate. The hole is circular with a jagged edge. Labels include '7,62, ЛПС' on the left, and '.338 LM' in the center and on the right. A ruler is visible at the bottom.	 Back view of the bullet hole in a metal plate. Labels include '7,62, ЛПС' at the top left, and '.338 LM' in the center and on the right. A ruler is visible at the bottom.	пробитие застряла пуля  пробитие
д) Пластина 1  7,62 ПП	 Front view of a bullet hole in a metal plate. The hole is circular with a jagged edge. A ruler is visible at the bottom.	 Back view of the bullet hole in a metal plate. The hole is circular with a jagged edge. A ruler is visible at the bottom.	пробитие
е) Пластина 3  7,62 Б-32	 Front view of a bullet hole in a metal plate. The hole is circular with a jagged edge. The surrounding area is dark and textured. A ruler is visible at the bottom.	 Back view of the bullet hole in a metal plate. The hole is circular with a jagged edge. The surrounding area is dark and textured. A ruler is visible at the bottom.	пробитие

После выстрелов по пластинам ВТ6 толщиной 12 мм калибрами 5,45-мм, 7,62-мм, 8,6-мм (.338 LM) с боеприпасами улучшенных характеристик (бронебойными пулями (БП), пулями повышенной пробиваемости (ПП), бронебойно-зажигательными пулями (Б-32) и пулями НРВТ) наблюдаются сквозные пробития (табл. 5.6 в, д, е). При этом входные отверстия на фронтальной стороне пластины, образовавшиеся от бронебойных пуль (БП) калибра 5,45-мм имеют средний диаметр равный  $\varnothing 7,3$  мм (табл. 5.6 в). Входные и выходные отверстия от калибра 7,62-мм с пулей повышенной пробиваемости (ПП) и бронебойно-зажигательными пулями (Б-32), а также пулями НРВТ (.338 LM) имеют одинаковый диаметр с ровным каналом по всей глубине пластин, что свидетельствует о плохой работе пластин против деформации пуль и отсутствии сопротивления высокоскоростным динамическим нагрузкам. В результате чего пули проходят на вылет и поражение носит некондиционный характер (табл. 5.6 г-е).

На основании проведенных исследований установлено, что пластины толщиной 12 мм из титанового сплава ВТ6 с линейной градиентной структурой, сформированной с помощью термоводородной обработке в присутствии нитридного барьерного покрытия, показали лучшие результаты на пулестойкость по сравнению с пластинами, в которых линейная градиентная структура была сформирована в присутствии оксидного покрытия. Установлено, что пластины с нитридным покрытием показывают высокую работоспособность против калибра 5,45-мм с пулей стальной (ПС), повышенной пробиваемости (ПП) и калибра 7,62-мм с пулей со стальным сердечником (ЛПС) и энергией удара до 3400 кДж, в то время как пластины с оксидным покрытием обеспечивают поглощение энергии удара до 1360 кДж и способны работать только против калибра 5,45-мм с пулей стальной (ПС) и пулей повышенной пробиваемости (ПП). Против калибра 8,6-мм с пулей НРВТ (.338 LM) и энергией удара 6090 кДж пластины с линейной градиентной структурой обеспечить защиту не могут.

На следующем этапе работы, для обеспечения защиты от боеприпасов с улучшенными характеристиками были проведены испытания пластин из сплава ВТ6 толщиной 18 мм с линейной градиентной структурой. Внешний вид пластин и результаты испытаний на пулестойкость представлены в таблице 5.7.

Проведенные испытания показали, что после серии выстрелов калибром 5,45-мм с бронебойными пулями (БП) на фронтальной стороне пластины образовались углубления глубиной 13 мм, а на тыльной стороне присутствуют незначительные выпуклости с трещинами (табл. 5.7 а). Схожие результаты получены после серии выстрелов калибром 7,62-мм пулями со стальным сердечником (ЛПС). При этом на фронтальной стороне образовывались незначительные углубления глубиной до 5 мм, а на тыльной стороне отсутствуют пробития (табл. 5.7 б). Такой характер повреждения пластин говорит, о том, что сформированная в ней линейная градиентная структура способствует деформации пули с разрушением сердечника и снижает скорость распространения трещины. Выстрелы калибром 7,62-мм пулями повышенной пробиваемости (ПП) и бронебойно-зажигательными пулями (Б-32) приводят к сквозному пробитию пластин. Форма и размеры входного и выходного отверстий говорят о недостаточной способности деформировать пули и поглотить энергию удара (табл. 5.7 б, в). Таким образом, пластины толщиной 18 мм из титанового сплава ВТ6 показали более высокую пулестойкость.

На заключительном этапе работы были проведены испытания пластин толщиной 12 мм из высокопрочного сложнелегированного сплава ВТ23 с объемной крупнопластинчатой и линейной градиентной структурой.

Пластина из сплава ВТ23 толщиной 12 мм с объемной крупнопластинчатой структурой после испытаний на пулестойкость показала аналогичные сплаву ВТ6 результаты. Сквозное пробитие отсутствует только после выстрела калибром 5,45-мм с пулей стальной (ПС). Выстрелы боеприпасами с улучшенными характеристиками приводят к пробитию пластины. Диаметр входных и выходных отверстий одинаковый, что говорит о недостаточной способности деформировать пули и поглотить энергию удара (табл. 5.8).

