

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Могилко Владислав Віталійович**

УДК: 621.45.038.7; 621.45.038.721; 621.891

## **ДИСЕРТАЦІЯ**

МЕХАНІЧНІ ТА КОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙНИХ  
ПОКРИТТІВ, СИНТЕЗОВАНИХ УЛЬТРАЗВУКОВОЮ УДАРНОЮ  
ОБРОБКОЮ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ Ti, Cu, Al

132 Матеріалознавство  
13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

Могилко В.В.

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: Волошко Світлана Михайлівна, доктор фізико-математичних наук, професор

Київ – 2023

## АНОТАЦІЯ

*Могилко В.В.* Механічні та корозійні властивості композиційних покриттів, синтезованих ультразвуковою ударною обробкою сплавів на основі Ti, Cu, Al. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 – Матеріалознавство (13 – Механічна інженерія). – Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського", Київ, 2023.

Дисертація присвячується вирішенню актуальної науково-технічної задачі – покращенню механічних та корозійних властивостей поверхні сплавів на основі кольорових металів (Ti, Cu і Al) шляхом ультразвукового ударного синтезу високоміцних композиційних покриттів.

Дисертаційна робота складається із 5 розділів, які стосуються: літературних даних щодо впливу методів інтенсивної деформації та модифікації поверхні на структурно-фазові перетворення і зміну властивостей кольорових сплавів (Розділ 1); опису об'єктів і методів дослідження (Розділ 2); впливу ультразвукової ударної обробки (УЗУО) з дрібнодисперсними порошками  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та термічної обробки (ТО) на структуру, фазовий склад і властивості поверхні титанового сплаву ВТ6 (Розділ 3) та латуні ЛС 59-1 (Розділ 4); змін структурно-фазового стану та властивостей поверхні алюмінійового сплаву АМГ6 після електроіскрового легування (ЕІЛ) титаном з подальшою УЗУО (Розділ 5).

УЗУО з порошками проведено на повітрі за квазі-гідростатичною схемою ударного навантаження задля суттєвого підвищення механічної енергії та формування деформаційних композитів шляхом механічного легування подрібненими армувальними частинками поверхневих шарів сплавів; в цьому випадку додатково застосовано високотемпературний відпал на повітрі для інтенсифікації окисних процесів та ущільнення синтезованих покриттів. Використано також підхід, який передбачає ЕІЛ титаном на повітрі задля синтезу оксидних та інтерметалідних сполук з подальшою УЗУО за контактено-зсувною схемою ударного навантаження, з метою низькотемпературного механічного

наноструктурування сформованого покриття. При цьому дотримувались наступні режими обробки:

- для УЗУО: частота ультразвукового генератора – 21 кГц, потужність – 0,6 кВт, тривалість обробки – 30–300 с, швидкість обертання ударної головки – 10 об/с, амплітуда коливань торця концентратора напружень – 15 мкм–25 мкм, кількість ударників – 1 або 7;
- для ЕІЛ: тривалість, енергія та частота проходження електричних імпульсів близько 200 мкс, 1 Дж та  $50 \pm 3$  Гц, відповідно;
- для ТО: повітряне середовище, температура відпалу – 550 та  $650 \pm 25^\circ\text{C}$ , тривалість – 5 годин, а за умов циклічного відпалу – 50 годин.

Застосовано комплекс експериментальних методів дослідження структури та фазового складу синтезованих покриттів (рентгенофазовий аналіз, електронна мікроскопія), хімічного розподілу компонентів (мікро-рентгеноспектральний аналіз), механічних та корозійних властивостей (випробування на зношування, склерометрія, мікро- і наноіндентування, гравіметрія, потенціостатичний метод).

Використання високоміцних дисперсних порошків  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiC}$  під час ультразвукової ударної обробки сплавів ВТ6 та ЛС59-1 дозволило синтезувати композиційні покриття із підвищеною до 4–5 разів мікро- та інструментальною твердістю і корозійною стійкістю, товщина яких визначається механічними властивостями вихідного сплаву та тріщиностійкістю порошку. Синтезовані таким чином покриття мають градієнтну структуру: ущільнений шар подрібненого порошку; композиційний шар (матричний сплав армований частинками порошку); область деформаційного зміцнення з модифікованим фазовим складом.

