

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Інститут матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона
Кафедра металознавства та термічної обробки**

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»
В.о. завідувача кафедри
_____ Мирослав КАРПЕЦЬ
«___» _____ 2020 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 132 «Матеріалознавство»

на тему: «Властивості алюмосиліцидних покриттів на титанових сплавах»

Виконав:
студент VI курсу, групи ФТ – 91мп
Гончар Кирило Романович

Керівник:
доцент, к.т.н., доцент
Бобіна М.М.

Консультант :
з охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях
зав. каф., д.т.н., проф.
Левченко О.Г.

з економічно-організаційного розділу, розробка стартапу
доцент, к.е.н., доцент
Нараєвський С.В.

Нормоконтроль:
доцент, к.т.н., доцент
Гриненко К.М.

Рецензент:
доцент, к.т.н., доц.
Іващенко Є.В.

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає
запозичень з праць інших авторів без відповідних
посилань.

Студент _____

Київ – 2020 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Інститут матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона
Кафедра металознавства та термічної обробки

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною програмою
Спеціальність – 132 «Матеріалознавство»

Спеціалізація - «Металознавство та комп'ютерне моделювання процесів термічної обробки»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о.завідувача кафедри

_____ Мирослав КАРПЕЦЬ

« 01 » вересня 2019 р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Гончара Кирила Романовича

1. Тема дисертації «Властивості алюмосиліцидних покриттів на титанових сплавах», науковий керівник дисертації Бобіна Марина Миколаївна доцент, к.т.н.,доцент, затверджені наказом по університету від « 16 » листопада 2020 р. № 3313-с
2. Термін подання студентом дисертації 16 грудня 2020р.
3. Об'єкт дослідження: титановий сплав ОТ4-1.
4. Вихідні дані: літературний огляд і матеріали переддипломної практики.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: літературний огляд за темою дисертації, вибір методик дослідження, результати експерименту та їх обговорення, організаційно-економічна частина, охорона праці
6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: будова, хімічний склад та розподіл мікротвердості за товщиною алюмосидіцидного шару на титановому сплві ОТ4-1, зносостійкість алюмосиліційованого сплаву ОТ4-1 в умовах тертя ковзання та абразивного зношування, жаростійкість алюмосиліційованого сплаву ОТ4-1.
7. Орієнтовний перелік публікацій: Участь в 2-х конференціях з опублікуванням тез.
8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Охорони праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	Левченко О.Г. зав. каф., професор		
Економічно-організаційний розділ, розробка стартапу	Нараєвський С.В., доцент		
Нормоконтроль	Гриненко К.М., доцент		

9. Дата видачі завдання 01 вересня 2019р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1.	Літературний огляд	10.10.2020	
2.	Освоєння методики дослідження	28.10.2020	
3.	Експериментальні дослідження	17.11.2020	
4.	Розрахунок економічної частини	25.11.2020	
5.	Оформлення розділу охорони праці	30.11.2020	
6.	Оформлення магістерської дисертації	16.12.2020	

Студент

Кирило ГОНЧАР

Науковий керівник дисертації

Марина БОБІНА

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка: 85 стор., 15 рис., 13 табл., 59 джерел.

Об'єкт дослідження – титановий сплав ОТ4-1 .

Мета роботи - підвищення тріботехнічних характеристик та жаростійкості титанового сплаву ОТ4-1 за рахунок нанесення на його поверхню покриттів на основі алюмінію та кремнію.

Методи дослідження – мікроструктурний, дюраметричний, рентгеноструктурний, мікрорентгеноспектральний аналіз .

Результати досліджень – показана можливість алюмосиліціювання титанового сплаву ОТ4-1. Покриття мають багат шарову будову змінного хімічного складу та підвищеної мікротвердості. В результаті алюмосиліціювання підвищується зносостійкість в умовах тертя ковзання на 20-40 %, в умовах абразивного зношування – не більше ніж на 20 %, робочі температури – майже до 900⁰С. Це дозволяє рекомендувати розроблені покриття, отримані при алюмосиліціюванні титанового сплаву ОТ4-1 для роботи в умовах різних видів зношування та при підвищених температурах в авіаційній, суднобудівній, хімічній, фармацевтичній та інших галузях виробництва.

ТИТАНОВИЙ СПЛАВ ОТ4-1, ПОКРИТТЯ, КРЕМНІЙ, АЛЮМІНІЙ, МІКРОТВЕРДІСТЬ, ВЛАСТИВОСТІ, ХІМІКО-ТЕРМІЧНА ОБРОБКА, ЗНОСОСТІЙКІСТЬ, ЖАРОСТІЙКІСТЬ.

ABSTRACT

Explanatory note: 85 pages, 10 figures, 7 tables, 59 sources.

The object of research is titanium alloy OT4-1.

The purpose of the work is to increase the tribotechnical characteristics and heat resistance of titanium alloy OT4-1 by applying coatings based on aluminum and silicon on its surface. Research methods - microstructural, durametric, X-ray structural, micro-X-ray spectral analysis.

The research results show the possibility of aluminosilication of titanium alloy OT4-1. The coatings have a multilayer structure of variable chemical composition and high micro-hardness. As a result of aluminosilication wear resistance in the conditions of sliding friction by 20-40%, in the conditions of abrasive wear - no more than by 20%, working temperatures - almost to 9000C increases. This allows us to recommend the developed coatings obtained by aluminosilicating titanium alloy OT4-1 for operation in different types of wear and at elevated temperatures in aviation, shipbuilding, chemical, pharmaceutical and other industries.

TITANIUM ALLOY OT4-1, COATING, SILICON, ALUMINUM, MICROHARDNESS, PROPERTIES, CHEMICAL-HEAT TREATMENT, WEAR-RESISTANCE, HARDNESS.

Зміст

ВСТУП.....	8
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	10
1.1 Титанові сплави. Основні характеристики	10
1.2 Силіціювання титану та його особливості.....	12
1.3 Жаростійкість силіційованих покриттів	12
1.4 Силіціювання титану з активатором	13
1.5 Властивості силіційованого покриття.....	14
1.6 Силіциди титану та їх властивості	14
1.7 Труднощі обробки титану.....	16
1.8 Спосіб модифікації поверхні титану.....	19
1.9 Фізичні та хімічні властивості титану.....	20
1.10 Хіміко - термічна обробка титанових сплавів	24
1.11 Підвищення експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів	26
1.12 Підвищення зносостійкості титанового сплаву ОТ4-1	26
1.13 Аналіз літературних даних та постановка задачі	28
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ	29
2.1 Основні властивості, застосування титанових сплавів та їх класифікація	29
2.2 Вихідні матеріали для нанесення покриттів	30
2.3 Мікроструктурний і дюрOMETричний аналізи	30
2.4 Нанесення дифузійних покриттів порошковим методом	31
2.5 Мікрорентгеноспектральний аналіз	33
2.6 Дослідження зносостійкості в умовах тертя ковзання.....	33
2.7 Дослідження стійкості в умовах абразивного зношування	37
2.8 Визначення жаростійкості титанового сплаву ОТ4-1 після алюмосиліціюванн.....	37
3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	38

3.1 Алюмосиліціювання сплаву ОТ4-1	38
3.2 Зносостійкість сплаву ОТ4-1 після алюмосиліціювання	43
3.3 Абразивна зносостійкість алюмосиліційованого сплаву ОТ4-1	47
3.4 Жаростійкість	50
Висновки.....	Ошибка! Закладка не определена.
4 ОРГАНІЗАЦІЙНО-ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА	Ошибка! Закладка не определена.
4.1 Наукового-технічна актуальність теми дослідження	Ошибка! Закладка не определена.
4.2 Мета і завдання науково-дослідницької роботи.....	Ошибка! Закладка не определена.
4.3 Розрахунок планової собівартості проведення дослідження	Ошибка! Закладка не определена.
4.3.1 Витрати на оплату праці.....	Ошибка! Закладка не определена.
4.3.2 Визначення суми єдиного соціального внеску.....	Ошибка! Закладка не определена.
4.3.3 Витрати на матеріали.....	Ошибка! Закладка не определена.
4.3.4 Витрати на спеціальне обладнання.....	Ошибка! Закладка не определена.
4.3.5 Витрати на службові відрядження.....	Ошибка! Закладка не определена.
4.3.6 Інші прямі невраховані витрати.....	Ошибка! Закладка не определена.
4.3.7 Розрахунок накладних витрат.....	Ошибка! Закладка не определена.
4.3.8 Визначення планової калькуляції собівартості НДР.....	Ошибка! Закладка не определена.
4.4 Економічна ефективність науково-дослідної роботи.....	Ошибка! Закладка не определена.

4.5 Висновки до розділу

4.....**Ошибка! Закладка не определена.**

5.1 Аналіз умов праці.....**Ошибка! Закладка не определена.**

5.2 Дослідження мікроклімату в робочій зоні приміщення**Ошибка! Закладка не определена.**

5.6 Аналіз забрудненості повітря**Ошибка! Закладка не определена.**

5.7 Вентиляція приміщення лабораторії...**Ошибка! Закладка не определена.**

5.8 Електробезпека.....**Ошибка! Закладка не определена.**

5.9 Пожежна безпека.....**Ошибка! Закладка не определена.**

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ 58

ДОДАТКИ86

ВСТУП

Серед перспективних конструкційних матеріалів, освоєних промисловістю в минулі роки, особливе місце займає титан і його сплави. Безперервне розширення області застосування цих матеріалів в різних галузях техніки пояснюється сприятливим поєднанням їх фізико-хімічних властивостей. Проте титанові сплави мають і недоліки, найбільш значні серед яких – висока ціна, низькі твердість поверхні і зносостійкість. Два останні фактори обмежують застосування титанових сплавів для роботи в умовах тертя і контактних навантаженнях. Тому для підвищення цих характеристик є **актуальним** розробка нових простих та екологічно чистих технологій нанесення захисних покриттів.

Одними з найбільш широко застосовуваних методів є азотування та цементация.

Відомо [1, 2], що саму високу твердість та зносостійкість зі сполук титану має

карбід титану TiC . В той же час, він відзначається високою схильністю до захоплення. Покриття з TiN характеризується практично повною інертністю до адгезії і високим опором лункоутворенню.

Одним з недоліків титанових сплавів є їх недостатня жаростійкість. Найбільш поширені покриття на основі карбіду чи нітриду титану, вирішуючи проблему зносостійкості, мало впливають на жаростійкість титанових сплавів. В той же час все частіше умови експлуатації титанових сплавів пов'язані з підвищеними температурами. В цих випадках доцільно наносити покриття за участю алюмінію, кремнію, хрому, які, як відомо [3], стійкі до температур $900-1000^{\circ}C$.

Часто вироби з титану, наряду з дією високих температур, працюють в умовах різного роду зношування.

Літературні дані про зносостійкість титанових сплавів з різного роду покриттями досить обмежені.

Саме тому в роботі поставлено **мета** щодо можливості підвищення тріботехнічних характеристик та жаростійкості титанового сплаву OT4-1 за рахунок нанесення на його поверхню покриттів на основі алюмінію та кремнію.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Титанові сплави. Основні характеристики

Найважливішими перевагами титанових сплавів перед іншими конструкційними матеріалами є їх висока питома міцність і жароміцність в поєднанні з високою корозійною стійкістю. Крім того, титан і його сплави добре зварюються, парамагнітні і володіють деякими іншими властивостями, що мають важливе значення в ряді галузей техніки. Перераховані якості титанових сплавів відкривають великі перспективи їх застосування в тих областях машинобудування, де потрібні висока питома міцність і жароміцність в поєднанні з високою корозійною стійкістю. Це відноситься, в першу чергу, до таких галузей техніки як авіабудування, ракетобудування, суднобудування, хімічна, харчова та транспортне машинобудування.

Титанові сплави доцільно розділити на три великі групи. Конструкційні та високоміцні титанові сплави являють собою - тверді розчини, що дозволяє їм забезпечувати оптимальне співвідношення характеристик міцності і пластичності.

Жароміцні титанові сплави являють собою - тверді розчини з більшою або меншою кількістю хімічної сполуки (або початковій стадії його утворення), що забезпечує їм підвищену жароміцність при мінімальному зниженні пластичності.

Титанові сплави на основі хімічної сполуки - представляють інтерес як жароміцний матеріал з низькою щільністю, здатний конкурувати з жароміцних нікелевими сплавами в певному температурному інтервалі.

В даний час титан - один з найважливіших конструкційних металевих матеріалів. Для цього титану протягом 200 років довелося пройти шлях від визнання його непридатним в конструкційних цілях до загального поклоніння як перед одним з найперспективніших і вічних металів.

Сплави типу ВТ6 (Ti-6Al-4V) ($\alpha + \beta$)-класу відносяться до числа найбільш поширених за кордоном титанових сплавів. Сплав Ti-6Al-4V використовується для

виготовлення великогабаритних зварних і збірних конструкцій літальних апаратів, для виготовлення балонів, що працюють під внутрішнім тиском в широкому інтервалі температур від 196 до 450 ° С, і цілого ряду інших конструктивних елементів. За даними зарубіжної преси, близько 50% використовуваного в авіакосмічній промисловості титану припадає на сплав Ti-6Al-4V, аналогом якого є вітчизняні сплави типу ВТ6.

Таке широке поширення цього сплаву пояснюється вдалим його легуванням. Алюміній в сплавах системи Ti-Al-V підвищує міцність і жароміцні властивості, а ванадій відноситься до числа тих небагатьох легуючих елементів в титані, які підвищують не тільки зміцнюючі властивості, але і пластичність.

Поряд з високою питомою міцністю сплави цього типу володіють меншою чутливістю до водню в порівнянні зі сплавами ОТ4 і ОТ4-1, низькою схильністю до сольовий корозії і хорошою технологічністю.

Сплави добре деформуються в гарячому стані. З сплавів типу ВТ6 отримують прутки, труби, профілі, поковки, штампування, плити, листи. Вони зварюються всіма традиційними видами зварювання, в тому числі і дифузійним. Сплави типу ВТ6 застосовують у відпалених та термічно зміцнених станах. Відпал листів, тонкостінних труб, профілів і деталей з них зазвичай проводять при 750-800 ° С з наступним охолодженням на повітрі або разом з піччю. Відпал прутків, поковок, штамповок і інших великогабаритних напівфабрикатів і деталей з них проводять при 750-800 °С. Охолодження разом з піччю великих напівфабрикатів запобігає їх викривлення, а для дрібних деталей дозволяє уникнути часткового гартування. Однак останнім часом було доведено, що доцільно підвищити температуру відпалу до 900-950 ° С, що призведе до підвищення в'язкості, руйнування і ударної в'язкості при збереженні високих пластичних властивостей через формування змішаної структури з великою часткою пластинчастої складової.

1.2 Силіціювання титану та його особливості

У серії дослідів з визначення оптимального режиму гарячого пресування титана було встановлено, що він добре пресується при температурах, що не перевищують 1300 ° С. Відомо також, що силіцид титану має гарну жаростійкість. Для збільшення механічної міцності покриття порошок титану змішувався з порошком молібдену в різних співвідношеннях. [6, 24с.]

Силіціювання титану з парової фази можна здійснити за рахунок значного збільшення температури кремнію в порівнянні з температурою силіційованого титану. Величина температурного перепаду між кремнієм і титаном повинна бути такою, щоб рівноважний тиск кремнію було більше тиску дисоціації силіцидів титану. Силіціювання титану з парової фази можна здійснити також, якщо попередньо на поверхню титану нанести тонку (10-20 мкм) плівку молібдену, вольфраму або іншого тугоплавкого металу. [6]

1.3 Жаростійкість силіційованих покриттів

Жаростійкість силіцидів титану в області температур 100- 1100 ° С перевищує жаростійкість силіцидів молібдену в цьому температурному інтервалі. Силіциди титану на відміну від силіцидів молібдену і вольфраму не схильні до катастрофічного низькотемпературного руйнування.