Таблица 5.7 – Результаты испытаний обстрелом пластин толщиной 18 мм из сплава ВТ6 с линейной градиентной структурой при нитридном барьерном покрытии


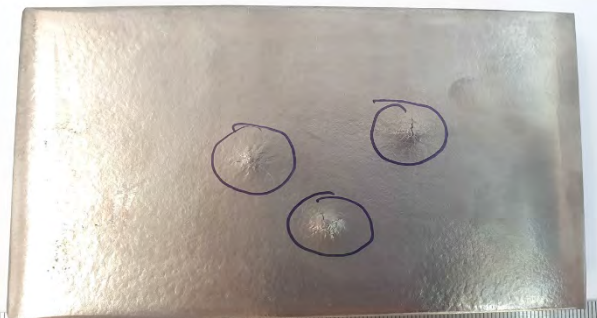
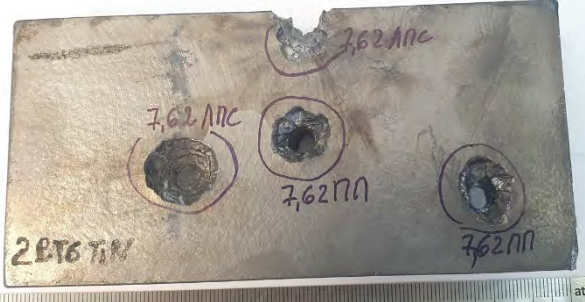
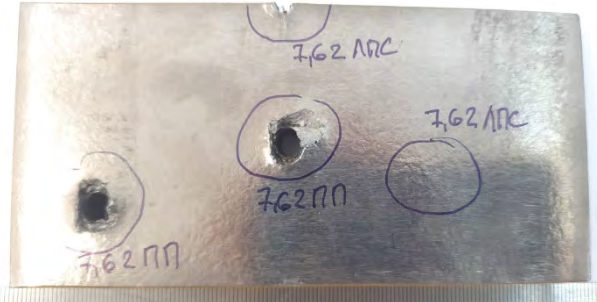


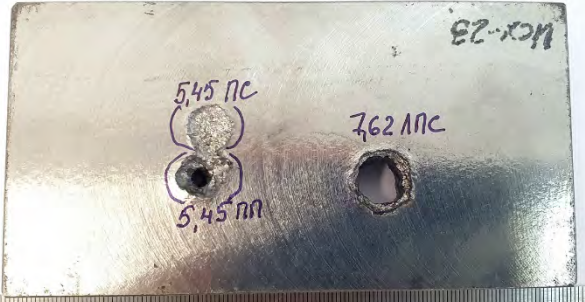
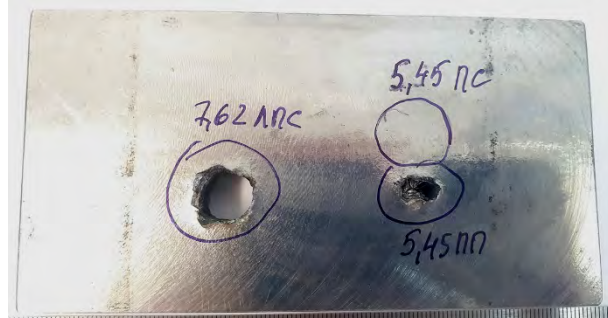
Пуля	Фронтальная сторона (крупнопластинчатая структура)	Тыльная сторона (крупнопластинчатая структура)	Результат
а) пластина 1  5,45 БП			<b>непробитие</b>
б) пластина 2  7,62 ЛПС  7,62 ПП			<b>непробитие</b>  пробитие
в) пластина 3  7,62 Б-32			<b>пробитие</b>

Таблица 5.8 – Результаты испытаний обстрелом пластин толщиной 12 мм из сплава ВТ23 с крупнопластинчатой структурой (исходное состояние)







Пуля	Фронтальная сторона (крупнопластинчатая структура)	Тыльная сторона (крупнопластинчатая структура)	Результат
а) пластина 1  5,45 ПС  5,45 ПП  7,62 ЛПС			<b>непробитие</b>  пробитие  пробитие

Формирование в пластинах из сплава ВТ23 толщиной 12 мм линейной градиентной структурой с твердой фронтальной стороной и вязкой тыльной стороной позволяет обеспечить защиту от калибра 5,45-мм с различными пулями за счет их разрушения и поглощения энергии удара. После серии выстрелов калибром 5,45-мм с пулей стальной (ПС) на фронтальной стороне пластины образуются выемки глубиной не более 0,5 мм, а на тыльной стороне отсутствуют следы деформации (табл. 5.9 а). Пластина так же без существенных повреждений выдерживает серию выстрелов калибром 5,45-мм с пулями повышенной пробиваемости (ПП). Углубления на фронтальной стороне имеют глубину 2,7 – 3,0 мм, а на тыльной стороне отсутствуют следы деформации (табл. 5.9 а). Серия выстрелов калибром 5,45-мм с бронебойными пулями (БП) привела к образованию на фронтальной стороне пластины углублений глубиной 10 мм и диаметром у основания 10 мм, который уменьшается, а на тыльной стороне образуется выпуклость с трещинами. Следует отметить, что одна пуля застряла в пластине, что указывает на работу линейной градиентной структуры по поглощению энергии удара и на уменьшение скорости распространения трещины в процессе взаимодействия (табл. 5.9 в).


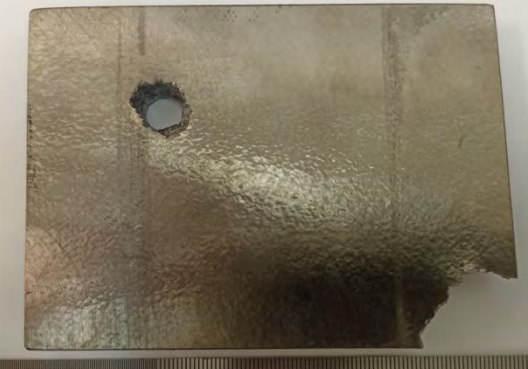




Выстрелы калибром 7,62-мм с различными пулями приводят к сквозному пробитию всех пластин толщиной 12 мм из сплава ВТ23 с линейной градиентной структурой. Все образующиеся входные и выходные отверстия имеют одинаковый диаметр 11 – 13 мм, четкие края и ровный канал по всей толщине пластин. Это говорит об отсутствии деформации пули и поглощении энергии в процессе удара (табл. 5.9 г, д, е).