Ультразвукова ударна обробка з порошком  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  гальмує високотемпературне окиснення поверхні сплаву ВТ6: втрата маси після 50 годин циклічного відпалу на повітрі за температури  $650^\circ\text{C}$  зменшується вдвічі, порівняно із вихідним станом, завдяки механічному легуванню подрібненими частинками порошку до глибини  $\sim 16$  мкм, прискореному масопереносу та частковому спіканню компонентів синтезованого покриття. Такий результат обумовлюється тим, що  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  та  $\text{Ti}$  мають однаковий тип кристалічної ґратки з близькими параметрами (для

Ti –  $a = 0,2951$  нм, для  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> –  $c = 0,2909$  нм). Дана модифікація нітриду кремнію характеризується також досить високою стійкістю до теплових ударів, що забезпечує низький рівень термічних напружень під час циклічного відпалу.

Комбінована дія ультразвукової ударної обробки поверхні сплаву ВТ6 з порошком Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та відпалу за температури 650 °С дозволила сформувати захисне композиційне покриття із покращеними властивостями порівняно із вихідним станом: збільшеною у ~4 рази інструментальною твердістю (до 12,8 ГПа); зменшеним в ~2,5 рази коефіцієнтом тертя та зменшеними в ~20 разів втратами на зношування; покращеним у ~1,5 рази та в ~6,5 разів опором окисненню за підвищених температур і в середовищі 3,5% NaCl, відповідно.

Градiєнтна структура синтезованого покриття представлена у даному випадку щільною плівкою Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> на поверхні, композиційним шаром, що зміцнений частинками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, та областю деформаційного зміцнення.

Швидкість окиснення вихідного та модифікованого УЗУО зразків ВТ6 описується параболічним законом з енергією активації 256 кДж/моль та 264 кДж/моль, відповідно. Довжина дифузійного шляху атомів кисню зменшується на порядок величини порівняно із вихідним сплавом (42 мкм проти 400 мкм, відповідно).

На початкових стадіях окиснення можна виділити низку факторів, які впливають на його швидкість, серед яких – наявність міжфазних границь, що утворюються внаслідок механічного легування приповерхневих шарів сплаву ВТ6 численною кількістю наддрібних частинок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а також великої кількості новоутворених меж зерен внаслідок пластичної деформації матричних компонентів сплаву під час УЗУО.

УЗУО-синтез покриття з порошком Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дозволив збільшити твердість поверхні двофазної латуні ЛС59-1 до ~5,3 ГПа, при цьому ефект зміцнення досягає ~4 разів, порівняно із вихідним станом. Використання порошку SiC покращило ефект зміцнення до ~5 разів, значення мікротвердості складають ~5,65 ГПа та ~6,7 ГПа для фракцій 28 мкм–40 мкм та 160 мкм–200 мкм, відповідно. Для випадку застосування порошку SiC більшої фракції зростає опір до окисного руйнування з



утворенням фази ZnO (за даними рентгенофазових досліджень відсотковий вміст останньої зменшується з 23% до 10%). Зростання мікротвердості поверхні латуні ЛС59-1 після УЗУО з порошком SiC обумовлене комбінованим впливом процесів армування високоміцними карбідними частинками, диспергування зеренної структури матричних складових (до  $\sim 70$  нм та  $\sim 50$  нм для  $\alpha$ -та  $\beta$ -фаз, відповідно) та фазовим перетворенням  $\beta \rightarrow \alpha$  (із зменшенням втричі кількості  $\beta$ -фази); загальна товщина деформованого шару складає  $\sim 500$  мкм.

Електроіскрове легування титаном сплаву АМг6 з подальшою ультразвуковою ударною обробкою забезпечило, порівняно із вихідним станом, зростання мікротвердості приповерхневих шарів до  $\sim 3$  разів та захисної ефективності від корозії (у сольовому розчині 3,5% NaCl) на 26% завдяки твердорозчинному (Ti-Al) та дисперсійному (інтерметалідні та оксидні фази Ti і Al) зміцненню, а також формуванню бімодальної структури з ультрадисперсними зернами. Інтенсивність зміцнення після ЕІЛ $\rightarrow$ УЗУО та УЗУО складає 33,2 МПа/мкм та 13,6 МПа/мкм, відповідно, тобто збільшується майже втричі. Причому саме деформаційний вплив УЗУО обумовлює утворення областей фрагментованої мікроструктури у поверхневих шарах сплаву АМг6, де кожен фрагмент характеризується високим значенням середньої густини дислокацій. Середня товщина модифікованого/синтезованого шару зі значним вмістом титану та кисню становить близько 11 мкм, а загальна глибина інтенсивного проникнення останнього досягає 32 мкм.