Жаростійкість силіцидів титану обумовлена утворенням на поверхні захисної плівки, яка після тривалої витримки силіцидів титану в атмосфері повітря або кисню при температурах 800-1400 ° С збагачується Ti. Силіциди титану не схильні до також точкової корозії. Силіциди титану можна отримувати активованим методом. Найважливішу роль в цьому випадку грає активатор процесу силіціювання, яким в даному випадку є фтор сполуки. [6]

1.4 Силіціювання титану з активатором

Роль активатора полягає в перенесенні кремнію до реакційної поверхні, що дозволяє виробляти процес силіціювання при більш низьких температурах у порівнянні з вакуумним силіціюванням. Як відомо, силіциди металів при кімнатній температурі крихкі і отримання пластичних силіцидів титану відкриває принципову можливість поліпшення механічних властивостей таких матеріалів. Експерименти показують, що порівняно високу пластичність мають силіциди, отримані в умовах, коли реалізуються можливості для їх аномально великої швидкості росту. Таким чином, поєднання у силіцидів титану поряд з високою антикорозійною стійкістю значною пластичності і, як наслідок цього, відсутність на цих матеріалах і покриттях явища точкової корозії роблять такі покриття унікальними для захисту металів від повітряної корозії до 1400 ° С. Розрахунки дозволяють також припустити, що в перехідному шарі утворюються силіциди титану. [6]

Як струмопровідних складів можуть використовуватися фосфатні композиції на основі порошків металів, силіцидів вольфраму, молібдену, боридів титану, хрому або поєднання портландського цементу з графітом. Струмопровідні склади характеризуються $\rho = 0.01-0.06$ Ом-см. [6]

Силіціювання зразків проводилося в вакуумі 5-10 торр при температурі 1250 ° С протягом 27 год. При такому режимі товщина силіцидних покриття становила від 60 до 200 мкм для різних зразків. Шари силіцидних покриття мають різну мікротвердість на шліфах у світлій області вона становить 800-1000, у темній 1500 кгс/мм. Кордон з металом нерівний, що свідчить про різну швидкість росту силіцидів молібдену і титану. [6]

1.5 Властивості силіційованого покриття

Механічні випробування зразків силіційованого титану виявили їх високу пластичність, що значно перевершує пластичність силіцидів молібдену, вольфраму та інших металів. [6]

З'єднання тугоплавких металів поряд з високою температурою плавлення і твердістю мають корозійну стійкість в багатьох агресивних середовищах.

Як корозійностійких матеріалів і покриттів використовуються сполуки титану, танталу, ніобію, а також карбїду, силіциди, бори́ди і нітриди.

Карбїд титану стійкий в концентрованій соляній кислоті, а карбїди бору і кремнію відрізняються високою корозійною стійкістю в багатьох середовищах. [6]

Одна з категорій компонентів - фрикційні добавки, що забезпечують порошковому матеріалу необхідний коефіцієнт тертя і оптимальний рівень зачеплення з робочою поверхнею контртіла. Такі добавки повинні мати високі температуру плавлення і теплоту дисоціації, що не зазнавати поліморфних перетворень в заданому інтервалі температур, не взаємодіяти з іншими компонентами матеріалу і з захисною середовищем при спіканні, бути досить міцними і твердими, добре зчіплюватися з металевією основою.

Тому більш широко в якості фрикційних добавок використовують оксиди кремнію, алюмінію, заліза, магнію, марганцю, цирконію, хрому, титану та ін.

Деякі карбїди (кремнію, бору або вольфраму), силіциди (заліза і молібдену), або бори́ди (рідкісних металів та ін.). До матеріалів на бронзовій основі в якості фрикційного компонента додають залізо, в тому числі в вигляді чавунної крихти, вольфрам, хром, молібден і деякі інші.

1.6 Силіциди титану та їх властивості

Силіциди Ti_5Si_3 і $TiSi_2$ плавляться конгруентно при температурах 2120 і 1540 °C відповідно, моносиліцид $TiSi$ – інконгруентно при 1760 °C [7]. У системі є три евтектики з температурами плавлення 1330, 1490 і 1330 °C. Діаграма рівноважного стану системи Ti-Si наведена на рис. 1.1.

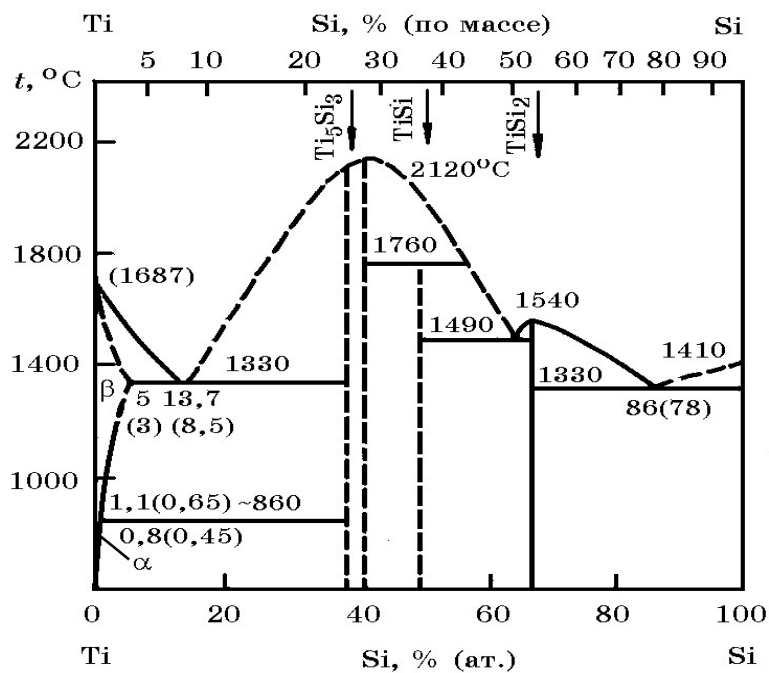


Рис. 1.1. Діаграма рівноважного стану системи Ti-Si

Силіциди титану утворюються по реакціях:



Всі силіциди мають високу термодинамічну міцність.

Таблиця 1.1 Вміст кремнію та титану у силіцидах титану [8]

Состав			
	Молекулярна маса	Вміст Si	
		Ат.	По масі
Ti_3Si	171,79	25,0	16,35
Ti_5Si_3	323,77	37,5	26,03
Ti_5Si_4	351,84	44,5	31,9
$TiSi$	75,99	50,0	36,97
$TiSi_2$	104,08	66,67	53,98

1.7 Труднощі обробки титану

Прийнято вважати, що титан піддається механічній обробці подібно нержавіючим сталям. Це означає, що обробляти титан в 4-5 разів важче, ніж звичайну сталь, але це все-таки не становить нерозв'язною проблеми [1].

Основні проблеми при обробки титану - це велика схильність його до налипання і здирання, низька теплопровідність, а також та обставина, що практично всі метали і вогнетривкі розчиняються в титані, в результаті чого є сплав титану і твердого матеріалу ріжучого інструменту. Така обробка викликає швидкий знос різця.

Для зменшення налипання і здирання і для відводу великої кількості тепла, яке виділяється при різанні, застосовують охолоджуючі рідини. Точіння заготовки виробляють за допомогою різців з твердих сплавів причому швидкість обробки, як правило, нижче, ніж при точінні нержавіючої сталі.

Якщо необхідно розрізати листи з титану, то цю операцію здійснюють на гільйотинних ножицях. Сортовий прокат великих діаметрів ріжуть механічними

пилами, використовуючи ножові полотна з великим зубом. Менш товсті прутки розрізають на токарних верстатах [1].

При фрезеруванні титан залишається вірним собі і налипає на зуби фрези. Фрези теж виготовляють з твердих сплавів, а для охолодження застосовують мастила, що відрізняються великою в'язкістю.

При свердлінні титану основну увагу звертають на те, щоб стружка не накопичувалася в відвідних канавках, так як це швидко пошкоджує свердло. Як матеріал для свердління титану застосовують швидкорізальної сталь. При використанні титану як конструкційний матеріал титанові деталі з'єднують один з одним і з деталями з інших матеріалів різними методами.

Основний метод - зварювання. Найперші спроби зварити титан були невдалими, що пояснювалося взаємодією розплавленого металу з киснем, азотом і воднем повітря, зростанням зерна при нагріванні, змінами в мікроструктурі та іншими факторами, які приводяться до крихкості шва. Однак всі ці проблеми, які раніше здавалися нерозв'язними, були вирішені в найкоротші терміни в наші дні зварювання титану - звичайна промислова технологія.

Але, хоча проблеми вирішені, зварювання титану не стала простою і легкою. Основна її складність і складність полягає в необхідності постійного і неухильного запобігання зварного шва від забруднення домішками. Тому при зварюванні титану використовують не тільки інертний газ високої чистоти і спеціальні безкисневі флюси, а й різноманітні захисні козирки, прокладки, які захищають остигаючі [1].

Щоб максимально знизити зростання зерна і зменшити зміни в мікроструктурі, зварювання ведуть з великою швидкістю. Майже всі види зварювання роблять в звичайних умовах, застосовуючи спеціальні заходи для захисту нагрітого металу від зіткнення з повітрям. Але світова практика знає і зварювання в контрольованій атмосфері. Такий захист зварного шва зазвичай необхідна при виконанні особливо відповідальних робіт, коли потрібно стовідсоткова гарантія того, що зварений шов не буде забруднений. Якщо зварювані частини не великі, зварювання ведуть в спеціальній камері, заповненій інертним газом. Зварювальник добре бачить все, що йому потрібно через спеціальне вікно.

Коли ж зварюють великі деталі і вузли, контрольовану атмосферу створюють

у спеціальних містких герметичних приміщеннях, де зварювальники працюють, застосовуючи індивідуальні системи життєзабезпечення. Зрозуміло, ці роботи ведуть зварювальники найвищої кваліфікації, але і звичайну зварювання титану повинні проводити тільки спеціально навчені цій справі люди.

У тих випадках, коли зварювання неможлива або просто не доцільна, вдаються до пайки. Пайка титану ускладняється тим, що він при високих температурах хімічно активний і дуже міцно пов'язаний з покриває його поверхню - окисною плівкою. Переважна більшість металів непридатне для використання в якості припоїв при пайку титану, так як виходять тендітні сполуки. Тільки чисті срібло і алюміній підходять для цієї мети.

З'єднувати титан з титаном, а також з іншими металами можна і механічно - клепою або за допомогою болтів. При використанні титанових заклепок час клепки збільшується майже вдвічі в порівнянні з застосуванням високоміцних алюмінієвих деталей, а гайки і болти з нового промислового металу неодмінно покривають шаром срібла або синтетичного матеріалу тефлону, інакше при закручуванні гайки титан буде, як це йому незмінно властиво, налипає і задиратися і різьбове з'єднання не зможе витримати великі напруження.

Схильність до налипання і здирання, обумовлена високим коефіцієнтом тертя, - дуже серйозний недолік титану. Це призводить до того, що титанові сплави швидко зношуються і їх не можна використовувати для виготовлення деталей, що працюють в умовах тертя ковзання. При ковзанні з будь-якого металу титан налипає на його поверхню, і деталь в'ягне, схоплена липким шаром титану.

Втім, говорити, що титанові сплави не можна застосовувати при виготовленні деталей, що труться, невірно. Існує чимало способів, зміцнюючих поверхню титану і усувають схильність до налипання. Один з них - азотування.

Процес полягає в тому, що деталі, нагріті до 850-950 градусів, витримують в чистому газоподібному азоті більше доби. На поверхні металу утворюється золотисто-жовта плівка нітриду титану великий мікротвердості. Зносостійкість титанових деталей підвищується в багато разів і не поступається виробам зі спеціальних поверхнево зміцнених сталей.

Інший поширений метод усунення схильності титану до здирання -

оксидування. При цьому в результаті нагрівання на поверхні деталей утворюється окисна плівка. При низькотемпературному оксидуванні вільний доступ повітря до металу утруднений і окисна плівка виходить щільною, добре пов'язаної з основною товщею титану.

Високотемпературне оксидування полягає в тому, що в перебігу 5-6 годин деталі витримують на повітрі нагрітими до 850 градусів, а потім різко охолоджують у воді, щоб видалити з поверхні пухку окалину. В результаті оксидування опір зносу зростає в 15-100 разів.

1.8 Спосіб модифікації поверхні титану

Спосіб модифікації поверхні титану оксидуванням включає нагрів в повітряному середовищі ізотермічну витримку і подальше охолодження зразків на повітрі до кімнатної температури. Перед нагріванням здійснюють деформування поверхні зразків титану в умовах сухого тертя ковзання з використанням циліндричного індентора, а наступне нагрівання деформованих зразків проводять до температури 450-650 ° С. Підвищується міцність і зносостійкість титану за рахунок створення в його поверхневому шарі нанокристалічної двухфазної (α -титан + TiO_2) структури.

Титан характеризується досить низькою зносостійкістю і підвищеним коефіцієнтом тертя в парі з багатьма металевими матеріалами, що стримує застосування у вузлах тертя цього дуже цінного по комплексу механічних, корозійних і медико-біологічних властивостей конструкційного матеріалу. Для підвищення трибологічних властивостей титану застосовують різні способи хіміко-термічної обробки - азотування, оксидування, йодування і інші.

Традиційне оксидування має ряд істотних недоліків. Високоміцна плівка оксиду TiO_2 (мікротвердість близько 10 ГПа) характеризується значною крихкістю і схильністю до відшарування, що обумовлює зниження втомної міцності

оксидованих виробів. Підвищена крихкість плівки рутилу в загальному випадку пояснюється наявністю в ній високих напруг, що розтягують поблизу кордону розділу плівка - метал, які суттєво зростають зі збільшенням товщини плівки. Виникнення даних напружень пов'язано з великим розходженням в питомих обсягах, параметрах кристалічних решіток, коефіцієнтах термічного розширення і міцності властивості оксиду TiO_2 і α -титана.

Підвищені температури нагріву, використовувані при традиційному оксидуванні, обумовлюють зниження міцності титану негативно позначається на його технологічні властивості - збільшують можливість викривлення виробів з даного матеріалу, сприяють збільшенню кількості утворюється окалини.

Підвищення якості оксидованого шару, включаючи його міцність і зносостійкість, може бути досягнуто за рахунок зниження температури оксидування, однак при цьому зростає тривалість оксидування, зменшується товщина зміцненого шару.

1.9 Фізичні та хімічні властивості титану

Титан зустрічається в двох поліморфних модифікаціях: α -титан з гексагональною щільно упакованою ґраткою, яка існує при температурах нижче 885°C , та β -титан з кубічною об'ємноцентрованою ґраткою. Відповідно, температура поліморфного перетворення α -титану у β (для йодидного титану) становить 885°C . Щільність, розрахована за параметрами кристалічної решітки, при температурі $25\pm 2^\circ\text{C}$ складає $4,505\text{ г/см}^3$. Температура плавлення чистого титану складає 1668°C , а температура кипіння – 3227°C . Теплопровідність титану високої чистоти при температурі $20\ldots 25^\circ\text{C}$ складає $22,064\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. Електроопір титану сильно залежить від його чистоти, а значення у різних джерелах коливаються від $0,42\cdot 10^{-6}$ до $0,78\cdot 10^{-6}\text{ Ом}\cdot\text{м}$. При температурах вищих за -200°C титан є парамагнітним. Титан характеризується високою корозійною стійкістю на повітрі при низьких і підвищених температурах. При нагріванні до 600°C титан покривається

оксидною плівкою. Внаслідок схожості структур металу та плівки остання тримається дуже міцно. Крім цього, швидкість дифузії кисню через окисну плівку при низьких температурах надзвичайно мала, тому вона добре захищає метал від подальшого руйнування. Також титан є стійким у воді, у тому числі морській, та в ґрунті з різним значенням рН. Однак, титан нестійкий у ряді безкисневих мінеральних кислот (плавикової, соляної, сірчаної, фосфорної) при підвищених концентрації і температурі, помітно взаємодіє з деякими органічними кислотами та лугами з високою концентрацією при нагріванні (наприклад, 40%-вий розчин NaOH при 80 °C). Але, навіть у тих випадках, коли титан кородує, його руйнування іде рівномірно по всій поверхні, а не точковими ділянками, що вигідно виділяє його серед інших металів. Розчинення кисню і азоту в α -сплавах обмежене, при поглинанні надлишкової їх кількості утворюються впорядковані фази. Процес поглинання газу залежить від швидкості дифузії в металі і окислі, і він може бути попереджений або прискорений за допомогою домішок у газі або металі. Так як у титану спорідненість до кисню вища, ніж до азоту, то у повітряній атмосфері титан поглинає кисень у значно більшій кількості, ніж азот. При температурах до ≈ 500 °C швидкість окислення титану і титанових сплавів ще настільки мала, що навіть після довгої витримки механічні властивості в результаті поглинання кисню змінюються незначно, якщо виріб при цьому не тонкостінний і не знаходиться під навантаженням. У випадку великої товщини навіть при високій температурі відсутня небезпека самозаймання, так як швидко утворюється захисний окисний шар. За рахунок легуючих елементів окислостійкість титану може бути підвищена або знижена. Твердість йодидного титану коливається в залежності від чистоти металу та методу випробувань від 0,5 до 0,88 ГПа і вище. Межа міцності металу високої чистоти – 196...294 МПа. З підвищенням температури межа міцності падає, наприклад, з 235 МПа при 20 °C до 137 МПа при 200 °C, натомість зі зменшенням температури нижче кімнатної – зростає. Відносне подовження δ , залежно від способу обробки титану, становить від 40 до 82%, а відносне звуження ψ – від 60 до 89%. 16 Навіть невеликі кількості домішок, що містяться, наприклад, у титані технічної чистоти, значно збільшують міцність та зменшують пластичність. Межа міцності збільшується до 529...627 МПа при подовженні на 25...30%.