Таким образом на основании проведенных испытаний, установлено, что пластины из сплава ВТ23 толщиной 12 мм способны поглотить энергию удара не более 1510 кДж, что соответствует выстрелам калибром 5,45-мм с бронебойной пулей. Следует отметить, что данный тип пули не попадает под классификацию по ГОСТ 34286-2017.

Таблица 5.9 – Результаты испытаний обстрелом пластин толщиной 12 мм из сплава ВТ23 с линейной градиентной структурой при нитридном барьерном покрытии

Пуля	Фронтальная сторона (мелкодисперсная структура)	Тыльная сторона (крупнопластинчатая структура)	Результат
а) пластина 1  5,45 ПС			<b>непробитие</b>
б) Пластина 2  5,45 ПП			<b>непробитие</b>
в) Пластина 3  5,45 БП			<b>непробитие</b>

Продолжение таблицы 5.9

Пуля	Фронтальная сторона (мелкодисперсная структура)	Тыльная сторона (крупнопластинчатая структура)	Результат
а) пластина 4  7,62 ЛПС	 A photograph showing the front side of a bullet hole in a metal plate. The surface has a fine, granular texture. The hole is circular with a dark interior. A ruler is visible at the bottom of the image.	 A photograph showing the back side of a bullet hole in a metal plate. The surface has a coarse, flake-like texture. The hole is circular with a dark interior. A ruler is visible at the bottom of the image.	пробитие
б) Пластина 5  7,62 ПП	 A photograph showing the front side of a bullet hole in a metal plate. The surface has a fine, granular texture. The hole is circular with a dark interior. The number '5/23' is visible in the bottom left corner. A ruler is visible at the bottom of the image.	 A photograph showing the back side of a bullet hole in a metal plate. The surface has a coarse, flake-like texture. The hole is circular with a dark interior. A ruler is visible at the bottom of the image.	пробитие
в) Пластина 6  7,62 Б-32	 A photograph showing the front side of a bullet hole in a metal plate. The surface has a fine, granular texture. The hole is circular with a dark interior. The number '5/23' is visible in the bottom left corner. A ruler is visible at the bottom of the image.	 A photograph showing the back side of a bullet hole in a metal plate. The surface has a coarse, flake-like texture. The hole is circular with a dark interior. A ruler is visible at the bottom of the image.	пробитие



## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ V

1. Разработана технология обработки плит толщиной 12 – 18 мм для броневой защиты из двухфазных титановых сплавов ВТ6 и ВТ23, включающая термическое оксидирование в печах с воздушной атмосферой или вакуумную ионно-плазменную обработку, механическую обработку одной стороны плиты и термоводородную обработку для обеспечения сплавам повышенных механических свойств и пулестойкости
2. Изготовлены опытные образцы бронепластин с линейной градиентной структурой из сплавов ВТ6 и ВТ23, в которых толщина слоя с дисперсной структурой составляла 4300 – 4500 мкм, при этом твердость по сечению изменяется от 42 до 33 ед. HRC
3. Показано, что пластины из сплавов ВТ6 и ВТ23 с крупнопластинчатой структурой обеспечивают защитные свойства только против калибра 5,45-мм с пулей со стальным сердечником.
4. Установлено, что пластины из сплава ВТ6 толщиной 12 мм с линейной градиентной структурой имеют высокое сопротивление высокоскоростным динамически нагрузкам против калибра 5,45-мм с пулей повышенной пробиваемости. Показано, что увеличение толщины плиты до 18 мм обеспечивает защиту от калибра 5,45-мм с бронебойной пулей и калибра 7,62-мм с пулей со стальным сердечником.
5. Установлено, что пластины из сплава ВТ23 с линейной градиентной структурой имеют высокую пулестойкость от калибра 5,45-мм с пулей стальной, пулей повышенной пробиваемости и бронебойной пулей.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Изучено влияние температурных, временных и концентрационных параметров обработки на формирование термического, электрохимического, микродугового оксидного, ионно-плазменного нитридного покрытий на поверхности образцов из титановых сплавов ВТ6 и ВТ23. Показано, что в зависимости от температуры нагрева толщина оксидного покрытия изменяется от 10 мкм при температуре 700°C до 130 мкм при температуре 900°C; толщина анодно-оксидного покрытия составляет 3,5 мкм; толщина микродугового покрытия изменяется от 3,7 мкм при напряжении анода 450 В до 5,9 мкм при 470 В, а толщина нитридного покрытия – от 0,7 мкм при напылении в течение 5 минут до 7,3 мкм при напылении в течение 60 минут при температуре 400°C.
2. Исследована стойкость сформированных покрытий на образцах из сплавов ВТ6 и ВТ23 при обработке в вакууме при температуре 800°C. Установлено, что из всех термических оксидных покрытий устойчиво только покрытие, сформированное при 900°C в течение 4 часов. Показано, что уменьшение времени выдержки или снижение температуры нагрева приводит либо к полному, либо к частичному его растворению. Установлено, что анодно-оксидное покрытие полностью растворяется при нагреве в вакууме, а микродуговое оксидное и ионно-плазменное нитридное покрытия стойки к воздействию нагрева в вакууме.
3. Изучены защитные свойства покрытий на образцах из сплавов ВТ6 и ВТ23 от проникновения водорода при наводороживающем отжиге при 800°C. Установлено, что барьерные свойства оксидного и нитридного покрытий зависят от расчетного количества вводимого водорода и степени легирования сплава. Показано, что защитные свойства оксидного покрытия сохраняются до концентрации 0,4 масс.% для сплава ВТ6 и до 0,2 масс.% для сплава ВТ23; нитридное покрытие эффективно работает на обоих сплавах до концентрации

0,4 масс.%, микродуговое оксидное покрытие не защищает образцы от проникновения водорода.