Встановлені в роботі закономірності формування термічно- та механічно-індукованих градієнтних структурно-фазових станів у приповерхневих шарах промислових сплавів ВТ6, ЛС59-1, АМг6 під дією інтенсивної пластичної деформації відкривають перспективи створення інноваційних технологій інженерії металевих поверхні.

Усі результати, що виносяться на захист є новими.

**Ключові слова:** покриття, порошок, ультразвукова ударна обробка, відпал, механічне легування, структурно-фазові перетворення, рентгенофазові дослідження, структура, твердість, швидкість окиснення, корозія, зношування.

## ABSTRACT

*Mohylko V.V.* Mechanical and corrosion properties of composite coatings synthesized by ultrasonic impact treatment of Ti, Cu, Al based alloys. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 132 "Materials Science" (13 - Mechanical Engineering). – National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2023.

The dissertation is devoted to the solution to a current scientific and technical problem – improving the mechanical and corrosion properties of the surface of alloys based on non-ferrous metals (Ti, Cu and Al) by ultrasonic impact synthesis of high-strength composite coatings.

The dissertation consists of five sections, which include: the analysis of literary data devoted to the influence of methods of intensive deformation and surface modification on structural-phase transformations and changes in the properties of non-ferrous alloys (Chapter 1); the description of research objects and methods (Chapter 2); the influence of ultrasonic impact treatment (USIT) with using finely dispersed  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders and thermal treatment (TT) on the structure, phase composition and surface properties of titanium alloy Grade5 (Chapter 3) and brass CuZn38Pb1 (Chapter 4); changes in the structural phase state and surface properties of 5083 aluminum alloy after electrospray alloying (ESA) with titanium and following USIT (Chapter 5).

The USIT with powders was carried out in air according to the quasi-hydrostatic impact load scheme in order to significantly increase the mechanical energy and synthesis of deformation composites by mechanical alloying of the surface layers of alloys with crushed particles; in this case, high-temperature treatment in air was additionally applied to intensify the oxidation processes and compact the synthesized coatings. ESA with titanium in air was also used for the synthesis of oxide and intermetallic compounds with following USIT according to the contact-shift scheme of impact loading for the purpose of low-temperature mechanical nanostructuring of the synthesized coatings.

The following regimes of the treatment were applied:

- for USIT: frequency of the ultrasonic generator – 21 kHz, power – 0.6 kW, duration of processing – 30 s–300 s, speed of rotation of the impact head – 10 rpm, amplitude of oscillations of the stress concentrator – 15  $\mu\text{m}$ –25  $\mu\text{m}$ , number of peens - 1/7;
- for ESA: duration, energy and frequency of electric pulses was about 200  $\mu\text{s}$ , 1 J and  $50 \pm 3$  Hz, respectively;
- for TT: air environment, temperature of annealing – 550 °C and  $650 \pm 25^\circ\text{C}$ , duration – 5 hours, and under conditions of cyclic annealing – 50 hours.

A complex of experimental methods for studying the structure and phase composition of synthesized coatings (X-ray phase analysis, electron microscopy), chemical distribution of components (micro-X-ray spectral analysis), mechanical and corrosion properties (wear tests, sclerometry, micro- and nano-indentation, gravimetry, potentiostatic method) was applied.

The use of high-strength dispersed  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiC}$  powders during the ultrasonic impact treatment of Grade5 and CuZn38Pb1 alloys allows the synthesis of composite coatings with increased micro- and instrumental hardness up to 4-5 times and corrosion resistance compared to the initial state. The thickness of these coatings is determined by mechanical properties of the alloy and the crack resistance of the powder. The coatings obtained in this way have a gradient structure and consist of compacted layer of crushed powder, composite layer (matrix alloy reinforced with powder particles) and area of the strain hardening with modified phase composition.