Титан, особливо α -сплави, має великі переваги в порівнянні з низьколегованими і нержавіючими сталями, а також алюмінієвими, магнієвими сплавами. Питома вага титану $4,5 \text{ кг/см}^3$, висока питома міцність (міцність, віднесена до щільності) і питома жорсткість. Перевага титанових сплавів перед алюмінієвими, щодо міцності, особливо різко проявляється при температурі понад 300°C . Всі ці дані дають можливість зменшити вагу виробу з титану і його сплавів в порівнянні зі сталями на 25-30 %. Титан має високу температуру плавлення (1690°C). Низький коефіцієнт теплового розширення виявляється цінною властивістю титану в тих випадках, коли зварні вироби піддаються циклічним коливанням температури. Титан – поганий провідник електричного струму. За своєю електропровідністю і теплопровідністю титан близький до нержавіючих сталей. Питомий електричний опір титану в 5,5 раз більше, ніж у сталі, і в 30 разів більше, ніж у міді. Титан – парамагнітний метал і має майже повну не магнітність. Титан і його сплави малочутливі до крихкості при знижених температурах, так як мають низьку температуру порога хладноламкості, та надійно поведуться при підвищених температурах. Хоча сам титан відноситься до хімічно активних елементів, його поверхневі фазові плівки відрізняються високою корозійною стійкістю і порівняно високою пластичністю. Це зумовлює корозійну стійкість титану і його сплавів в багатьох агресивних середовищах [16]. Він стійкий в більшості кислот і лугів при кімнатній температурі, на нього не діють молочна кислота, фруктові соки, оцет, більшість харчових продуктів і рідини тваринного походження.

Титан не схильний до точкової і міжкристалітної корозії в зазначених середовищах. Крім того, титан має високу ерозійну і кавітаційну стійкість. За ерозійної стійкості він перевершує латунь, вуглецеву і нержавіючу сталі. Тільки при взаємодії титану і його сплавів з запаленою азотною кислотою відбувається бурхлива корозія.

Високі механічні властивості (при кімнатній, підвищеній і низькій температурах) і корозійна стійкість, хороша зварюваність, можливість гарячої та холодної обробки відкривають великі перспективи застосування титану і його сплавів як конструкційних матеріалів в різних галузях сучасної техніки: військового (крупновузлові елементи конструкцій набору і корпусів сучасних військових

надводних і підводних кораблів, міцний корпус підводного човна К-162) і цивільне (нафто- і газовидобувні морські платформи, деталі та вузли енергетичних установок танкерів і інших вантажних суден) суднобудування; військова (SR-71 Blackbird) і громадянська (Boeing 787; А-380) авіація; будівельні конструкції (монумент «Підкорювачам космосу», Москва; музей Гуггенхайма в Більбао, Іспанія); годинна промисловість (Omega Seamaster, Швейцарія; Seiko Titanium Alarm Chronograph, Casio LIN, Японія, та інше). Розширюється застосування титанових сплавів в автомобільній, хімічній, авіаційній, нафтовій, хіміко-металургійній промисловості. У медицині по всьому світу зі сплавів на основі титану виробляють: 100 % металевих дентальних імплантатів, близько 40 % пластин і гвинтів для остеосінтеза, до 80 % ендопротезів тазостегнових і до 60 % колінних суглобів (за винятком пари тертя). Широке застосування титан і його сплави набули у суднобудівній промисловості в основному завдяки високій корозійній стійкості в морській воді та атмосфері, вихлопних конденсатах. До судових зварених виробів і конструкцій з титану і його сплавів відносяться: глушники дизелів підводних човнів, деталі лічильників для вимірювання витрати масла, газоліну і морської води, тонкостінні конденсатори і теплообмінні труби з високою витратою морської води, радіо- і радарні антени, деталі та вузли турбіни з низькою робочою температурою пари, різні деталі всмоктування і pomp, резервуари з гарячою водою для машинного відділення, балони і посудини з робочим тиском в кілька десятків атмосфер, гребні гвинтів судів, вогневі сопла рукавів для протипожежного обладнання, 16 палубна арматура і т.д. Застосування титану, наприклад, для гребних гвинтів в морському суднобудуванні дозволяє знизити їх масу в 2 рази і різко підвищити їх стійкість проти корозійного і ерозійного зносу. Застосування титанових сплавів замість міднонікелевих в якості матеріалу для труб в теплооб'ємних і опріснювальних установках, дозволило знизити їх маси на 75-80 % та поліпшити теплообмінні характеристики системи за рахунок зменшення товщини стінок труб. В автомобілебудуванні ефективно застосування титанових сплавів відзначається у вузлах ходової частини (кривошипно-шатунний механізм, колінчастий вал, клапани) і несучих конструкцій (рама, вузли підвіски). Згідно роботи [18], використання титанових шатунів для гоночних автомобілів з титанового сплаву ОТ4-1 із об'ємом

циліндрів 350 см³ і 500 см³ дозволяє збільшити потужність двигуна на 12 к.с., що призводить до економії паливномастильних матеріалів. Титанові сплави, як конструкційний матеріал, застосовуються в енергетичному машинобудуванні для високонавантажених деталей: великогабаритних (довжиною до 1500 мм) лопаток тихохідних парових турбін на атомних електростанціях, для поковок бандажних кілець роторів турбогенераторів підвищеної потужності, для дисків великого діаметру і т.д.

Титанові сплави використовуються також при виготовленні зварних трубопроводів парових котлів, атомних і опріснювальних установок. Для високотемпературних процесів хімічної промисловості використовуються апарати, виготовлені з титанових сплавів BT5-1 і AT3. У конструкції танків титанові сплави застосовуються для виготовлення траків, ковзанок. Найбільш доцільно виготовляти з титану деталі ходової частини – балансири і осі. З титанових сплавів виготовляють окремі деталі, вузли авіаційних і ракетних двигунів. Особливо широке застосування знайшли вони при виготовленні компресорної частини газотурбінних двигунів. Із сплавів типу Ti- 17 6Al-4V, Ti-8Al-10V, Ti-8Al-1Mo-1V виробляють диски і лопатки компресорів низького і високого тиску, що працюють при температурах до 400 °С. Титан, незважаючи на високу вартість, доволі поширений в хімічній промисловості. Економічна доцільність підтверджується тим, що завдяки високій корозійній стійкості титана в агресивному середовищі, збільшується термін служби устаткування і міжремонтні періоди хімічних апаратів.

1.10 Хіміко - термічна обробка титанових сплавів

Титан і його сплави володіють низькою зносостійкістю, високою схильністю до налипання, великим коефіцієнтом тертя в парі практично з усіма матеріалами. Ці недоліки титанових сплавів обмежують їх застосування для виготовлення деталей , що працюють на тертя. Так, наприклад, якщо болт і гайку зробити з будь-якого титанового сплаву, то болтове з'єднання виявляється нероз'ємним. Під час спроби зняти гайку з болта відбувається їхнє руйнування. Тому в даний час болт роблять титановим, а гайку виготовляють з нержавіючої сталі.

Легуванням та термічною обробкою не вдається істотно підвищити антифрикційні властивості титанових сплавів, були зроблені спроби усунути цю ваду титанових сплавів хіміко-термічною обробкою. Найбільші успіхи були досягнуті під боруванням і навогледцюванням, і ці процеси, хоча і обмежено, але застосовуються в промисловому масштабі.

Для хіміко-термічної обробки титану і його сплавів неприйнятні ті середовища, які зазвичай використовують при обробці сталей, особливо газу, які містять вуглець та їх суміші, через значне навогледцювання металу до рівня достатнього для розвитку водневої крихкості. Так, зокрема азотування проводять не в аміаку, а в чистому азоті ретельно очищеному від кисню і вологи.

Для поверхневого зміцнення титану і його сплавів також застосовують оксидування. Окисні шари великої товщини, що утворюються в результаті окислення при температурах вище $850-900^{\circ}\text{C}$, негативно впливають на механічні і з судові властивості титану та його сплавів. Однак при невеликій товщині оксидованого шару який утворився при не занадто високій температурі окислення вдається підвищити зносостійкість деталей з титанових сплавів без істотного зниження механічних і службових властивостей титану і його сплавів.

- а) на повітрі при $700-800^{\circ}\text{C}$ з подальшим повільним охолодженням з піччю;
- б) на повітрі при 850°C з наступним охолодженням у воді для видалення шару окалини;
- в) в засипці графітом або піском при $700-850^{\circ}\text{C}$ з подальшим охолодженням разом із засипанням на повітрі.

При виборі режимів оксидування для того чи іншого конкретного застосування враховують, що з пониженням температури зменшується шкідливий вплив дифузійного шару на циклічну міцність сплаву, але в той же час зменшується товщина оксидованого шару.

Перед хіміко-термічною обробкою деталі ретельно очищають і знежирюють, для чого застосовують органічні розчинники, хімічну і електрохімічну очистку.

Оскільки товщина газонасичених шарів невелика і їх твердість різко знижується в міру віддалення від поверхні, додаткові операції на оксидованих деталях шляхом механічної обробки різанням або шліфуванням не допускаються,

можливо лише полірування пастами зі зніманням шару завтовшки не більше 5 мкм [1].

1.11 Підвищення експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів

Для того, щоб поверхневим шарам конструкційних матеріалів надати функціональних властивостей можна, використовуючи ефективні методи хіміко-термічної обробки, зокрема дифузійне насичення елементами втілення (азотом, киснем та вуглецем). Цілком очевидно, що дифузійне насичення матеріалів двома і більше компонентами суттєвіше змінює властивості поверхневих шарів, ніж однокомпонентне. Але для цього потрібні всебічні знання про кінетику формування дифузійної зони, її склад і розподіл елементів у ній, що вимагає як експериментальних, так і теоретичних досліджень закономірностей впливу температур-часових параметрів на розподіл елементів.

Тому тут цікавим є титан як перспективний конструкційний матеріал, що широко використовують в авіації, медицині тощо. У ньому добре розчиняються елементи втілення (кисень, азот, вуглець), які застосовують для формування функціональних поверхневих шарів шляхом твердорозчинного зміцнення [1].

1.12 Підвищення зносостійкості титанового сплаву ОТ4-1

При алюмосиліціюванні формується дифузійна зона складної будови, з декількох шарів різного відтінку, як монофазних, так і гетерофазних. Виявлено нерівномірний розподіл елементів. В усіх зонах присутній азот в кількості від 3,5 % до 13,5% мас. Наявність азоту в дифузійній зоні забезпечує аміак, який утворюється при дисоціації хлористого амонію, та азот повітря, що залишилося в контейнері. В той же час в покритті не визначено кисню та водню. Можна припустити, що ці елементи поглинаються надлишком кремнію та алюмінію, які

присутні в робочому просторі. Виділено три участки з вмістом азоту, що відповідає фазі TiN. Товщиною до 0,5-1 мкм. Ці шари відокремлюють зони з різним вмістом кремнію та алюмінію.

В поверхневій зоні хімічний склад відповідає фазі Ti_3Al , в якій розчинений азот. Вміст кремнію в цій зоні не перевищує 0,5 % мас.

Мікротвердість зони до 8 МПа, а товщина – до 30 мкм.

Дві наступні зони складаються з суміші твердого розчину кремнію, алюмінію та азоту в α -титані, силіциду титану Ti_5Si_3 , легованого алюмінієм та нітриду титану TiN. Кількість кожної фази змінюється в різних зонах шарів. Близня до поверхні зона, товщиною 40-45 мкм містить до 11,24 % за масою кремнію і складається майже з одного силіциду $(Ti,Al)_5Si_3$. Зона відділена від сусідніх тонкими шарами TiN. Мікротвердість падає від країв (поблизу фази TiN 11,5-12 ГПа) до центру -7,5-8 ГПа.

Третій шар має гетерофазну будову. В ньому можна виділити три зони. Перша, типова для перетектоїдних сплавів, її фазовий склад ідентифікували як $\alpha-Ti(Si,Al) + (Ti,Al)_3Si$. Тонким шаром TiN, товщиною 0,5 мкм, що знаходиться на глибині 150 мкм від поверхні відділяється зона, майже монофазна, за складом наближена до твердого розчину $\alpha-Ti(Si,Al,N)$. Товщина зони – до 20 мкм, мікротвердість змінюється від 8 ГПа біля нітриду TiN до 4,95 ГПа на границі з матрицею.

Покриття відділено від матриці тонким шаром $(Ti,Al)_5Si_3$, товщиною 0,5-0,75 мкм. За покриттям спостерігається перехідна зона гетерофазної будови $\alpha-Ti(Si) + Ti_3Si$. Доля Ti_3Si безперервно спадає за товщиною перехідної зони і на глибині приблизно 220 мкм від пверхні зникає зовсім. Загальна товщина покриття досягає 180 мкм. Покриття має достатньо велику мікротвердість. Присутність в складі кремнію та алюмінію повинна забезпечити підвищення робочих температур. Але проникнення кремнію крізь шар фази Ti_5Si_3 може свідчити про нестабільність покриття.

1.13 Аналіз літературних даних та постановка задачі

Серед перспективних конструкційних матеріалів, освоєних промисловістю в минулі роки, особливе місце займає титан і його сплави. Безперервне розширення області застосування цих матеріалів в різних галузях техніки пояснюється сприятливим поєднанням їх фізико-хімічних властивостей. Проте титанові сплави мають і недоліки, найбільш значні серед яких – висока ціна, низькі твердість поверхні і зносостійкість. Два останні фактори обмежують застосування титанових сплавів для роботи в умовах тертя і контактних навантаженнях. Тому для підвищення цих характеристик є **актуальним** розробка нових простих та екологічно чистих технологій нанесення захисних покриттів.

Тому метою даної роботи було показати можливість підвищення тріботехнічних характеристик та жаростійкості титанового сплаву ОТ4-1 за рахунок нанесення на його поверхню покриттів на основі алюмінію та кремнію.

Для досягнення поставленої мети були вирішені такі задачі:

1. Показана можливість отримання алюмосиліцидних покриттів на титановому сплаві ОТ4-1.
2. Визначено хімічний склад, будову та мікротвердість отриманих покриттів.
3. Досліджено зносостійкість отриманих покриттів в умовах сухого тертя ковзання та абразивного зношування.
4. Досліджено жаростійкість алюмосиліцидних покриттів до температури 900⁰С впродовж 25 годин.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Результати, отримані під час дослідження процесів, які відбуваються при насиченні сплаву ОТ4-1 кремнієм та алюмінієм, а також їх властивостей, забезпечується відповідністю об'єктів експериментального дослідження та застосуванням сучасних методів досліджень.