4. Методами металлографического и рентгеноструктурного анализов установлены закономерности фазовых превращений и структурообразования в сплавах ВТ6 и ВТ23 при однонаправленном поверхностном наводороживающем отжиге. Показано, что вследствие различной диффузионной подвижности атомов водорода и основных легирующих элементов в условиях ускоренного охлаждения сразу после поглощения заданного количества водорода возникает градиент его концентраций, что приводит к различной интенсивности завершенности  $\alpha \rightarrow \beta$ - превращения по сечению полуфабриката. Происходит плавный переход от мартенситной структуры полуфабриката с одной стороны до двухфазной равновесной ( $\alpha + \beta$ )- структуры с противоположной.
5. Изучено влияние концентрации вводимого водорода на глубину слоя с преобразованной структурой. Показано, что с увеличением содержания водорода от 0,3% до 0,4% наблюдается увеличение глубины преобразованного слоя с 1800 до 2800 мкм и с 2300 до 4500 мкм для сплава ВТ6, соответственно, с оксидным и нитридным барьерным покрытиями, и с 4000 до 6600 мкм для сплава ВТ23 с нитридным покрытием.
6. Установлено, что при однонаправленном поверхностном наводороживании содержание водорода в поверхности на 0,2 масс.% больше, чем рассчитанное на объем образца.
7. Методами металлографического и рентгеноструктурного анализов изучены закономерности фазовых и структурных превращений в сплавах ВТ6 и ВТ23 при низкотемпературном вакуумном отжиге. Показано, что температура 625°C обеспечивает условия при которых в процессе дегазации зарождение новых частиц  $\alpha$ -фазы преобладает над процессами их роста.

8. Показано, что при термоводородной обработке с однонаправленным наводороживающим отжигом в плитах из титановых сплавов ВТ6 и ВТ23 формируется линейная градиентная структура, которая изменяется от мелкодисперсной со стороны введения водорода до крупнопластинчатой с противоположной, при этом твердость по сечению полуфабриката изменяется от 42 до 33 ед. HRC.
  
9. Разработана технология получения в плитах из сплавов ВТ6 и ВТ23 линейной градиентной структуры, включающая: вакуумный отжиг в  $\beta$ -области с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры; вакуумное ионно-плазменное напыление нитрида титана при температуре 400°C в течение 30 минут или термическое оксидирование в печи с воздушной атмосферой при 900°C в течение 4 часов; механическое удаление с одной поверхности заготовок покрытия; наводороживающий отжиг при 800°C до 0,2 масс.% для сплава ВТ23 и 0,4 масс.% для сплава ВТ6, охлаждение после поглощения заданного количества водорода со скоростью 1 К/с и последующий вакуумный отжиг в течение 8 – 10 часов при температуре 625°C.
  
10. Проведены испытания на пулестойкость пластин толщиной 12 и 18 мм из титановых сплавов ВТ6 и ВТ23 с линейно изменяющейся по сечению структурой, полученной по разработанной технологии, и пластин с объемной крупнопластинчатой структурой, полученной отжигом в  $\beta$ -области. Показано, что образцы с градиентной структурой стойки к высокоскоростным динамическим нагрузкам при использовании боеприпасов следующих калибров 5,45-мм и 7,62-мм с пулями со стальным сердечником и повышенной пробиваемости, а образцы с объемной крупнопластинчатой структурой – нет.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федеральный закон от 13.12.1996 № 150-ФЗ (ред. от 14.07.2022) «Об оружии», Статья 1 // Собрание законодательства РФ, 2022
2. Средства поражения и боеприпасы: учебник / Бабкин А.В., Велданов В.А., Грязнов Е.Ф., Имховик Н.А. и др. – М : издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008, 984 с.
3. Колмаков А.Г., Банных И.О., Антипов В.И., Виноградов Л.В., Севостьянов М.А. Материалы для сердечников пуль // Деформация и разрушение материалов. 2020. № 10
4. Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования / Григорян В.А., Кобылкин И.Ф., Маринин В.М., Чистяков Е.Н. – М.: Изд. РадиоСофт, 2008 – 406 с.
5. Работоспособность броневых материалов / Анастасиади Г.П., Сильников М.В. // СПб.: Астерион, 2004. - 624 с.
6. Игнатова, А.М. Аналитический обзор современных и перспективных материалов и конструкций бронепреград и защит от поражения / А.М. Игнатова, А.О. Артемов // Технические науки №6, 2012, с. 101 – 105
7. Калашников В.В., Алексенцева С.Е. Исследование влияния конструкции пули на процесс пробивания стальной преграды // Вестник Самарского Государственного Технического Университета: серия Технические науки. 2009. № 2(24), с. 99-104
8. ГОСТ 34286-2017 «Бронеодежда. Классификация и общие технические требования» – М.: Издательство стандартов, 2017 – 11 с.
9. ГОСТ 51112-97 «Средства защиты банковские. Требования по пулестойкости и методы испытания» –М.: Стандартиформ, 2011, 12 с.
10. Россихин К.Г., Селифонов В.В. Особенности конструкции бронированных автомобилей // Автомобильная промышленность. 2012. № 9. С. 9-11.
11. Купрюнин Д.Г., Чистяков Е.Н. Тенденции развития рынка броневых автомобилей универсального назначения // Мир и безопасность, №2, 2015, с. 6 – 10
12. Броневая защита // сервер НИИ Стали [Электронный ресурс]. URL: <http://www.niistali.ru> (дата обращения: декабрь 2021).
13. Алексеев М.О., Современное состояние броневых материалов / Алексеев М.О., Чистяков Е.Н., Купрюнин Д.Г. // Оборонная промышленность, №130, 2017, с. 50 – 56.