The ultrasonic impact treatment with  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  powder inhibits high-temperature oxidation of the surface of the Grade5 alloy: mass loss after 50 hours of cyclic annealing in air at a temperature of 650 °C is reduced by two times, compared to the initial state, due to the mechanical alloying of the surface layers of alloys with crushed particles to a depth of  $\sim 16$   $\mu\text{m}$ , accelerated mass transfer and partial sintering of the components of the synthesized coating. This result is due to the fact that  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  has a hexagonal lattice type, like the metal matrix and close values of periods (parameter  $a$  is 2.951 Å for Ti, and 2.909 Å for  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ). In addition, this modification of the silicon nitride is characterized

by a fairly high resistance to thermal impacts, which can provide a low level of thermal stress during cyclic annealing.

The combined effect of ultrasonic impact treatment of the surface of the Grade5 alloy with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder and the subsequent heat treatment at the temperature of 650 °C allows: a 4-factor increase of the nanohardness (up to ~12.8 GPa) and a 2.5-factor reduction of the coefficient of friction during ~30 test cycles and significantly reduce wear rate; a 1.5-factor increase of the heat resistance; to increase by ~6.5 times the resistance to corrosion in the 3.5% NaCl environment, compared to the initial state.

The gradient structure of the synthesized coating contains dense  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  films on the surface, composite layer reinforced by  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles surrounded by oxidized Grade5 and area of the strain hardening.

The oxidation rate of the original and USIT-modified samples of the Grade5 alloy is described by a parabolic law with an activation energy of 256 kJ/mol and 264 kJ/mol, respectively. The length of the diffusion path of oxygen atoms decreases by an order of magnitude compared to the original alloy (42  $\mu\text{m}$  versus 400  $\mu\text{m}$ , respectively).

At the initial stages of oxidation, a number of factors that affect oxidation rate can be distinguished: the presence of interphase boundaries which formed as a result of the mechanical alloying of a large number of ultrafine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles into the surface layers of the Grade5 alloy, and a large number of newly formed grain boundaries due to the plastic deformation of the matrix components of the alloy during USIT.

The USIT-synthesis of the coating using the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxide powder allows an increase of the hardness of the surface of two-phase CuZn38Pb1 brass to ~5.3 GPa, the strengthening effect reaches ~4 times that of an initial state. The use of SiC powder makes it possible to achieve a strengthening effect that is ~5 times greater than the original; the microhardness values are ~5.65 GPa and ~6.7 GPa for fractions 28  $\mu\text{m}$ –40  $\mu\text{m}$  and 160  $\mu\text{m}$ –200  $\mu\text{m}$ , respectively. An increase in the fraction of SiC powder improves the resistance to oxidative destruction and the formation of the ZnO phase (by X-ray phase studies the percentage content of the latter decreases from 23% to 10%).

The microhardness of the surface of CuZn38Pb1 brass after USIT with SiC powder is further increased by the complex influence of the processes of reinforcement with high-

strength carbide particles, refinement of the grain structure of matrix components (up to  $\sim 70$  nm and  $\sim 50$  nm for  $\alpha$ - and  $\beta$ -phases, respectively) and phase transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  (with a three-factor decreasing in the amount of the  $\beta$ -phase); the total depth of deformation influence is close to 500  $\mu\text{m}$ .

Electrospark alloying of the surface of the 5083 alloy with titanium followed by ultrasonic impact treatment provides an increase of the microhardness of up to  $\sim 3$  times and 26% increase in the corrosion resistance efficiency (in a 3.5% NaCl solution) of near-surface layers, compared to the initial state, due to solid-soluble (Ti-Al) and dispersion (intermetallic and oxide phases of Ti and Al) strengthening, as well as the formation of a bimodal structure with ultradispersed grains. The strengthening intensity after ESA $\rightarrow$ USIT and USIT is 33.2 MPa/ $\mu\text{m}$  and 13.6 MPa/ $\mu\text{m}$ , respectively. Moreover, it is the deformation effect of USIT that determines the formation of areas of fragmented microstructure in the surface layers of the 5083 alloy, where each fragment is characterized by a high value of the average density of dislocations. The average thickness of the modified/synthesized layer with a significant content of titanium and oxygen is about 11  $\mu\text{m}$ , and the total depth of intensive penetration of the latter reaches 32  $\mu\text{m}$ .