2.1 Основні властивості, застосування титанових сплавів та їх класифікація

Висока міцність, легкість, жароміцність та зносостійкість в інтервалі температур від криогенних ($-250\text{ }^{\circ}\text{C}$) до помірно-високих ($300\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$) і висока корозійна стійкість забезпечують титановим сплавам гарні перспективи використання в якості конструкційних матеріалів в багатьох областях, а саме в авіації та інших галузях машинобудування.

Сплав титану ОТ4-1 відноситься до одного з найбільш технологічних титанових сплавів. Титан ОТ4-1 є міцним та малолегованим. Він гарно деформується в гарячому і холодному станах і призначений в загальному для виготовлення листів, стрічок і смуг. З сплаву ОТ4-1 отримують плити, поковки, прутки, труби та профілі. Сплав титану ОТ4-1 гарно зварюється, міцність та пластичність зварного з'єднання майже однакові з основним металом. Сплав ОТ4-1 використовується для виготовлення деталей, що працюють до температури $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ не більше 2000 год і до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ - не більше 30 000 ч і виготовляються з застосуванням зварювання, штампування та згинання. У відпаленому стані сплав ОТ4-1 використовують для виготовлення деталей для обшивок крила, закрилків, внутрішнього набору крила. Повний відпал сплаву проводиться при $640\text{-}690\text{ }^{\circ}\text{C}$ (листові напівфабрикати і деталі з них) і при $740\text{-}790\text{ }^{\circ}\text{C}$ неповний відпал - при 520-

560 ° С. Недоліками цього сплаву є порівняно невисока міцність; велика схильність до водневої крихкості (вміст водню не повинен перевищувати 0,005%). Характеристики твердого сплаву ОТ4-1 наведені в табл. 2.1

Таблиця 2.1 Властивості титанового сплаву ОТ4-1 використаного для досліджень

Fe, %	C, %	Si, %	Mn, %	N, %	Ti, %	Al, %	Zr, %	O, %	H, %	σ_b , МПа [39]	δ , % [39]	Домішки
До 0,3	До 0,1	До 0,12	0,7-2	До 0,05	94.33-97.5	1,5-2,5	До 0,3	До 0,2	До 0,012	540-730	10-15	0.3

2.2 Вихідні матеріали для нанесення покриттів

В якості вихідних сполук, які використовувались для утворення активної газової фази в реакційному просторі, застосовували порошок кремнію (марка Кр1) крупністю $(160-200) \cdot 10^{-4}$ м, порошок Al_2O_3 (ГОСТ 8136-85) та активатор хлорид амонію NH_4Cl (ГОСТ 3773-72).

2.3 Мікроструктурний і дюрOMETричний аналізи

Мікроструктурний і дюрOMETричний методи дослідження широко застосовують при вивченні впливу різноманітних чинників на кінетику росту, фазовий склад і структуру, мікротвердість, вплив різноманітних технологічних факторів на стан поверхневого шару та інше.

Дослідження і реєстрацію мікроструктури зразків проводили на мікротвердомірі ПМТ-3 при збільшенні $\times 520$ із застосуванням цифрової камери “CASIO” з розширюваною спроможністю 2100000 PIX.

Технічні характеристики мікротвердоміру ПМТ-3:

- збільшення мікроскопу – 138 та 520;
- межі координатного переміщення предметного столику у двох взаємно перпендикулярних напрямках, мм – від 0 до 10;
- ціна поділки шкал барабанчиків мікрометричних гвинтів координатного переміщення, мм – 0,01.

При виготовленні мікрошліфів зразки затискали в спеціальні струбцини з прокладкою з міді, що обжимали оброблену поверхню так, що практично виключало сколювання поверхневих шарів при обробці останнього на алмазному колі і доведені на алмазних пастах. Правка шліфів проводилася алмазною пастою, зернистістю від $0,28 \times 10^{-4}$ до $0,05 \times 10^{-4}$ м на полірувальних колах.

Товщину оброблювальної зони визначали по зміні мікротвердості від поверхні всередину сплаву, що піддавався МАО. Травлення мікрошліфів здійснювалося розчином плавикової кислоти HF в гліцерині.

Для дюрOMETричних досліджень по визначенню мікротвердості та мікротвердості застосовували прилад ПМТ-3. Навантаження на індентор складало 0,1 Н. Середнє значення мікротвердості обчислювали по формулі (2.3) :

$$H_{\text{ср}} = 18,54 P/d^2, \quad (2.3)$$

де P - навантаження на індентор, кг;

d - середня довжина діагоналі відбитка, м.

Поверхневу твердість визначали на мікротвердомірі ПМТ-3 шляхом зміни навантаження на інденторі (0,05 Н; 0,1 Н; 0,15 Н; 0,2Н). Глибину вдавлювання h

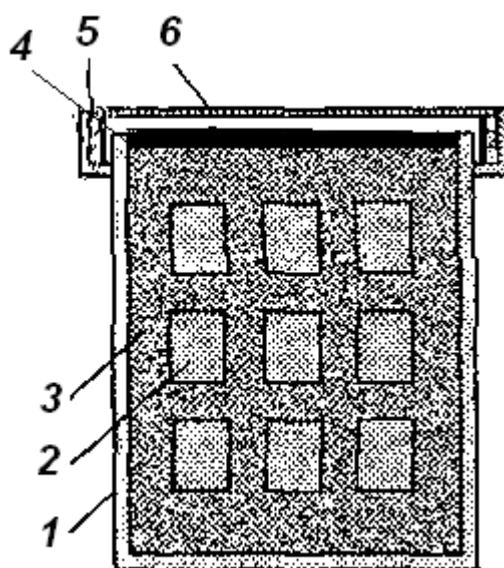
індентора визначали враховуючи геометрію вдавлюваної піраміди, як $h \approx \frac{d}{7}$, м.

2.4 Нанесення дифузійних покриттів порошковим методом

Для нанесення на поверхню титану покриттів на основі хрому порошковим

методом використовували контейнер з верхнім плавким затвором (рис. 2.1) [1].

Пакування контейнеру проводили в наступному порядку. На дно контейнеру засипають насичуючу суміш, товщина шару 20 ... 30 мм. Суміш злегка ущільнюють (трамбуванням або ударами дерев'яного молотка по стінкам тигля) і укладають на неї деталі таким чином, щоб відстань між ними і стінками тигля була не менше 15...20 мм. Деталі засипають сумішшю і знову ущільнюють. Товщина шару суміші над деталями повинна складати 15...20 мм. Потім викладають наступний ряд деталей і т.д. Товщина шару засипки над верхнім рядом деталей повинна бути 30...40 мм.



1 – сталевий контейнер; 2 – насичуюємі деталі; 3 – порошкова насичуюча суміш; 4 – азбестова прокладка 5 – нітросилікатне скло; 6 – сталева кришка

Рисунок 2.1 – Контейнер з верхнім плавким затвором при ХТО

Герметизацію контейнерів здійснювали з використанням плавкого затвору. На шар насичуючої суміші кладуть лист азбесту. Поверх в вигляді дрібних кусків завантажують силікат-глибу з таким розрахунком, щоб після їх розплавлення утворився суцільний шар розплаву.

Підготовлені таким чином контейнери завантажували у піч, нагріту до температури 1050 С і витримували до одержання необхідної товщини дифузійного

шару. Після закінчення часу витримки контейнери вивантажують з печі та охолоджують на повітрі. Плавкий затвор розбивають, контейнери розпаковують, оброблені деталі очищають від залишків суміші металевими щітками, промивають у гарячій і холодній воді та просушують.

Цей спосіб хіміко-термічної обробки дуже простий в реалізації, не вимагає спеціального обладнання та дає цілком прийнятні результати, але відрізняється низькою продуктивністю, великою трудомісткістю та складними санітарно-гігієнічними умовами праці, погано піддається механізації та автоматизації [3].

2.5 Мікрорентгеноспектральний аналіз

Для визначення хімічного складу покриттів у даній роботі був застосований мікрорентгеноспектральний аналіз, який проводили, використовуючи електронний растровий мікроскоп CamScan 4D (з мікроаналізатором - приставка EDX до мікроскопу CamScan 4D) фірми Oxford Instruments.

Дослідження проводили в режимі пружновідбитих електронів (фазового контрасту) при збільшенні 1000 та 3000 раз, прискорюваній напрузі 20 кВ, струм емісії складав 100 мА, струм накалу – 2,38 А.

В якості еталонів використовували технічно чистий кобальт.

Для обробки результатів вимірювання використовували програму Inca-200, помилка вимірювань складала $\pm 0,3\%$.

2.6 Дослідження зносостійкості в умовах тертя ковзання

Дослідження на зносостійкість проводилися на установці 2070СМТ-1 (рис.2.2). Машина призначена для випробування металів, сплавів та жорстких конструкційних пластмас з реєстрацією отриманих даних в ПК.



Рисунок 2.2 – Зображення установки 2070СМТ-1

Машина складається з випробувальної установки, пульта керування та системи збору даних для реєстрації в ПК. Принцип дії машини заключається в стиранні пари зразків, що притискуються один до одного із заданою силою. При випробуванні пари «диск – колодка» – диск обертається а колодка залишається нерухомою. Під час випробування реєструються частота обертання, момент тертя, сила притискування, величина зносу та число циклів наробітки. Можливий запис температури та випробування в різних середовищах.

Технічні характеристики:

- Частота обертання валу нижнього зразка (75...1500) обертів/хв.
- Діапазони вимірювання обертання валу нижнього зразка: А-(75...750) обертів/хв.; Б – (150...1500) обертів/хв.
- Діапазон вимірювання моменту тертя: І – (1...10) Нм ; ІІ - (2...20) Нм.
- Діапазони вимірювання навантаження на зразки: І – (200...2000) Н; ІІ – (500...5000) Н.

- Допустима приведена похибка вимірювача частоти обертання валу нижнього зразка $\pm 3\%$.
- Число розрядів лічильника числа обертів валу – 6.
- Номінальна ціна одиниці найменшого розряду лічильника сумарного числа обертів – 100 обертів.
- Максимальний допустимий момент тертя: для зразків диск-диск у діапазонах А і Б та зразків вал-втулка і диск-колодка у діапазоні А – 20 Нм;
- Для зразків вал-втулка и диск-колодка у діапазоні Б – 10 Нм.
- Межа допустимого значення середнього квадратичного відхилення випадкової складової приведеної похибки вимірювача моменту тертя в режимі статичного навантаження – 1%.
- Допустиме значення середнього квадратичного відхилення приведеної похибки вимірювача навантаження у режимі статичного навантаження – 1%.
- Коефіцієнт проковзування зразків з однаковими діаметрами (0 ± 2) , (10 ± 2) , (15 ± 2) , $(20\pm 2)\%$.
- Живлення від трьохфазної мережі змінного струму: напруга – 380/220В; частота – 50 Гц. Споживна потужність не більше – 4,5 кВт.

Дослідження на зносостійкість проводилися на установці 2070СМТ-1.

Машина призначена для випробування металів, сплавів та жорстких конструкційних пластмас з реєстрацією отриманих даних в ПК. Машина (рис.2.4) складається з випробувальної установки, пульта керування та системи збору даних для реєстрації в ПК. Принцип дії машини заключається в стиранні пари зразків, що притискуються один до одного із заданою силою. При випробуванні пари «диск – колодка» – диск обертається а колодка залишається нерухомою. Під час випробування реєструються частота обертання, момент тертя, сила притискування, величина зносу та число циклів наробітки. Можливий запис температури та випробування в різних середовищах.

Проводилося випробування парою «диск – колодка» . В дослідженні як матеріал контртіла була використана загартована та відпущена сталь У8 у вигляді

диску радіусом 50 мм та товщиною 10, поверхнева твердість складала 62 HRC.

Дослідження проводили при швидкостях обертання контртіла 2,5, 5 та 7,5 м/с. При навантаженні 1 та 2 кг. Час випробування 1 та 3 хвилини.

Для даних зразків коефіцієнт тертя трібопари розраховували по такій формулі

$$F=(M_{\text{тр}}-M_{\text{трм}})/d_0 \cdot P, \quad (2.3) :$$

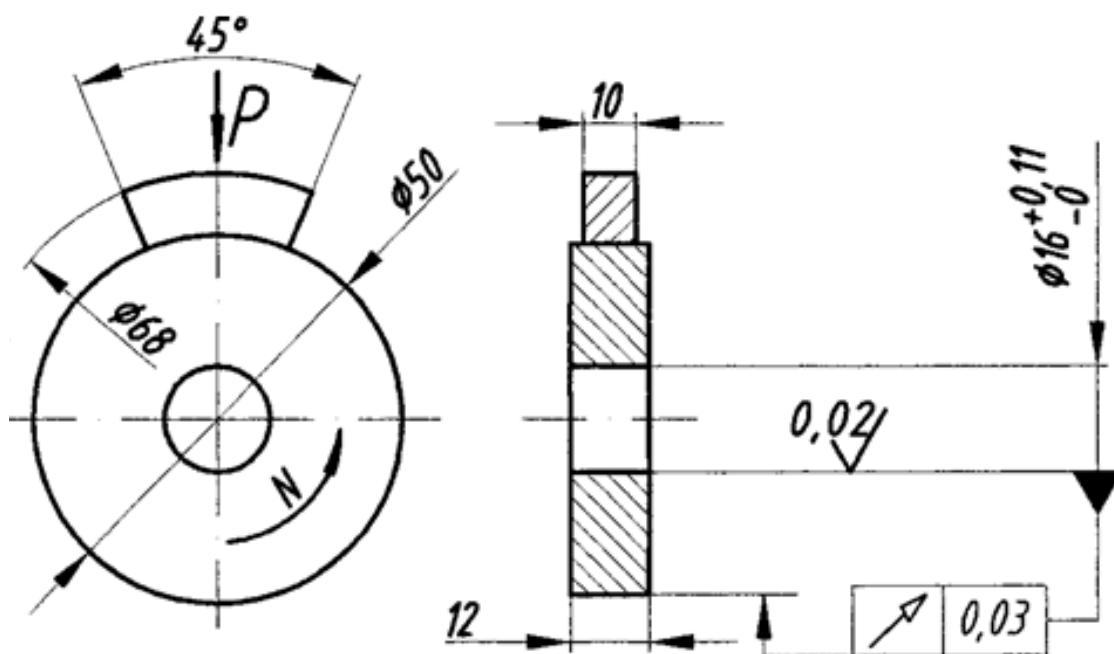


Рисунок 2.3—Схема пари тертя типу «диск-колодка»

де $M_{\text{тр}}$ – момент тертя;

$M_{\text{трм}}$ – власний момент тертя машини;

d_0 – зовнішній діаметр контртіла;

P – сила притискання зразка.

Зношування визначали по втраті ваги зразків контактів за одиницю поверхні зважуванням на аналітичних вагах ВЛР-200 і з точністю 1 мг.

Власний момент тертя установки $M_{\text{трм}}$ визначали шляхом холостого пуску (без притискання до контр тіла) на 10 хвилин (табл..2.6).

Таблиця 2.2 - Показники власного моменту тертя $M_{\text{трм}}$ машини

Швидкість, м/с	2,5	5	7,5
$M_{\text{трм}}$	0,1134	0,1150	0,1145

2.7 Дослідження стійкості в умовах абразивного зношування

Зносостійкість отриманих покриттів в умовах абразивного зносу досліджували ваговим методом за допомогою установки, яка складалась з електродвигуна, редуктора, станини з нерухомою шестернею, обертового диску, вал-шестерень, підшипників ковзання і ємності з абразивом. Диск, в радіально розташованих підшипниках ковзання якого вільно обертаються чотири вал-шестерні з закріпленими на них зразками, з'єднаний безпосередньо з вихідним валом редуктора. При вмиканні електродвигуна диск починає обертатись з вал-шестернями і зразками зі швидкістю 2 об/с. Вал-шестерні, знаходячись в щепленні з нерухомою шестернею, одночасно обертаються навколо своєї осі з тією ж швидкістю, що і диск.