14. Мыльников В.В. Анализ материалов и их свойств, применяемых для средств индивидуальной бронезащиты / Мыльников В.В., Абросимов А.А., Романов И.Д., Романов А.Д. // Технические науки, №9, 2014, с. 143 – 147
15. Гладышев С.А., Григорян В.А. Броневые стали. — М., Интермет Инжиниринг. 2010. 334 с.
16. Цуканов В.В., Милейковский А.Б., Нигматулин О.Э., Савичев С.А. Перспективные стали для защиты специальной техники // Вопросы оборонной техники. Серия 16: Технические средства противодействия терроризму. № 1-2 (115–116), статья 1
17. Дейнеко Л. Н., Возможность применения алюминия и его сплавов для элементов конструктивной защиты / Л. Н. Дейнеко, В. Ю. Костыря, Ю. Н. Ушаков, Г. В. Кокашинская, О. В. Бондаренко, А. П. Грицак, Е. В. Лифиренко // «Стародубовские чтения - 2013», 2013, с. 147 – 150
18. Чернышов Е.А., Романов А.Д., Романова Е.А. Развитие материалов для баллистической защиты на основе алюминиевых сплавов // Заготовительные производства в машиностроении. – 2015, №10, с 43-47.
19. Шлёнский, А.Г. Применение алюминиевых сплавов в броневой защите летательных аппаратов / А.Г. Шлёнский, А.П. Петров – 2019 – 9с.
20. Арцруни А.А., Купрюнин А.Г. Алюминиевая броня для военной техники: Теория, технология, практика. М., РадиоСофт, 2017, 255 с.
21. Крюков Д. Б., Козлов Д. В. Перспективы применения металлических композиционных материалов для создания броней нового поколения // Вестник ПензГУ, № 2 (14), 2016, с. 103-108
22. Гаршин А.П., Кулик В.И., Нилов А.С., Ударопрочные материалы на основе технической керамики: достижения и перспективы повышения их баллистической эффективности // Новые огнеупоры, №4, 2016, с. 53-67
23. Шевченко В.Я, Сильников М.В., Долгин А.С., Сычев М.М., Перевислов С.Н., Михайлин А.И., Сильнико Н.М., Исследование защитных свойств нового керамического материала "Идеал" // Известия российской академии ракетных и артиллерийских наук, №4 (119), 2021, с. 87-96
24. Перевислов С.Н., Трубин Д.А. Керамические броневые материалы на основе карбида кремния карбида бора производства ОАО «ЦНИИМ» // Вопросы оборонной техники, 2011, с. 110-116
25. Боровлева И.Н. / Способ формирования многослойной броневой защиты // Патент России № 2653903, 2018, Бюл. №14, МПК: F41H 5/04

26. Garcia-Avila M., Portanova M., Rabiei A., Ballistic performance of a composite metal foam-ceramic armor system // *Procedia Materials Science* 4 ( 2014 ) 151 – 156
- 27.44. Володин В.Л., Хасанов О.Л., Володин Т.В., Громов В.Е., Коновалов С.В. Формирование структурно-фазовых состояний металлических сплавов при магнитно-импульсной обработки. // Новокузнецк: Изд-во «Интер-Кузбасс», 2011 211 с.
- 28.45. Рааб Г.И., Кодиров И.С., Алешин Г.Н., Рааб А.Г., Ценев Н.К. Влияние особенностей формирования градиентной структуры при интенсивной пластической деформации сплавов с различными типами кристаллической решётки // *Вестник магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*, 2019. - №1, Т. 17, с. 64-75.
- 29.42. Xiaohui Zhao, GuilianXue, Yu Liu. Gradient crystalline structure induced by ultrasonic impacting and rolling and its effect on fatigue behavior of TC11 titanium alloy // *Results in Physics*, Volume 7, 2017, Pages 1845-1851
30. P.E. Markovsky, D.G. Savvakina, O.O. Stasiuk, M. Norouzi Rad, O.M. Ivasishin, S.V. Prikhodko // Multi-layered structures of Ti-6Al-4V alloy and TiC and TiB composites on its base fabricated using blended elemental powder metallurgy // *Journal of Materials Processing Tech.* 269 (2019) 172–181
31. Первухин Л.Б., Крюков Д.Б., Кривенков А.О., Чугунов С.Н., Технологические аспекты получения высокопрочных броневых материалов сваркой взрывом // *Известия ВолгГТУ*, 2019, с. 25-29
32. Performance evaluation of advanced armor materials // *Materials Today: Proceedings* 47 (2021) 6039–6042
33. Yun-ho Shin, Jung-hoon Chung, Jong-Hwan Kim // Test and estimation of ballistic armor performance for recent naval ship structural materials // *International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering* 10 (2018) 762 - 781
34. Bowen Zhang , Yangwei Wang, Shaofeng Du, Zhikun Yang, Huanwu Cheng, Qunbo Fan // An analysis of bi-layer ceramic armor and optimization of protection efficiency // *Materials and Design*, Volume 203 (2021), article 10963
35. Хорев А.И. Фундаментальные и прикладные работы по конструкционным титановым сплавам и перспективные направления их развития / *Технология машиностроения* №1, 2014, с. 5-10
36. Глазунов С.Г., Ясинский К.К. Титановые сплавы для авиационной техники и других отраслей промышленности // *Технология легких сплавов*, №7-8,1993, с. 12-26