The regularities of the formation of thermally- and mechanically-induced gradient structural-phase states in the near-surface layers of industrial alloys Grade5, CuZn38Pb1 and 5083 under the influence of intense plastic deformation, established in the work, open up prospects for the creation of new progressive surface engineering technologies.

All results submitted for defense are new.

**Key words:** coating, powder, ultrasonic impact treatment, annealing, mechanical alloying, structural-phase transformations, X-ray phase studies, structure, hardness, oxidation rate, corrosion, wear.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. А.П. Бурмак, Б.М. Мордюк, С.І. Сидоренко, С.М. Волошко, **В.В. Могилко**. Формування композитних шарів ультразвуковим ударним обробленням латуні ЛС59-1 із використанням армувальних частинок карбіду кремнію, Металофізика та новітні технології, 44, № 1: 97–110 (2022), <https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0097> (Q3, індексується базою даних Scopus).

2. **В.В. Могилко**, А.П. Бурмак, С.М. Волошко, С.І. Сидоренко, Б.М. Мордюк. Покращення механічних та антикорозійних властивостей поверхні ступу АМг6 електроіскровим легуванням Ti та високочастотним ударним обробленням, Металофізика та новітні технології, 44, № 2: 223–240 (2022), <https://doi.org/10.15407/mfint.44.02.0223> (Q3, індексується базою даних Scopus).

3. B.N. Mordyuk, S.M. Voloshko, V.I. Zakiev, A.P. Burmak, **V.V. Mohylko**. Enhanced Resistance of Ti6Al4V Alloy to High-Temperature Oxidation and Corrosion by Forming Alumina Composite Coating, Journal of Materials Engineering and Performance, 30, № 3: 1780–1795 (2021) <https://link.springer.com/article/10.1007/s11665-021-05492-y> (Q2, індексується базами даних Scopus і Web of Science).

4. А.П. Бурмак, Б.М. Мордюк, С.М. Волошко, В.І. Закієв, **В.В. Могилко**. Синтез композитних шарів на латуні ЛС59-1 ультразвуковою ударною обробкою, Металофізика та новітні технології, 42, № 9: 1245–1264 (2020), <https://doi.org/10.15407/mfint.42.09.1245> (Q3, індексується базою даних Scopus).

5. Б.М. Мордюк, С.М. Волошко, А.П. Бурмак, **В.В. Могилко**, М.М. Ворон. Синтез композиційних покриттів ультразвуковою ударною обробкою титанового сплаву ВТ6, Металофізика та новітні технології, 41, № 8: 1067–1086 (2019), <https://doi.org/10.15407/mfint.41.08.1067> (Q3, індексується базою даних Scopus).

6. **В.В. Могилко**, А.П. Бурмак, М.М. Ворон, І.А. Владимирський, С.І. Сидоренко, С.М. Волошко, Б.М. Мордюк. Підвищення жаростійкості ступу ВТ6 формуванням оксидних композитних шарів за ультразвукового ударного оброблення, Металофізика та новітні технології, 40, № 11: 1521–1537 (2018),

<http://mfint.imp.kiev.ua/ru/abstract/v40/i11/1521.html> (Q3, індексується базою даних Scopus).

7. **В.В. Могилко**, А.П. Бурмак, С.М. Волошко, Н.В. Франчік. Модифікація поверхневих шарів сплаву ВТ6 механічними височастотними ударами // Матеріали IX Науково-практичної конференції молодих вчених «Металеві матеріали, їх виробництво та перспективи застосування в сучасній промисловості» (18 травня 2023, Київ, Україна). – С. 44–48.

8. С.М. Волошко, А.П. Бурмак, **В.В. Могилко**, Н.В. Франчік. Вплив комбінованого термічного та ультразвукового ударного впливу на структурно-фазовий склад сталі 40X13 // Матеріали XV Міжнародної науково-технічної конференції «Нові матеріали і технології в машинобудуванні – 2023» (27 – 28 квітня 2023, Київ, Україна). – С. 86–92.

9. A.P. Burmak, B.N. Mordyuk, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, **V.V. Mohylko**. Formation of Composite Layers by Ultrasonic Impact Treatment of Cu–39Zn–1Pb Brass Using Silicon Carbide Reinforcing Particles // International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2022) (25–27 August 2022, Lviv, Ukraine). – P. 497.