2.8 Визначення жаростійкості титанового сплаву ОТ4-1 після алюмосиліціювання

Оцінку жаростійкості титанового сплаву ОТ4-1 після алюмосиліціювання проводили піддаючи зразки з вихідного сплаву та обробленого нагріванню о температур 700°C та 900°C . Масометричний показник швидкості K_m , $\text{г}/(\text{м}^2\text{-год})$ визначали гравіметричним методом. По 5 зразків вихідного та обробленого сплавів розміром $10 \times 5 \times 3$ мм нагрівали впродовж 2-25 годин. Збільшення маси зразків після відповідної ізотермічної витримки визначали за допомогою аналітичних терезів марки АДВ-200. Розходження результатів паралельних випробувань не перевищувало 8-10%. Отримані результати усереднювали.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

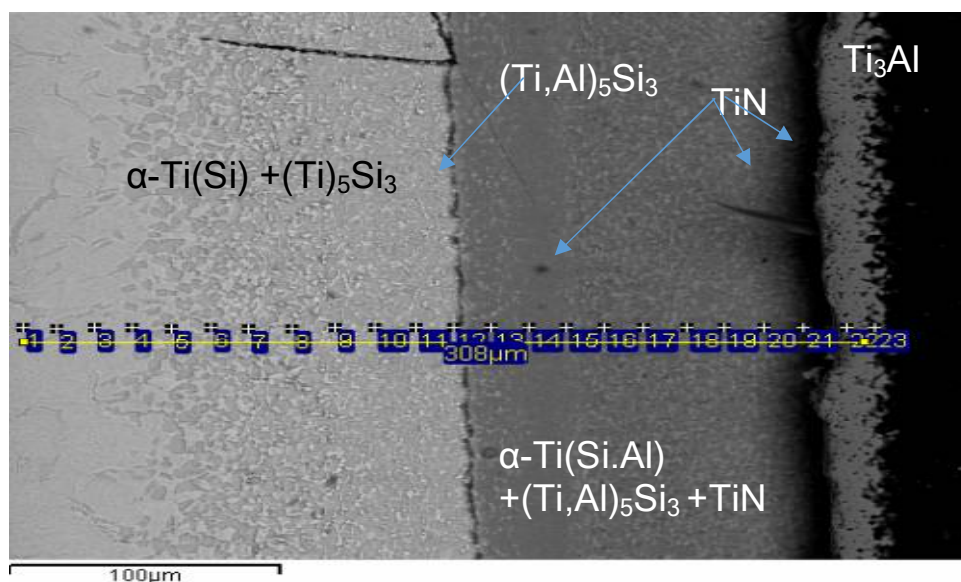
3.1 Алюмосиліціювання сплаву ОТ4-1 [5]

Алюмосиліціювання [5] проводили в шахтній печі типу СШОЛ 1.1.6/12 в контейнері з павким затвором. Зразки розміщували в реакційній суміші, яка складалася з 55% (20% Al + 80% Si) + 40% Al₂O₃ + 5% NH₄Cl за масою. Процес проводили при температурі 850⁰ С С впродовж 4 годин. Температура 850⁰С вибрана у відповідності до аналізу рівноважного складу реакційного середовища при силіціювання титану з додатковим алюмінієм та хромом.

Хлорид амонію NH₄Cl дисоціює в інтервалі температур (400-500)⁰ С з утворенням амонійної групи та атомарного хлору за реакцією $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$. Атомарний хлор, утворюючи хлориди кремнію, транспортує атоми Si до поверхні титанового сплаву, де в процесі обмінних реакцій утворюються активні атоми кремнію та хлориди титану [5].

Мікроструктурним аналізом виявлено дифузійну зону складної будови, в якій розрізняються декілька шарів різного відтінку, як монофазних, так і з декількох фаз (рис. 3.1) [5].

Мікрорентгеноспектральним аналізом виявлено досить нерівномірний розподіл елементів (рис 3.2). Як і при силіціюванні [5], в усіх зонах присутній азот в кількості від 3,5 % до майже 13,5% мас. Наявність азоту в дифузійній зоні забезпечує аміак, який утворюється при дисоціації хлористого амонію, та азот повітря, що залишилося в контейнері. В той же час в покритті не визначено кисню та водню. Можна припустити, що ці елементи поглинаються надлишком кремнію та алюмінію, які присутні в робочому просторі. Відомо, що саме ці елементи мають дуже велику спорідненність до кисню і утворюють оксиди при будь-якій температурі.



$T=850^{\circ}\text{C}$, $\tau=4$ години

Рисунок 3.1– Мікроструктура алюмосиліційованого покриття на сплаві ОТ4-1

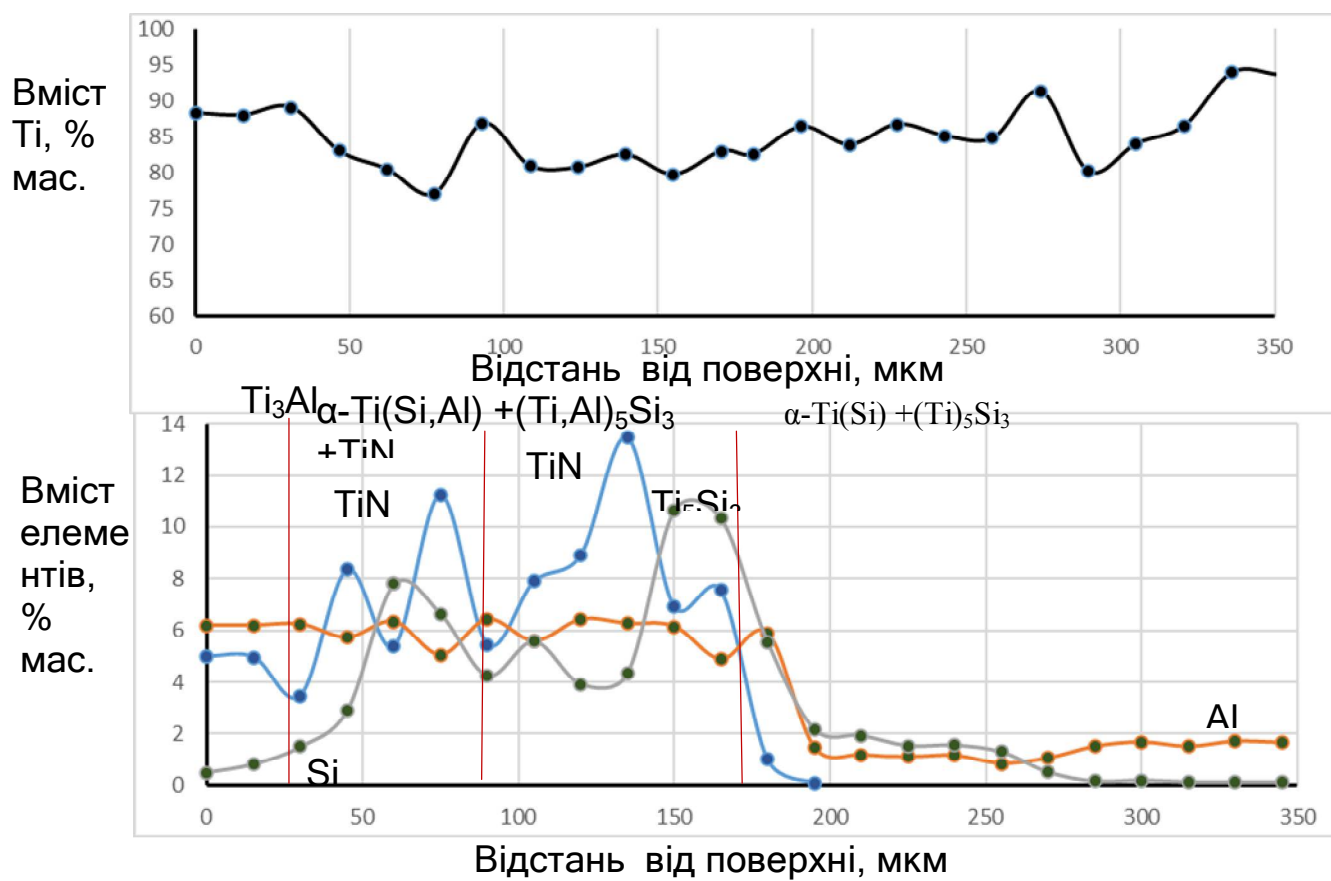


Рисунок 3.2 – Розподіл елементів в алюмосиліційованого покриття на сплаві ОТ4-1

Кремній використовують як каталізатор [5], поглинаючий водень та підвищуючий ступень дисоціації аміаку, при низькотемпературному азотуванні. Кремній утворює з воднем летючу сполуку SiH_4 , яка легко видаляється з робочого простору.

Виділено три участки з вмістом азоту, що відповідає фазі TiN . Саме в цих зонах спостерігаються й піки мікротвердості (рис.3.3). Товщина шарів TiN дуже мала, не перевищує 0,5-1 мкм. Але ці шари відокремлюють зони з різним вмістом кремнію та алюмінію.

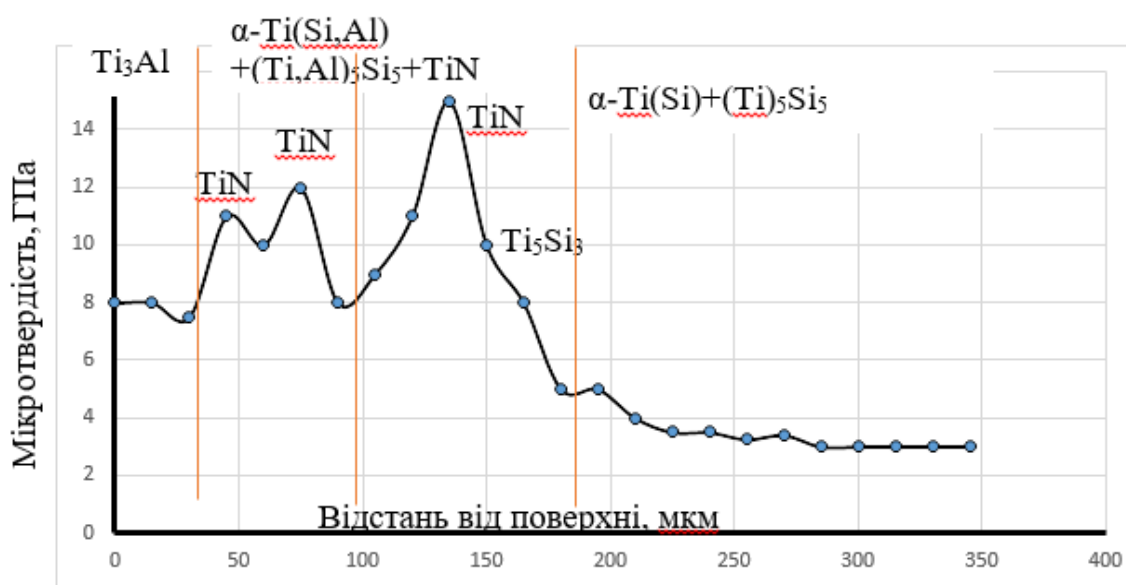


Рисунок 3.3 – Розподіл мікротвердості в алюмосиліційованого покриття на сплаві ОТ4-1

Так в поверхневій зоні хімічний склад відповідає фазі Ti_3Al , в якій розчинений азот. Вміст кремнію в цій зоні не перевищує 0,5 % мас. Мікротвердість зони не перевищує 8 МПа, а товщина – до 30 мкм.

Дві наступні зони у відповідності до діаграм стану, з суміші твердого розчину кремнію, алюмінію та азоту в α -титані, силіциду титану Ti_5Si_3 , легованого алюмінієм та нітриду титану TiN . Кількість кожної фази змінюється в різних зонах шарів. Так в ближній до поверхні зоні вміст кремнію досягає 11,24 % за масою і складається майже з одного силіциду $(\text{Ti},\text{Al})_5\text{Si}_3$. Зона відділена від сусідніх дуже тонкими шарами TiN . Товщина цієї зони 40-45 мкм, мікротвердість падає від країв (поблизу фази TiN 11,5-12 ГПа) до центру - 7,5-8 ГПа [5].

Третій шар має гетерофазну будову. Він складається з тих самих фаз, що і попередній. В ньому можна виділити три зони. Перша, типова для сплавів, в яких відбувається перетектоїдне перетворення. У відповідності до діаграми стану Ti-Si-Al та з урахуванням хімічного складу, її фазовий склад ідентифікували як α -Ti(Si,Al) + (Ti,Al)₃Si. Тонким шаром, товщиною 0,5 мкм, що знаходиться на глибині 150 мкм від поверхні та за хімічним складом відповідним нітриду титану TiN, відділяється зона, майже монофазна, за складом наближена до твердого розчину α -Ti(Si,Al,N). Товщина зони – до 20 мкм, мікротвердість не змінюється від 8 ГПа біля нітриду TiN до 4,95 ГПа на границі з матрицею.

Покриття відділено від матриці тонким шаром, товщиною 0,5-0,75 мкм, який за складом відповідає (Ti,Al)₅Si₃. За покриттям спостерігається перехідна зона, що має гетерофазну будову α -Ti(Si) + Ti₃Si. Доля Ti₃Si безперервно спадає за товщиною перехідної зони і на глибині приблизно 220 мкм від поверхні зникає зовсім.

Треба відзначити [5], що розподіл алюмінію по всій дифузійній зоні майже не змінюється і коливається в межах 4,9-6,5% мас. Але в перехідній зоні його вміст відповідає середньому в сплаві. Те ж відноситься й до азоту. Можна припустити, що бар'єром для їх подальшої дифузії вглиб став саме тонкий шар фази Ti₅Si₃. Тим не менш, для кремнію цей шар бар'єром не став. Можна припустити, що дифузія кремнію крізь покриття підтримує пересичення в силіциді, і надлишок кремнію відводиться в матрицю, утворюючи перехідну зону. Мікротвердість перехідної зони плавно спадає від 5 ГПа біля шару Ti₅Si₃ до 3-3,5 ГПа, що відповідає мікротвердості основи.

Загальна товщина покриття досягає 180 мкм. Покриття має достатньо велику мікротвердість. Присутність в складі кремнію та алюмінію повинна забезпечити підвищення робочих температур. Але проникнення кремнію крізь шар фази Ti₅Si₃ може свідчити про нестабільність покриття.

3.2 Зносостійкість сплаву ОТ4-1 після алюмосиліціювання

Для випробувань використовували зразки зі сплаву ОТ4-1, що піддавали алюмосиліціюванню при 850°C впродовж 4 годин. Результати випробувань представлені в табл.3.1 Також на машині реєструвався момент тертя трібопар за якими вираховували коефіцієнти тертя (табл. 3.2).