37. Александров В.К., Аношкин Н.Ф., Белозеров А.П. и др. Полуфабрикаты из титановых сплавов // М.: ВИЛС. 1996. 581 с.
38. Колачев Б.А., Польшкин И.С., Талалаев В.Д. Титановые сплавы разных стран: Справочник. – М.: ВИЛС, 2000. 316 с.
39. Ильин А.А., Коллеров М.Ю., Засыпкин В.В., Майстров В.М. Объемные изменения, происходящие в титановых сплавах при полиморфном превращении // МиТОМ. 1986. № 1. С. 52–56.
40. Водолазский В.Ф., Модер Н.И., Илларионов А.Г., Попов А.А. Совершенствование технологии производства холоднокатаных листов из сплава Ti–15–3–3 // Титан, 2002, №1, с. 23-29.
41. Ильин А.А., Скворцова С.В., Петров Л.М., Лукина Е.А., Чернышева А.А. Влияние фазового состава и структуры на взаимодействие титановых сплавов с азотом при низкотемпературном ионном азотировании//Металлы. 2006.№5.С.40-46.
42. Ильин А.А., Мамонов А.М., Коллеров М.Ю. Термоводородная обработка - новый вид обработки титановых сплавов. // Перспективные материалы. 1997. № 1. С.5-14
43. Ильин А.А., Коллеров М.Ю., Скворцова С.В., Попов А.А., Осинцева Н.О. Диаграммы фазового состава закаленных водородсодержащих сплавов титана с  $\beta$ -изоморфными стабилизаторами // Металлы. №3. 2002. С.67-72.
44. Водородная технология титановых сплавов / Ильин А.А., Колачев Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М. – М.: МИСиС, 2002. – 392 с.
45. Ильин А.А., Скворцова С.В., Мамонов А.М., Колеров М.Ю., Влияние водорода на фазовые и структурные превращения в титановых сплавах разных классов // Физико-химическая механика материалов. 2006. Т42, № 3. С. 33-39.
46. Ильин А. А. Управление структурой титановых сплавов методом термоводородной обработки / А. А. Ильин, С. В. Скворцова, А. М. Мамонов // Физико-химическая механика материалов. 2008. № 3. С. 28–34.
47. D. Eliezer, T.H. Böllinghaus, Hydrogen effects in titanium alloys // Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies, V.2, 2012, pp. 668-706
48. Huang Shuhui, Zong Yingying, Shan Debin. Application of thermohydrogen processing to Ti6Al4V alloy blade isothermal forging // Materials Science and Engineering: A, Volume 561, 20 January 2013, Pages 17-25



49. Güney Mert Bilgin, Ziya Esen, Şeniz Kuşhan Akın, Arcan F. Dericioğlu. Optimization of the mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy fabricated by selective laser melting using thermohydrogen processes // *Materials Science and Engineering: A*, Volume 700, 17 July 2017, Pages 574-582
50. В.А. Гольцов, *Фундаментальные основы водородной обработки материалов / Альтернативная энергетика и экология*, №1(141), 2014, с. 42 - 69
51. Купрюнин Д.Г., Гавзе А.Л., Чусов С.Ю., *Использование титановых сплавов для конструкционных и броневых деталей изделий автобронетанковой военной техники и средств индивидуальной бронезащиты (СИБ) // Вопросы оборонной техники*, 2017 с. 114-122.
52. Vicente Sanchez Galvez, Laura Sanchez Paradela // *Analysis of failure of add-on armour for vehicle protection against ballistic impact // Engineering Failure Analysis* 16 (2009) 1837–1845
53. Диваков А.К., Мещеряков Ю.В., Жигачёва Н.И., Барахтин Б.К. Откольная прочность титановых сплавов // *Физическая мезомеханика*, №12 (6), 2009, с. 41-52
54. Гавзе А.Л. Разработка новых экономнолегированных титановых сплавов для средств индивидуальной бронезащиты и изделий бронетехники. Перспективы их применения Гавзе А.Л., Чусов С.Ю., Яньков В.П., Тетюхин В.В., Жлоба А.В., Берестов А.В., Бондарюк Н.Н. // *Титан*, №1, 2013, с. 46 - 48
55. Тетюхин В.В., Левин И.В., Пузаков И.Ю., Теренькова Н.Ю. / *Вторичный титановый сплав и способы его изготовления*// Патент России № 2 425 164, 2011, Бюл. №21, МПК: C22C 14/00, C22C 1/02, C22B 9/20
56. Жлоба А.В. Исследование влияния режимов термомеханической обработки на кристаллографическую текстуру, механические и баллистические свойства листов экономнолегированного титанового сплава / Жлоба А.В., Ледер М.О., Берестов А.В., Илларионов А.Г. // *Титан*, №1, 2017, с. 22 -28
57. Ильин А.А., Скворцова С.В., Спектор В.С., Куделина И.М., Орешко Е.И. Взаимосвязь структуры и комплекса механических свойств в титановом сплаве ВТ6 // *Титан*. 2011. №1(31).2011. с. 26-29
58. Формирование структуры, механических и баллистических свойств в термически упрочненных листовых полуфабрикатах из сплава VST2 различного состава / А.Г. Илларионов, А.В. Жлоба, М.О. Ледер, С.И. Степанов, А.В. Берестов, А.А. Попов // *Титан*, №2, 2018 с. 16-21.
59. Петрова Э. Н., Яньков В. П. Титановые сплавы как броневые материалы для средств индивидуальной бронезащиты // *Девятая Международная научно-*

практическая конференция «Новейшие тенденции в области конструирования и применения материалов в средствах защиты». М.: ОАО НИИ стали, 2007, с. 39-46

60. Тетюхин В.В., Левин И.В., Пузаков И.Ю., Теренькова Н.Ю. / Вторичный титановый сплав и способы его изготовления// Патент России № 2 425 164, 2011, Бюл. №21, МПК: С22С 14/00, С22С 1/02, С22В 9/20
61. А.А. Ильин, Б.А. Колачев, И.С. Польшкин. Титановые сплавы. Состав, структура, Свойства. Справочник – М.: ВИЛС – МАТИ, 2009, 520 с.
62. Беспалов И.А. Научно-методические основы проектирования лёгкой бронезащиты // Известия ТулГУ Технические Науки. – 2019, №5, с. 404-413.
63. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: Учебник для вузов. – 4-е изд., перер. и доп. – М.: МИСиС, 2005. – 432 с.
64. Сплавы цветных металлов для авиационной техники / Воздвиженский В.М., Жуков А.А., Постнова А.Д., Воздвиженская М.В. Под общ. ред. В.М. Воздвиженского. – Рыбинск: РГАТА, 2002. – 219 с.
65. Польшкин И.С. Упрочняющая обработка титановых сплавов -М.: Металловедение, 1984, 96 с.
66. Путырский С.В., Яковлев А.Л., Ночовная Н.А. Преимущества и применение высокопрочных титановых сплавов и перспективные направления при разработке новых // Вестник машиностроения, №7, 2018, с. 68 – 71
67. Хорев А.И. Титановый сплав ВТ23 и его сравнение с лучшими зарубежными сплавами // Титан, 2006, №1, с. 77-83
68. Хорев А.И. Создание теории комплексного легирования и разработка титанового сплава ВТ23 универсального применения // Вестник машиностроения, 2006, №9, с. 40-46
69. Колачев, Б. А. Механические свойства титана и его сплавов./ Б.А. Колачев, В.А. Ливанов, А.А. Буханова. – М.: Металлургия, 1974. – 544 с.
70. Моисеев В.Н. Бета- титановые сплавы и перспективы их развития / МиТОМ, №12: - М, 1998. – 7-17 с.
71. Аношкин, Н.Ф. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов./ Г.А. Бочвар [и др.] – М., «Металлургия» , 1980. 460 с.
72. Ильин А.А. Механизм и кинетика фазовых и структурных превращений в титановых сплавах. – М.: Наука, 1994. – 304 с.