Таблиця 3.1 – Втрата маси зразків в залежності від умов випробування

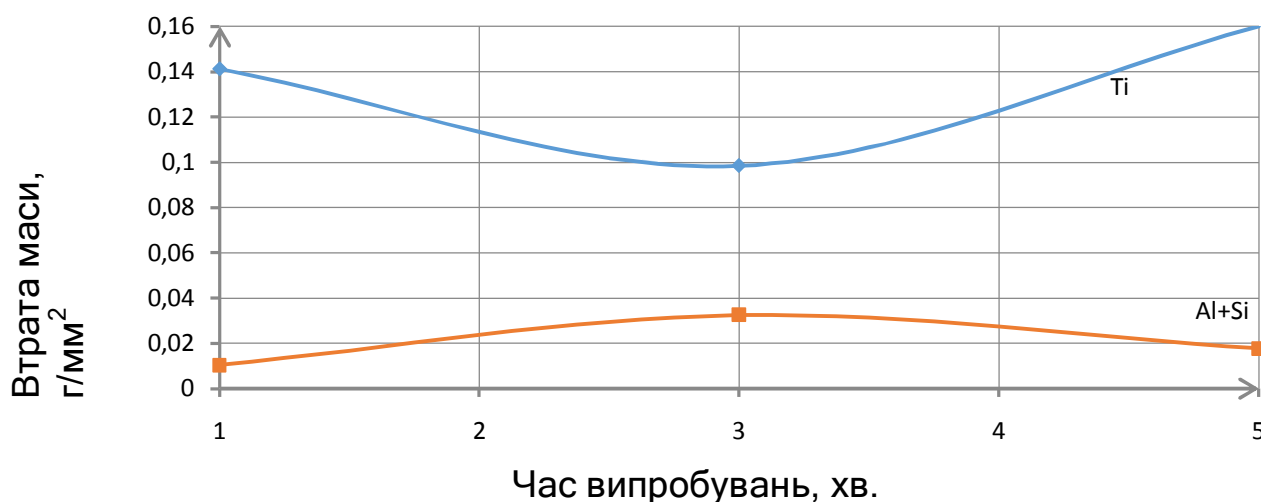
Час випробувань, хв.	Навантаження, Н	Швидкість, м/с	Втрата маси, г/мм ²		Коефіцієнт тертя	
			Алюмосиліціювання	Вихідний	Алюмосиліціювання	Вихідний
1 хв	10	2,5 м/хв	0	0,0003	-	-
		5 м/хв	0	0,0009	-	-
		7,5 м/хв	0	0,01	-	-
	20	2,5 м/хв	0,0011	0,009	-	-
		5 м/хв	0,0007	0,019	-	-
		7,5 м/хв	0,001	0,092	-	-
	30	2,5 м/хв	0,0076	0,0082	0,43553	0,4303
		5 м/хв	0,003	0,098	-	-
		7,5 м/хв	0,0104	0,1414	0,43916	0,4375
3 хв	10	2,5 м/хв	0,0002	0,0009	-	-
		5 м/хв	0,0071	0,009	-	-
		7,5 м/хв	0,0058	0,02	-	-
	20	2,5 м/хв	0,0016	0,009	-	-
		5 м/хв	0,021	0,005	-	-
		7,5 м/хв	0,0099	0,03	-	-
	30	2,5 м/хв	0,0326	0,0303	0,44301	0,44316
		5 м/хв	0,02	0,042	-	-
		7,5 м/хв	0,0066	0,0986	0,43764	0,44247
5 хв	10	2,5 м/хв	0,03	0,001	-	-
		5 м/хв	0,0019	0,0015	-	-
		7,5 м/хв	0,0045	0,0011	-	-
	20	2,5 м/хв	0,0031	0,0173	0,42676	0,45381
		5 м/хв	0,0052	0,007	0,42949	0,44097
		7,5 м/хв	0,0033	0,0155	0,42949	0,45831

	30	2,5 м/хв	0,0497	0,051	0,4041	0,45832
		5 м/хв	0,02	0,0401	0,42876	0,45831
		7,5 м/хв	0,0178	0,1602	0,42376	0,45832

Таблиця 3.2 – Показники власного моменту тертя **Мтрм** машини

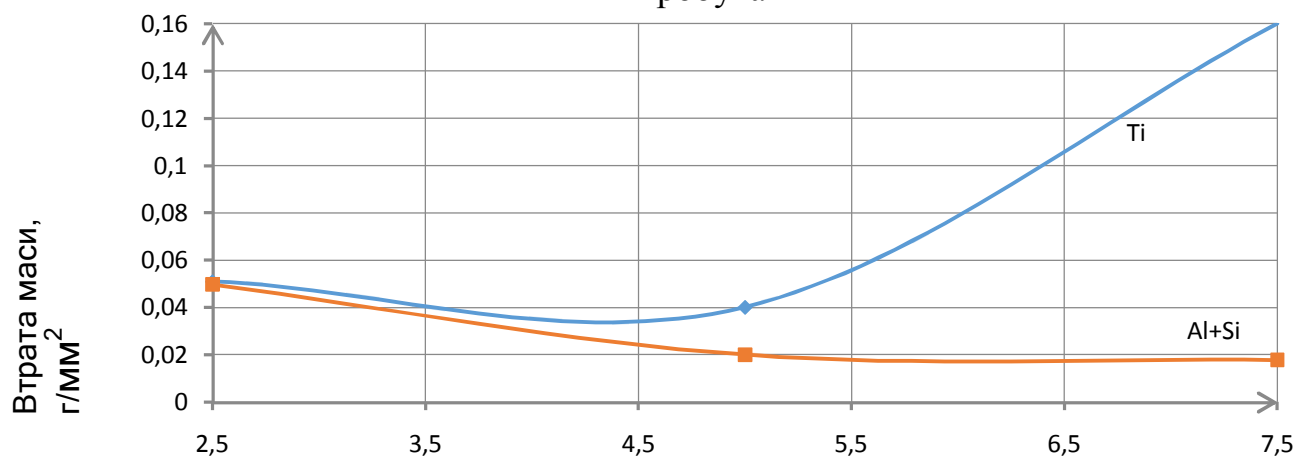
Швидкість, м/с	2,5	5	7,5
Мтрм	0,1134	0,1150	0,1145

Проведенні випробування показали зміну триботехнічних характеристик зразків після алюмосиліціювання в умовах тертя-ковзання, а саме зміну маси зразків та зміну коефіцієнтів тертя зі сплаву ОТ4-1 в залежності від навантаження, швидкості обертання валу та часу (рис.3.4, 3.5, 3.6).



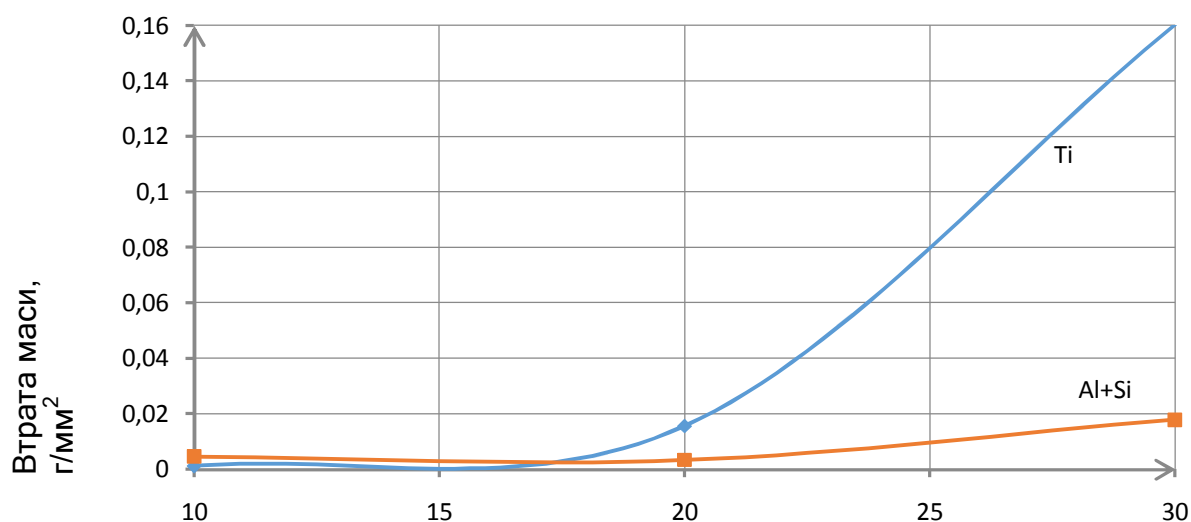
Швидкість обертання 7,5 м/хв, навантаження 30 Н

Рисунок 3.4 – Зміна втрати маси зразків після алюмосиліціювання від часу випробувань



Швидкість обертання, м/хв
Час випробувань 5 хвилин, навантаження 30 Н

Рисунок 3.5 – Зміна втрати маси зразків після алюмосиліціювання від швидкості обертання.



Навантаження, Н

Час випробувань 5 хвилин, швидкість обертання 7,5 м/хв

Рисунок 3.6 – Зміна втрати маси зразків після алюмосиліціювання від навантаження

При всіх режимах випробувань (табл.3.1, рис.3.4, 3.5, 3.6) зразки з нанесеними на поверхню алюмосиліцидними покриттями показали зносостійкість на (20-40)% вищу ніж вихідні зразки без покриттів. При цьому, показники були тим кращі, ніж більш жорсткими використовувалися умови випробувань.

З отриманих даних (табл.3.1) видно, при малому навантаженні 10 Н впродовж 1 хвилини зношування зразків з нанесеними покриттями не спостерігалось. Деяке збільшення втрати маси впродовж перших 3 хвилин випробувань зразків з покриттями можна віднести за рахунок припрацювання поверхонь, що труться. В той же час, вихідні зразки навпаки, зменшили втрату маси за цей же час. Це може

бути результатом швидкого розігрівання та окислення поверхні тертя. Утворений оксид титану TiO_2 , як відомо [20], може слугувати природним мастилом при терті.

Різде зношування вихідних зразків при найбільш жорстких режимах випробувань можна пояснити схоплюванням титанового сплаву з поверхнею контртіла.

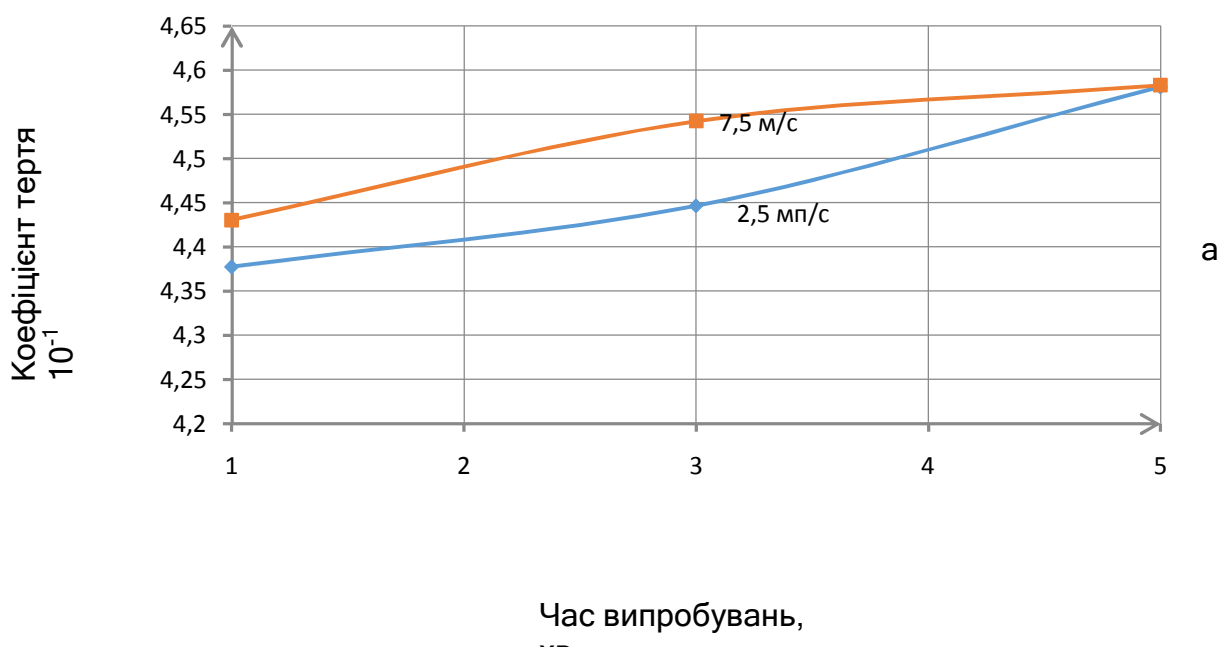
Збільшення навантаження та швидкості обертання контртіла мало впливає на зношування хромоалітованих зразків і значно погіршує стійкість вихідного сплаву ОТ4-1

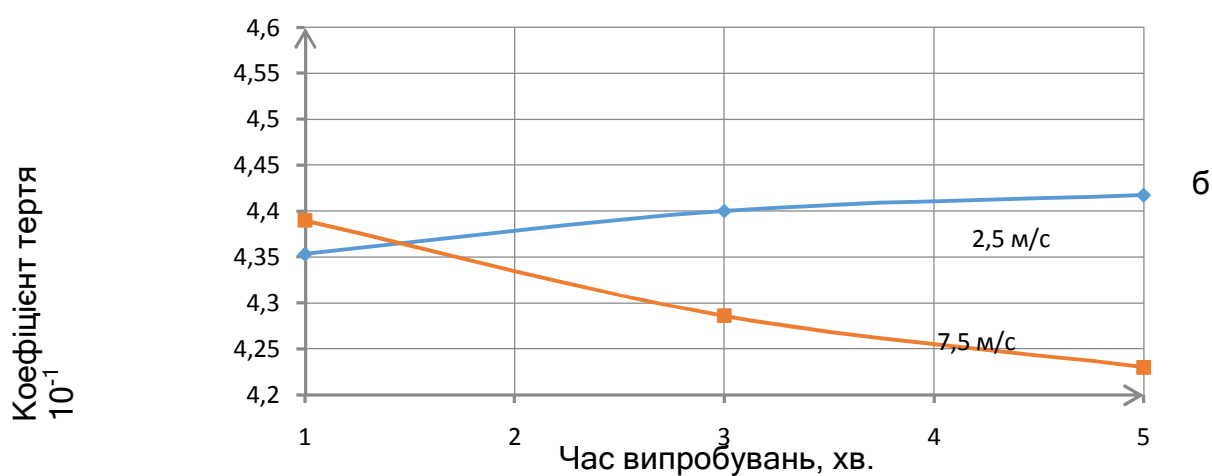
Коефіцієнти тертя залежать від того яка фаза на поверхні тертя працює з другою контактуючою поверхнею (рис 3.7).

При всіх режимах випробувань коефіцієнт тертя для пари алюмосиліцидне покриття-контртіло був менший, ніж для вихідного сплаву.

При максимальній швидкості 7,5 м/с F найменший, в порівнянні з попереднім значенням. Це пояснюється тим, що в процесі тертя при такій швидкості нітрид титану, який розташований на поверхні інтенсивно розігрівається і окислюється. Оксид титану TiO_2 при підвищених температурах стає достатньо пластичним щоб виступити в ролі сухого мастила та полегшити ковзання контактуючих поверхонь.

Таким чином, нанесення алюмосиліцидного покриття підвищує зносостійкість титанового сплаву ВТ6 в умовах сухого тертя ковзання. При цьому втрати маси в залежності від умов випробувань зменшуються на (20-40)%, а коефіцієнт тертя – на (5-10)%





а – вихідний сплав ОТ4-1;
 б – сплав ОТ4-1 з алюмосиліцидним покриттям

Рисунок 3.7– Зміна коефіцієнту тертя зразків після алюмосиліціювання від умов випробування.

3.3 Абразивна зносостійкість алюмосиліційованого сплаву ОТ4-1

Зносостійкість в умовах абразивного зношування було досліджено на зразках з вихідного сплаву ОТ4-1, та з алюмосиліційованих зразках, які мали більш високі показники мікротвердості дифузійного шару в порівнянні з вихідними.

Зносостійкість отриманих покриттів в умовах абразивного зносу досліджували за допомогою установки, яка складалась з електродвигуна, редуктора, станини з нерухомою шестернею, обертового диску, вал-шестерень, підшипників ковзання і ємності з абразивом. Диск, в радіально розташованих підшипниках ковзання якого

вільно обертаються чотири вал-шестерні з закріпленими на них зразками, з'єднаний безпосередньо з вихідним валом редуктора. При вмиканні електродвигуна диск починає обертатись з вал-шестернями і зразками зі швидкістю 2 об/с. Вал-шестерні, знаходячись в щепленні з нерухомою шестернею, одночасно обертаються навколо своєї осі з тією ж швидкістю, що і диск.

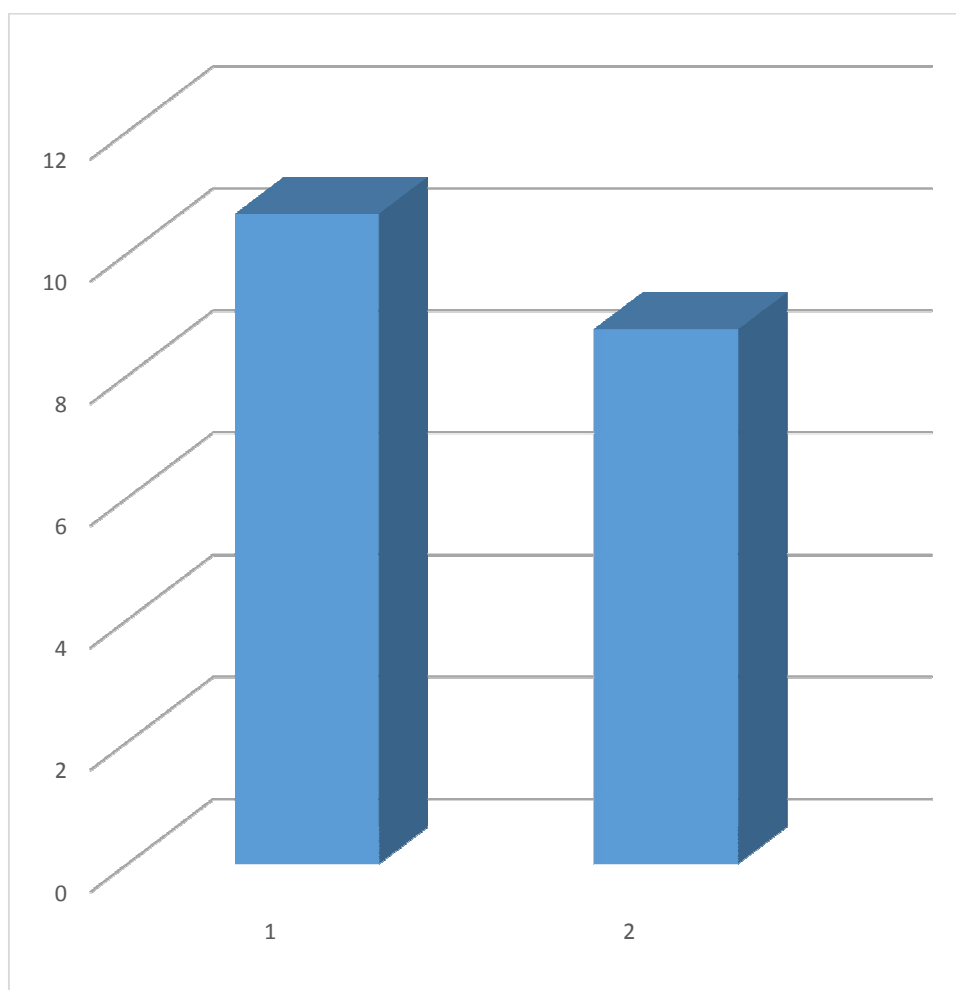
Аналіз результатів дослідження абразивної зносостійкості комплексних покриттів за участі хрому та алюмінію показав, що зносостійкість сплаву в результаті хромоалітування підвищилася в порівнянні з вихідним сплавом ОТ4-1 не більше чим на 20 % (табл. 3.3, рис. 3.8).

Таблиця 3.3 – Зміна втрати маси при абразивному зношуванні в залежності від часу випробувань

Спосіб обробки	Час випробувань, хв.					
	15	30	45	60	90	Середній
	Показник абразивної зносостійкості 10^{-8} кг/м ² с					
Вихідний	11,487	10,345	10,443	10,501	10,449	10,645
Після алюмосіліці- ювання	11,233	9,45	8,01	7,022	7,121	8,567

Показник абразивної зносостійкості

$\frac{\text{кг}}{\text{м}^2\text{с}}$



1 – у вихідному стані, 2 – після алюмосиліціювання

Рисунок. 3.8 – Гістограма показника зносостійкості сплаву ОТ4-1

Як видно з табл.3.3 найбільш інтенсивне зношування протікає в перші 15 хвилин, коли з поверхні зчищуються окисли та бруд. В подальшому показник абразивної зносостійкості вихідного зразка майже не змінюється. В той же час зразки з алюмосиліцидними покриттями після перших 15 хвилин починає падати і після 30 хвилин стабілізується.

Зносостійкість покриттів визначається їх мікротвердістю та структурними характеристиками. Саме такий розподіл показників зносостійкості відповідає розподілу мікротвердості та фазового складу алюмосиліцидних покриттів. Як показано на рис.3 (параграф 3.1), саме на глибині біля 20 мкм в покритті

мікротвердість піднімається з 8 ГПа до 12 ГПа. В прошарках з підвищеною мікротвердістю спостерігаються високотверді тонкі шари TiN. Така будова повинна сприяти стійкості в умовах абразивного зношування.

Явище зносу при взаємодії з абразивом відбувається лише в тонких поверхневих шарах шляхом видалення часток покриття. Слід зазначити, що в процесі випробування шорсткість поверхні обох зразків встановлюється в перші 15-30 хвилин на рівні $Ra=0,76-0,8$ мкм і далі не змінюється.

3.4 Жаростійкість

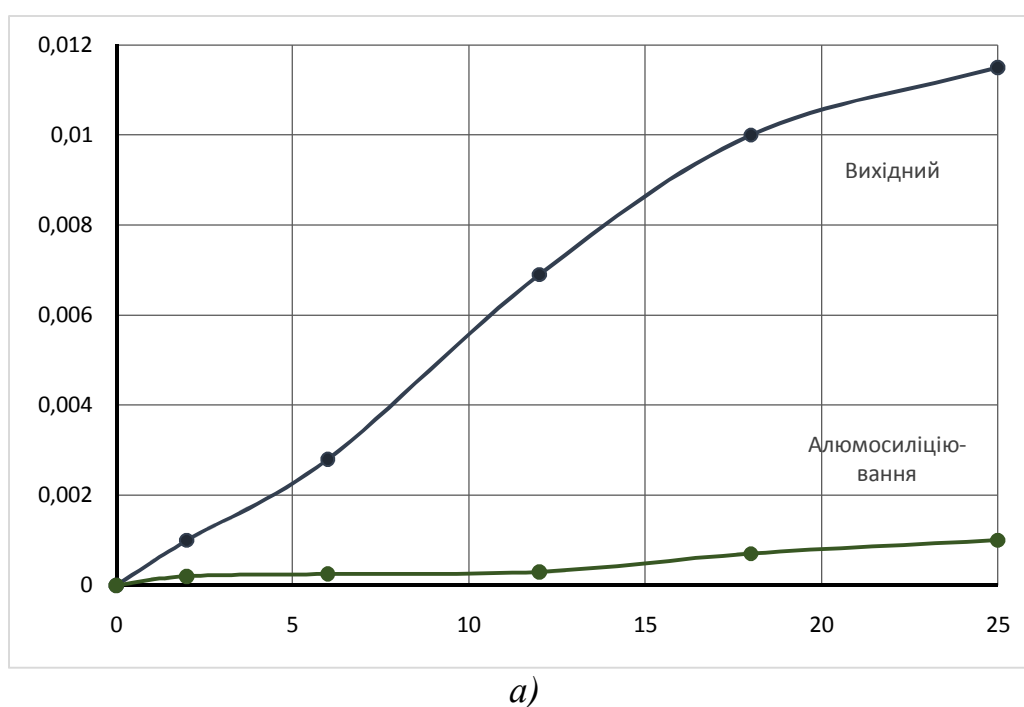
У промисловості для високотемпературного застосування найбільш широкого поширення набули покриття алюмінідного класу [3], підвищення властивостей яких досягається введенням легуючих елементів, в тому числі і кремнію. В умовах стаціонарного нагріву алюмосиліцидні покриття показали досить високу жаростійкість, однак для деталей, що працюють при нестационарному тепловому і механічному навантаженні застосування таких покриттів виявилось не таким успішним. Зараз накопичено певний досвід використання шлікерних алюмосиліцидних покриттів в газотурбобудуванні. При задовільній жаростійкості такі покриття незалежно від складу виявляються малопластичними і легко руйнуються при знакозмінному навантаженні. [3]

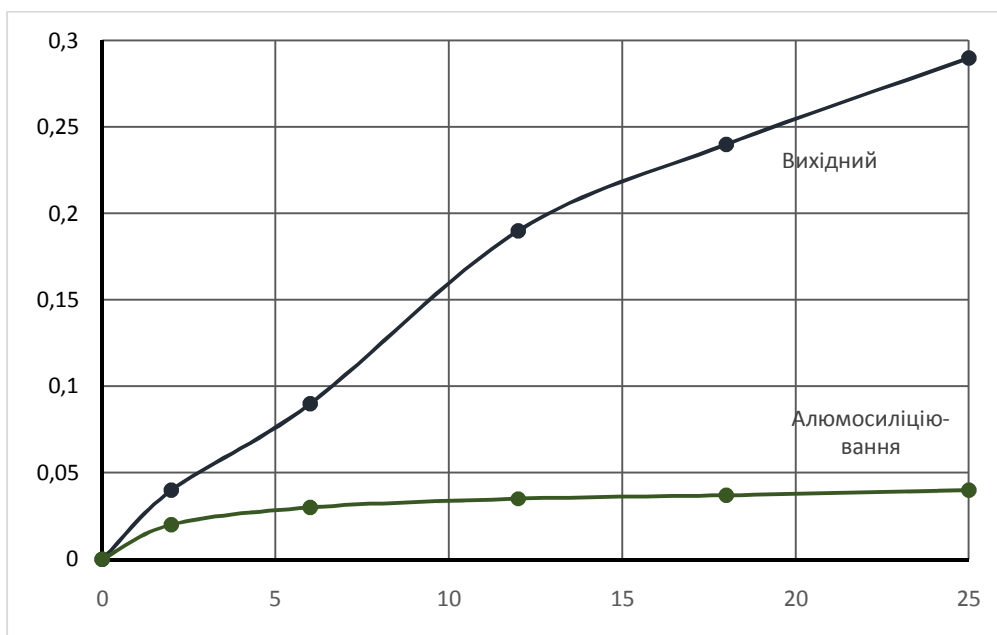
Виникнення характерних дефектів [3], що знижують захисні властивості покриттів, пов'язано, головним чином, з недосконалістю їх складу. Так, при високому вмісті алюмінію (більше 35 мас.%) і малому вмісті кремнію (не більше 1 мас.%) інтенсивне дифузійна взаємодія сплаву та покриття призводить до утворення малопластичного крупнозернистого прошарку β -фази по межі між зовнішньою і дифузійною зонами. Це полегшує викришування покриття під дією швидкісного потоку і прискорює корозійне роз'їдання поверхні. Підвищений вміст кремнію (до 10 мас.%) в алюмосиліцидних покриттях істотно окричують захисний шар навіть при вмісті алюмінію (16-20 мас.%). Це виражається в утворенні термовтомних тріщин, що полегшують ерозійне вищерблення такого шару. Крім того, підвищений вміст кремнію призводить до інтенсивного "розсмоктуванню" покриттів, особливо в

умовах локальних перегрівів. Можна з упевненістю сказати, що виникнення характерних дефектів, що знижують службові властивості досліджених покриттів алюмосиліційного класу пов'язано, головним чином, з недосконалістю їх складу [3].

Оцінку жаростійкості титанового сплаву ОТ4-1 після алюмосиліціювання проводили піддаючи зразки з вихідного сплаву та обробленого нагріванню о температур 700°C та 900°C . Масометричний показник швидкості K_m , $\text{г}/(\text{м}^2\text{-год})$ визначали гравіметричним методом. По 5 зразків вихідного та обробленого сплавів розміром $10 \times 5 \times 3$ мм нагрівали впродовж 2-25 годин. Збільшення маси зразків після відповідної ізотермічної витримки визначали за допомогою аналітичних терезів марки АДВ-200. Розходження результатів паралельних випробувань не перевищувало 8-10%. Отримані результати усереднювали.

Результати зміни маси зразків впродовж певного часу окислення наведені на (рис. 3.9 (а),(б)).





б)

а – 700 °С ; б – 900 °С

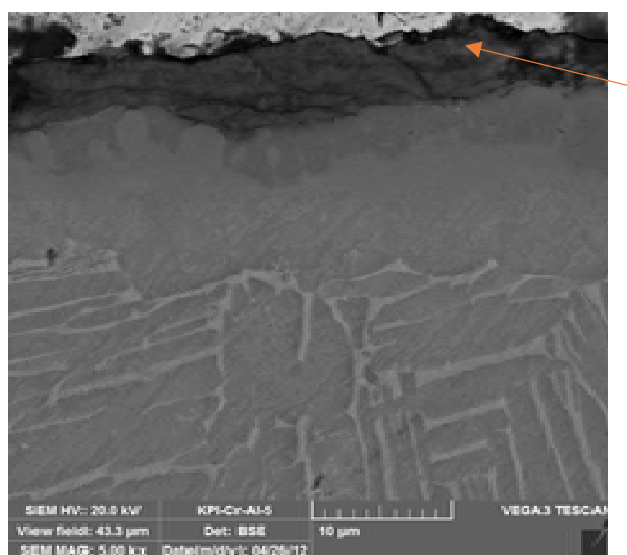
Рисунок 3.9 – Залежність зміни маси від часу витримки вихідного сплаву ОТ4-1 та сплаву ОТ4-1 з алюмосиліцидним покриттям при окисленні.

Аналіз отриманих результатів показав степеневу залежність зміни маси зразків від часу випробувань.

Як витікає з приведених даних нанесення алюмосиліцидних покриттів збільшує жаростійкість дослідженого титанового сплаву ОТ4-1 при температурі випробувань 700°С впродовж 25 годин у 11,5 разів, а при 900°С - в 7,25 разів. Найбільша швидкість окислення відповідає першим 2 годинам, що скоріш за все пов'язано з окисленням деякого бруду, який можливо був на поверхні та формуванні на поверхні окисних плівок титану, алюмінію та кремнію.

Зростання швидкості окислення сплаву ОТ4-1 в часі зумовлено утворенням на його поверхні крихкого шару брукиту TiO_2 , який при 650°С перетворюється в рутил, а при 800°С знов в брукит, Щільність обох модифікацій різниться майже на 11 %, що призводить до утворення мікротріщин та легкого руйнування в інтервалі температур 400-800 °С [4] Це полегшує доступ кисню в матрицю сплаву.

Макро- та мікроаналіз поверхні окислених зразків сплаву ОТ4-1 з отриманими покриттями (рис.3.10) показав, що шар оксидів на їх поверхні при всіх температурах випробувань та ізотермічних витримках не має тріщин та сколів, добре зчеплений з основою, що характерно для оксидів алюмінію та кремнію. Колір зразків майже не змінився. Як відомо, і Al_2O_3 , і SiO_2 не мають кольору та не змінюють кольору зразка.



Шар оксидів на основі кремнію та алюмінію

Рисунок 3.10 – Мікроструктура окисленого шару сплаву ОТ4-1 підданого алюмосиліціюванню при 900°C впродовж 20 годиню

Колір окисленого шару на зразках без покриттів червонуватого з жовтизною кольору, що відповідає саме брукиту [4].

Таким чином, можна відзначити значне підвищення жаростійкості сплаву ОТ4-1 після алюмосиліціювання – в 11,5 разів при 700°C та в 7,25 разів при 900°C . Це дозволяє вважати такі покриття перспективними для виробів працюючих в умовах високих температури.