73. Ильин А.А., Скворцова С.В., Филатов А.А., Мамонов О.А. Закономерности влияния структуры на механические свойства промышленных титановых сплавов мартенситного класса // *Металлы*. №3. 2002. С.52-58.
74. Бобров Г.В., Ильин А.А., Спектор В.С., Теория и технология формирования неорганических покрытий – М.: Альфа-М, 2014 – 928 с
75. Кушакевич С.А. диссертация на соискание степени к.т.н. Окисление титановых сплавов при нагреве и его влияние на выбор режимов горячей прокатки – М.: 1968, 196 с.
76. Лазарев Э.М., Корнилова З.И., Федорчук Н.М. Окисление титановых сплавов –М: Наука, 1985 – 140 с.
77. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1968. 96с.
78. Бабенко Е.П., Долженкова Е.В., Шаповалова О.М., Насыщение поверхности крупногабаритных штамповок сплава ВТ23 примесями внедрения // *Вестник двигателестроения* №1, 2013, с. 104-108
79. С.Н. Полянский, С.В. Бутаков, И.С. Ольков, М.О. Ледер, М.В. Попов, Л.В. Мальцев, Методы удаления окалины и газонасыщенного слоя с поверхности полуфабрикатов из сплавов титана // *Заготовительные производства в машиностроении*. 2018. Том 16. № 7, с. 328-334
80. Бобрикова И.Г., Селиванов В.Н. Технологии электрохимической и химической художественно-декоративной обработки металлов и их сплавов: учеб. пособие – Новочеркасск: ЮРГТУ, 2009. – 107 с.
81. Петухов Д.И., Валеев Р.Г., Решетников С.М. Пористые анодные оксиды алюминия и титана: структура, свойства, синтез: учебное пособие. – Ижевск: Издательский центр «Удмуртский университет», 2018. – 122 с, ISBN 978-5-4312-0639-9
82. Суминов, И.В. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / И.В. Суминов, П.Н. Белкин, А.В. Эпельфельд и др. // В 2-х томах. Том. 2. - М.: Техносфера, 2011. – 512 с
83. Гордиенко, П.С. Микродуговое оксидирования титана и его сплавов / П.С. Гордиенко, С.В. Гнеденков. - Владивосток: Дальнаука, 1997. – 185 с.
84. Тимошенко, А.В. Влияние добавок в электролит оксидирования комплексных соединений на процесс нанесения микроплазменных покрытий и их свойств / А.В. Тимошенко, Ю.В. Магурова, С.Ю. Артемова // *Физика и химия обработки материалов*. – 1996, № 2. – с. 57-63.

85. Ильин А.А. Вакуумная ионно-плазменная обработка: учебное пособие / А.А. Ильин, Л.М. Петров, В.С. Спектор – М.: Альфа-М: Инфра –М, 2014, 160 с.
86. Табаков, В.П. Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. – М.: Машиностроение, 2008. – 311 с
87. Спектор В.С., Петров Л.М., Иванчук С.Б. и др. Модифицирование поверхностного слоя изделий из титановых сплавов методами вакуумной ионно-плазменной обработки // Международная конференция «Ti – 2008 в СНГ»: Сб. трудов. – Санкт-Петербург. – 2008. – С. 310-312
88. В.А. Барвинок. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий // М. изд. Машиностроение, 1990, 384 с.
89. A.D. Wilson, A. Leyland, A. Matthews A comparative study of the influence of plasma treatments, PVD coatings and ion implantation on the tribological performance of Ti-6Al-4V // Surface and Coatings Technology, 111(1999) p.70-80 )
90. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2 / Под общ. редакцией акад. РАН Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997, – 1024 с.
91. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов: Гидриды переходных металлов. – М.: Наука, 1985. – 232 с.
92. R.J. Elias, H.L. Corso, J.L. Gervasoni, Fundamental aspects of the Ti–H system: theoretical and experimental behavior / International Journal of Hydrogen Energy, V. 27, I.1, .2002, pp. 91-97
93. Колачев Б.А., Ильин А.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Достижения водородной технологии титановых сплавов // ТЛС. 2007. №3. с. 10-26 с.
94. F. Long, N.N. Badr, Z. Yao, M.R. Daymond, Towards resolving a long existing phase stability controversy in the Zr-H, Ti-H systems / Journal of Nuclear Materials, V. 543, 2021, article №152540
95. X.L. Han, Q. Wang, D.L. Suna, H.X. Zhang, First-principles study of the effect of hydrogen on the Ti self-diffusion characteristics in the alpha Ti–H system / Scripta Materialia, V.56, I.1, 2007, pp. 77-80
96. Гольцова М.В., Водородные технологии в литье и металлургии: Настоящее и будущее (обзор) / Литье и металлургия. 2018. № 4. С. 145–154.
97. Скворцова С.В. Влияние водорода на фазовые и структурные превращения в титановом сплаве ВТ6 / Скворцова С.В., Панин П.В., Ночовная Н.А., Грушин И.А., Митропольская Н.Г. // ТЛС №4, 2011, с. 35 – 40