ВИСОВКИ

1. Показана можливість насичення на поверхню титанового сплаву ОТ4-1 силіцієм, хромом та алюмінієм з використанням азото- та хлоромісткого каталізатора.
2. Процес алюмосиліціювання проводили при температурі 850°C впродовж 4 годин в суміші складу 55% (20% Al + 80% Si) + 40% Al₂O₃ + 5% NH₄Cl за масою.
3. Встановлено, що при алюмосиліціювання утворюється дифузійна зона складної будови, в якій розрізняються декілька шарів різного відтінку, як монофазних, так і з декількох фаз. Виділено три участки з вмістом азоту, що відповідає фазі TiN. Саме в цих зонах спостерігаються й піки мікротвердості. Інші зони складаються з суміші фаз α -Ti(Si,Al) + (Ti,Al)₃Si₃ + TiN, в різних кількостях, при цьому в усіх зонах присутній азот в кількості від 3,5 % до майже 13,5% мас. Мікротвердість всіх зон змінюється немонотонно і коливається в межах від 7 до 12 ГПа. За покриттям спостерігається перехідна зона, що має гетерофазну будову α -Ti(Si) + Ti₃Si. Доля Ti₃Si безперервно спадає за товщиною перехідної зони і на глибині приблизно 220 мкм від пверхні зникає зовсім.
4. Дослідження зносостійкості сплаву ОТ4-1 після алюмосиліціювання в умовах тертя-ковзання показали зміну триботехнічних характеристик зразків після алюмосиліціювання, а саме зміну маси зразків та зміну коефіцієнтів тертя зі сплаву ОТ4-1 в залежності від навантаження, швидкості обертання валу та часу. При всіх режимах випробувань титановий сплав ОТ4-1 з нанесеними на поверхню алюмосиліцидними покриттями показав зносостійкість на (20-40)% вищу ніж вихідний без покриттів. При цьому, показники були тим кращі, ніж більш жорсткими використовувалися умови випробувань. При всіх режимах

випробувань коефіцієнт тертя для пари алюмосиліцидне покриття-контртіло був менший, ніж для вихідного сплаву на (5-10)%.

5. Дослідження абразивної зносостійкості комплексних покриттів за участі кремнію та алюмінію показав, що зносостійкість сплаву в результаті алюмосиліціювання підвищилася в порівнянні з вихідним сплавом ОТ4-1 не більше чим на 20 %. Найбільш інтенсивне зношування протікає в перші 15 хвилин, коли з поверхні зчищуються окисли та бруд. В подальшому показник абразивної зносостійкості вихідного зразка майже не змінюється. В той же час зразки з алюмосиліцидними покриттями після перших 15 хвилин починає падати і після 30 хвилин стабілізується внаслідок досягання найбільш твердих шарів покриття.
6. Нанесення алюмосиліцидних покриттів збільшує жаростійкість дослідженого титанового сплаву ОТ4-1 при температурі випробувань 700°C впродовж 25 годин у 11,5 разів, а при 900°C - в 7,25 разів. Найбільша швидкість окислення відповідає першим 2 годинам, що скоріш за все пов'язано з окисленням деякого бруду, який можливо був на поверхні та формуванні на поверхні окисних плівок титану, алюмінію та кремнію. Шар оксидів на їх поверхні при всіх температурах випробувань та ізотермічних витримках не має тріщин та сколів, добре зчеплений з основою, що характерно для оксидів алюмінію та кремнію.
7. Результати дослідження дозволяють рекомендувати покриття, отримані при алюмосиліціюванні титанового сплаву ОТ4-1 для роботи в умовах різних видів зношування та при підвищених температурах в авіаційній, суднобудівній, хімічній, фармацевтичній та інших галузях виробництва.

CONCLUSIONS

1. The possibility of saturation on the surface of titanium alloy OT4-1 with silicon, chromium and aluminum using nitrogen and chlorine-containing catalyst is shown.

2. It is established that during aluminosilication a diffusion zone of complex structure is formed, in which several layers of different shades differ, both single-phase and from several phases. Three sites with nitrogen content corresponding to the TiN phase were identified. It is in these areas that peaks of microhardness are observed. Other zones consist of a mixture of α -Ti (Si, Al) + (Ti, Al) 5Si_3 + TiN phases, in various amounts, with nitrogen present in all zones in an amount of from 3.5% to almost 13.5% of the mass. The microhardness of all zones varies nonmonotonically and ranges from 7 to 12 GPa. The transition zone with a heterophase structure α -Ti (Si) + Ti 3Si is observed behind the coating. The share of Ti 3Si continuously decreases in the thickness of the transition zone and at a depth of approximately 220 μm from the surface disappears completely.

3. Studies of the wear resistance of the alloy OT4-1 after aluminosilication under friction-sliding conditions showed an increase in wear resistance by (20-40)% compared to the original. In this case, the performance was better than the more stringent test conditions used. In all test modes, the coefficient of friction for the pair of aluminosilicide coating-counterbody was lower than for the original alloy by (5-10)%.

4. The study of abrasive wear resistance of complex coatings with the participation of silicon and aluminum showed that the wear resistance of the alloy as a result of aluminosilication increased compared to the original alloy OT4-1 by no more than 20%. The most intense wear occurs in the first 15 minutes. Subsequently, the abrasion resistance of the sample with aluminosilicide coatings after the first 15 minutes begins to fall and

after 30 minutes stabilizes due to the achievement of the hardest layers of the coating.

5. Application of aluminosilicide coatings increases the heat resistance of the investigated titanium alloy OT4-1 at a test temperature of 700oC for 25 hours 11.5 times, and at 9000C - 7.25 times. The layer of oxides on their surface at all test temperatures and isothermal endurance has no cracks and chips, well adhered to the base, which is characteristic of oxides of aluminum and silicon.

6. The results of the study allow to recommend coatings obtained by aluminosilicating titanium alloy OT4-1 for operation in different types of wear and at elevated temperatures in aviation, shipbuilding, chemical, pharmaceutical and other industries.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. <http://tochmeh.ru/info/obrtit.php>
2. Богодухов С.И.1, Килов А.С.1, Шеин Е.А.1, Ясаков А.С.1, Хайбуллин Р.Р.2

1

Оренбургский государственный университет 2Оренбургский государственный аграрный университет

- 3.ГУЗАНОВ Б. Н. МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ ДЕТАЛЕЙ МАШИН И ИНСТРУМЕНТА ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ ТЕПЛОВОМ И МЕХАНИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИХ. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. Свердловск — 1988
- 4.Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов / Самсонов Г.В., Борисава А.Л., Жидкова Т.Г. и др/ - М. «Металлургия» -1978, - 472 с.
5. Є.О.Карпукін Силіціювання титанового сплаву ОТ-1, з додатковим легуванням поверхні хромом та алюмінієм Магістерська дисертація на здобуття ступеня магістра ; К.-2020-115 с.
6. Защитные покрытия. Труды 8-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Тула 31 мая—2 июня 1977 г. - Л.: Наука, 1979 г. - 272 с.
- 7.<http://ttvsif.at.ua/page56.html>
8. Г.В.Самсонов, И.М.Винницкий «Тугоплавкие соединения» М., «Металлургия», 1976, 560 с.
6. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе

железа. Банных О. А., Будберг П.Б., Алисова С. П. и др. Металлургия, 1986 г.

7. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. под ред. Шухадина

С.В. Наука, 1979 г.

8. Диаграммы состояния двойных металлических систем ред. Лякишева Н.П.Машиностроение, 1996-2000 г.

9. Защитные покрытия. Труды 8-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Тула 31 мая—2 июня 1977 г. - Л.: Наука, 1979 г. - 272 с.

10. Минкевич А.Н. Химико - термическая обработка металлов и сплавов. -М.: Машиностроение, 1965. -491 с.

11. Васильев М.А. Механохимические процессы на поверхности сплава ВТ6/ М.А. Васильев, В.А. Тиньков, С.М. Волошко, В.С. Филатова, Л.Ф. Яценко// Металлофизика и новейшие технологии. –34, № 5 – 2012, с. 687–695;

12. Механохимическое окисление поверхности металлических сплавов под действием интенсивной пластической деформации / М. А. Васильев, С. М. Волошко, Л. Ф. Яценко. // Успехи физики металлов. – 15, № 2 – 2014 , с.79-100

13. Никольский Б. П. Справочник химика, том 1. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника. Москва; "Химия". 1072 с. 1966.

14. Исследование радиуса округления режущих кромок при нанесении крытий.

// Высокие технологии в современной науке и технике. – 2013. – С.

15. T. Bell, Surface Engineering: Past, Present, and Future. Surf. Eng., Vol 6 (No. I),

1990, p 31-40

16. ГОСТ 12.1.030-81. Електробезпека. Загальні вимоги безпеки.

17. Синярев Г.В., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г. и др.Применение ЭВМ для термодинамических процессов в металлургии.- М.:Наука, -1982.- 263 с.

18. Хижняк В.Г. Термодинамічні умови одержання двокомпонентних карбідних

покривтів в газовій фазі за участю хлору при зниженому тиску//

Металознавство та обробка металів. 1997, №2. – с.38-40

19. ОНТП 24-86. Определение категорий помещений и зданий по взрывопожарной и пожарной опасности.

20. https://studopedia.su/18_4080_formula-vulfa-bregga.html

21. Триандафилиди И. И., О природе упрочнения твердых сплавов после окислительной и вибрационной обработок // Физико - химическая механика материалов 1975 -№1 С.67-70.

22. Ямамура К. Диффузия бора в твердый сплав // Фунтай оби фуммацу якин. - 1969. - Т. 16, №5.-С. 230-234.

23. P.J. Kelly, R.D. Amell, and W. Ahmed, Some Recent Applications of Materials Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering, Surf. Eng., Vol 9 (No. 4), 1993, p 287-291

24. I. Pentunen, J. M. Molarius, A. S. Korhonen, and R. Lappalainen. Structure and Composition of ZrN and (Ti, Al)N Coatings, J. Vac. Sci. Technol., Vol A6,2158-

2161

25. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений. Справочник. –Челябинск: Металлургия 1979. – 368 с.

26. Тот.Л. Карбиды и нитриды переходных металлов.- М.: Мир,-1974, - 294 с.

27. Гурык С.В, Погрелюк И.Н, Федырко В.Н Механизм карбооксидирования титана путем термодиффузионного насыщения// М.: Металловедение и термическая обработка металлов – 2006 - №4 – 46-54 с.

28. Панов, В. С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них / В.С. Панов, А.М. Чувилин, В.А. Фальковский. – М.: «МИСИС», 464 с.

29. Защитные покрытия – труды 8-го всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Академия наук СССР ордена трудового красного знамени.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

30. Минкевич А.Н. Химико - термическая обработка металлов и сплавов. -М.: Машиностроение, 1965. -491 с.

31. Хижняк В.Г. Термодинамічні умови одержання двокомпонентних

карбідних

покриттів в газовій фазі за участю хлору при зниженому тиску//

Металознавство та обробка металів. 1997, №2. – с.38-40

32. Гурык С.В, Погрелюк И.Н, Федырко В.Н Механизм карбооксидирования титана путем термодиффузионного насыщения// М.: Металловедение и термическая обработка металлов – 2006 - №4 – 46-54 с.

33. Г.В.Самсонов, И.М.Винницкий «Тугоплавкие соединения» М., «Металлургия», 1976, 560 с.

34. Loffler F., Kramer G. Arc deposition of Ti-C and Ti-C-N using acetylene as a reactive gas// Vacuum, 1992, №43, p. 645-648/

35. Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings//

Thin

solids Films. -1995, 268, -p.64-71.

36. Тот.Л. Карбиды и нитриды переходных металлов.- М.: Мир,-1974, - 294 с.

37. Верещака А.С., Третьяков И.П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями – М., Машиностроение, 1986, - 192с.

38. Deepak G. Bhat, Paul F.Woerner Coatings for cutting tools//Journal of Metals.- 1986, v.38, p.68-69.

39. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник. Г.В., Васильев Л.А., Ворошнин Л.Г. и др. М.: Металлургия, 1981. 424 с.

40. Хімізм та термодинаміка процесу сіліціювання титану. Студ.Р.В.Романішин,доц. М.М. Бобіна, ас. О.М.Соловар, студ. Е.Вебер

41. Низкотемпературный синтез наночастиц оксидов металлов при испарительном охлаждении фемтолитровых капель водных растворов © О.Г. Пенязьков, В.И. Саверченко, С.П. Фисенко, Ю.А. Ходыко Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия

42. R.L. Boxman, P.J. Martin, D. Sanders. Handbook of Vacuum Arc Science and Technology. NewYork, Noyes, 1996.

43. P. Hedenqvist, M. Olsson, P. Wallén, et al. How TiN coatings improve the

performance of high speed steel cutting tools // Surface and Coatings Technolog. 1990, v.41, p. 243-256.

44. O.A. Johansen, J.H. Dontje, R.L.D. Zenner. Reactive arc vapor ion deposition of TiN, ZrN and HfN // Thin Solid Films. 1987, v. 153, p. 75-82.

45. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, В.М. Шулаев, С.Н. Григорьев. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков: ННЦХФТИ, 2005, 236 с. 180

46. P.J. Martin, A. Bendavid, J.M. Cairney, M. Hoffman. Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, TiAl-V-Si-N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition // Surf. And Coat. Technol. 2005, v. 200, p.2228-2235.

47. A. Flink, T. Larsson, J. Sjolen, et al. Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti,Si)N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability // Surf. And Coat. Technol. 2005, v. 200, p.1535-1542.

48. A. Horling, L. Hultman, M. Oden, et al. Mechanical properties and machining performance of Ti_{1-x}Al_xN-coated cutting tools // Surf. And Coat. Technol. 2005, v. 191, p. 384– 392.

49. M. Jilek, T. Cselle, P. Holubar, et al. Development of novel coating technology by vacuum arc with rotating cathodes for industrial production of nc-(Al_{1-x}Ti_x)N/a-Si₃N₄ superhard nanocomposite coatings for dry, hard machining // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2004, v.24, №4, p.493-510.

50. C.S. Jang, J.H. Jeon, P.K. Song, M.C. Kang, et al. Synthesis and mechanical properties of TiAlC_xN_{1-x} coatings deposited by arc ion plating // Surf. And Coat. Technol. 2005, v. 200, p. 1501-1506.

51. В.В.Кунченко, Ю.В. Кунченко, Г.Н. Картмазов, И.М. Неклюдов и др. Наноструктурные сверхтвердые nc-TiN/a-Si₃N₄-покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения // ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2006, №4, с.185-190.

52. S. Veprek, M. Veprek-Heijman, P.Karvankova, J. Prochazka. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // Thin Solid Films. 2005, v.476, p.129.

53. I.I. Aksenov, V.A. Belous, V.V. Vasil'ev, Yu.Ya. Volkov, V.E. Strel'nitskij. A rectilinear plasmafiltering system for vacuum-arc deposition of diamond-like carbon coatings // *Diamond and Related Materials*. 1999, v.8, p.468-471.

54. I.I. Aksenov, D.Yu. Zaleskij, V.E. Strelnitskij. On the efficiency of systems for filtered cathodic arcdeposition // 1st Int. Congress on radiation physics, high current electronics and modification of materials, Tomsk,Russia, 24-29 September 2000, *Proceedings*, v.3, p. 133-138.

55. Л.И. Гладких, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачев. Дифракционные методы анализа внутренних напряжений. Теория и эксперимент. Харьков: НТУ"ХПИ", 2006, 304 с.

56. Л.И. Миркин. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов: Справочник. М.: "Машиностроение", 1979, 863 с.

57. E.V. Shalaeva, S.V. Borisov, O.F. Denisov, M.V. Kuznetsov. Metastable phase diagram of TiSi-N(O) films (CSi < 30 at.%) // *Thin Solid Films*. 1999, v. 339, p. 129-136.

58. M.V. Kuznetsov, E.V. Shalaeva, S.V. Borisov, B.V. Mitrofanov, A.L. Ivanovsky. Metastable TiSixNyOz films of B1-type structure prepared by the arc process // *Thin Solid Films*. 1996, v. 279, p. 7581. 18. Л.И. Гладких, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачев, Е.Н. Решетняк и др. Остаточные напряжения и структура покрытий нитридов титана и хрома, полученных методом ионно-плазменного напыления // *Металлофизика и новейшие технологии*. 2003, т. 25, №6, с. 763-776.

59. C. Mendibide, P. Steyer, C. Esnouf, P. Goudeau, et al. X-ray diffraction analysis of residual stress state in PVD TiN/CrN multilayer coatings deposited on tool steel // *Surf. And Coat. Technol.* 2005, v. 200, p. 165-169. 20. S.H.N. Lim, D.G. McCulloch, M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie. Minimization of intrinsic stress in titanium nitride using a cathodic arc with plasma immersion ion implantation // *Surf. And Coat. Technol.* 2003, v. 174-175, p. 76-80. Статья поступила в редакцию 25.12.2008 г.

ДОДАТКИ