98. Скворцова, С.В. Исследование влияния водорода на фазовые и структурные превращения в титановом сплаве BT23/ Скворцова С.В., Мамонтова Н.А., Засыпкин В.В., Шалин А.В., Ручина Н.В. // Титан. 2014. – №4 (46). С. 18-22.
99. D. Eliezer, T.H. Böllinghaus, Hydrogen effects in titanium alloys // Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies, V.2, 2012, pp. 668-706
100. PeixinLiang, Weidong Zhu, Guihua Liu, Gang Yang, HaixiaYe, WeiWei, Effect of thermohydrogen treatment on microstructural evolution and properties of TA15 alloy // Procedia Manufacturing, V.50, 2020, pp. 719-722
101. Ильин А.А., Скворцова С.В., Спектор В.С., Куделина И.М., Мамонтова Н.А. Создание градиентной структуры в титановом сплаве термоводородной обработкой // Технология легких сплавов. 2011. №2. с. 37–41.
102. Отраслевой стандарт ГОСТ 19807-91 «Сплавы титановые. Марки» – М.: ВИАМ, 2001, 7 с.
103. ГОСТ 1497-84. «Металлы. Методы испытаний на растяжение» / АО «Кодекс» – М.: Стандартиформ, 2008 – 24 с.
104. ГОСТ 9454-78. «Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах» – М.: Издательство стандартов 1978 – с. 12
105. Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. Материаловедение. методы анализа, лабораторные работы и задачи. - М.: Металлургия, 1983 - 384 с.
106. Вашуль Х. Практическая металлография. Методы изготовления образцов / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1988. – 319 с.
107. Беккерт М., Клемм Х. Справочник по металлографическому травлению / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1979. – 336 с.
108. Анисович, А.Г. Практика металлографического исследования материалов / А.Г. Анисович, И.Н. Румянцева. - Минск: Беларус. навука, 2013. - 221 с.
109. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: «МИСиС», 1994. – 328 с.;
110. ГОСТ 2999-75. «Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу» – М.: Издательство стандартов, 1975 – 32с
111. ГОСТ 9013-59. «Металлы. Метод измерения твердости по Роквеллу» / Госстандарт РФ – М.: Издательство стандартов, 2002 – 12с

112. Методическая рекомендация. Качественный и количественный рентгеновский анализ фазового состава титановых сплавов. ВИЛС, МР 18-36/СМИ-75. 1975. с.39.
113. Золоторевский В.С. механические свойства материалов: Учебник для вузов. 2-е изд. М.: Металлургия, 1983, 352с.
114. Кириллов В.М., Сабельников В.М. Пароны стрелкового оружия– М.: ЦНИИ информ., 1980, 372 с
115. Спириин Н.А., Лавров В.В. Методы планирования и обработки результатов инженерного эксперимента: Конспект лекций (отдельные главы учебника для ВУЗов) / Под общ. ред. Спирина Н.А. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ УПИ, 2004, 257 с.
116. Формирование структуры, механических и баллистических свойств в термически упроченных листовых полуфабрикатах из сплава VST2 различного состава / А.Г. Илларионов, А.В. Жлоба, М.О. Ледер, С.И. Степанов, А.В. Берестов, А.А. Попов // Титан, №2, 2018 – с. 13-18.
117. Голенков В.А., Радченко С.Ю., Дорофеев О.В., Дорохов Д.О. Создание градиентных структур на основе метода валковой штамповки // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии, №3 (275), 2009 с. 42-46
118. Григорьев А.А., Калашников В.В., Нечаев И.В., Ганигин С.Ю., Кияткин Д.В. Технология детонационного нанесения слоев повышенной твердости для увеличения бронестойкости средств индивидуальной бронезащиты // Вопросы оборонной техники, 2012, с. 35-39
119. P'in, A.A., Skvortsova, S.V., Petrov, L.M., Lukina, E.A., Chernysheva, A.A. Effect of the phase composition and structure of titanium alloys on their interaction with nitrogen during low-temperature ion nitriding //Russian Metallurgy (Metally). – 2006, № 5 – с. 400-405
120. Серебренников Г.З. Аналитическое исследование коробления изделий при термической обработке. - М и ТОМ, № 5, 1970 с. 42-46.
121. Панин П.В., Грушин И.А., Митропольская Н.Г. Исследование закономерностей изменения структурно-фазового состояния титанового сплава ВТ6 при дополнительном легировании водородом // Научные труды (Вестник МАТИ). 2013. №20 (92). с.31–34.
122. Mamonov A.M., Safaryan A.I., Agarkova E.O., Zhilyakova M.A. Analysis of the possibilities of transformation of lamellar structures of titanium and zirconium

alloys by methods of thermohydrogen treatment Metal Science and Heat Treatment. 2018. T. 60. № 1-2. с. 80-88.

123. Grushin I.A., German M.A., Kuzmina D.A. Mechanism of internal stress formation in titanium alloy samples, obtained by additive manufacturing // Journal of Physics: Conference Series, Volume 1396, article № 012020, 2019,
124. Lenkovets A.S., Lozovan A.A., Betsofen S.Ya., Bepalov A.V., Grushin I.A., Ivanov N.A. Study of the bias voltage influence on the structure, texture and residual stresses in Ta coatings deposited on a copper substrate of inverted magnetron // Journal of Physics: Conference Series, Volume 1396, article № 012028, 2019
125. Колачев Б.А., Садков В.В., Талалаев В.Д. Фишгойт А.В. Вакуумный отжиг титановых конструкций. М.: Машиностроение, 1991.
126. Назимов О.П., Буханова А.А. Спектральное определение водорода в металлах // Журнал прикладной спектроскопии. 1977. т.27. с.963-973.
127. ОСТ 1 90024-94 «Плиты из титановых сплавов» – М.: ВИАМ, 1994 – 17 с.
128. Олейниченко М.А., Цепляев А.П. Разработка керамокомпозитных бронепанелей по классам защиты Бр4, Бр5 ГОСТ 34286-2017 // Инженерный вестник Дона, №3 (2022).