10. **В.В. Могилко**, М.М. Ворон, І.А. Владимирський, А.П. Бурмак, С.І. Сидоренко, С.М. Волошко, Б.М. Мордюк, М.О. Васильєв. Підвищення жаростійкості сплаву ВТ6 формуванням оксидних композиційних покриттів ультразвуковим ударним обробленням // Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції «Структурна релаксація в твердих тілах» (22 – 24 травня 2018, Вінниця, Україна). – С. 187–190.

11. **В.В. Могилко**, М.М. Ворон, І.А. Владимирський, А.П. Бурмак, С.М. Волошко, Б.М. Мордюк. Синтез композиційних покриттів ультразвуковою ударною обробкою титанового сплаву ВТ6 // Тези доповідей XII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (18 – 19 квітня 2019, Київ, Україна). – С. 15–17.

12. Л.Ф. Яценко, **В.В. Могилко**, С.М. Волошко, М.О. Васильєв, Б.М. Мордюк. Механічні властивості, фазовий та хімічний склад поверхні сплаву ВТ6 після УЗУО в хімічно активних та нейтральному середовищах // Тези доповідей XI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», (19 – 20 квітня 2018, Київ, Україна). – С. 202–203.

13. **В.В. Могилко**, М.М. Ворон, І.А. Владимирський, А.П. Бурмак, С.М. Волошко. Синтез композиційних покриттів з підвищеною жаростійкістю ультразвуковою ударною обробкою сплаву ВТ6 // Тези доповідей XI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (19 – 20 квітня 2018, Київ, Україна). – С. 120–121.



## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....	24
1.1 Різновиди та можливості методів інтенсивної пластичної деформації.....	24
1.2 Застосування методів ПД для покращення механічних властивостей металевих сплавів.....	26
1.2.1 Вплив ПДП на структуру і властивості алюмінієвих та мідних сплавів	30
1.2.2 Вплив ПДП на структуру та властивості титанового сплаву ВТ6 .....	35
1.3 Захисні покриття та методи їх нанесення.....	41
1.3.1 Захисні покриття $Al_2O_3$ , $Si_3N_4$ , $SiC$ .....	42
1.3.2 Формування композитних покриттів за допомогою УЗУО з порошками	46
Висновки до розділу 1 .....	48
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА .....	49
2.1 Методи модифікації поверхні деформаційним, тепловим та комбінованим впливом із дисперсійним зміцненням або легуванням .....	49
2.2 Об'єкти дослідження та режими обробки .....	53
2.2.1 Титановий сплав ВТ6 .....	53
2.2.2 Латунь ЛС59-1 .....	55
2.2.3 Алюмінійовий сплав АМг6.....	57
2.2.4 Режими обробки досліджуваних матеріалів .....	58
2.3 Методи досліджень .....	61
2.3.1 Мікро- та нанодюрOMETричний аналіз.....	61
2.2.2 Растрова електронна мікроскопія, хімічний аналіз.....	66
2.2.3 Трансмісійна електронна мікроскопія .....	68

2.2.4 Визначення шорсткості поверхні .....	69
2.2.5 Рентгенівські методи дослідження.....	69
2.2.6 Випробування на зносостійкість .....	71
2.2.7 Гравіметричний аналіз .....	74
2.2.8 Корозійні дослідження .....	75
Висновки до розділу 2 .....	76
<b>РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ УДАРНОЇ ОБРОБКИ З</b> <b>ДРІБНОДИСПЕРСНИМИ ПОРОШКАМИ ТА ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА</b> <b>СТРУКТУРУ, ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ</b> <b>ТИТАНОВОГО СПЛАВУ VT6.....</b>	<b>77</b>
3.1 Хімічний та фазовий склад поверхні сплаву VT6 після УЗУО з порошками $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ та $\text{Al}_2\text{O}_3$ , відпалу та комбінованої обробки .....	77
3.2 Мікроструктура та шорсткість поверхні синтезованих покриттів .....	83
3.3 Товщина модифікованого шару та його термічна стабільність .....	89
3.4 Вплив УЗУО із різними порошками на високотемпературне окиснення .....	92
3.5 Кінетика окиснення приповерхневих шарів внаслідок УЗУО .....	95
3.6 Корозійна стійкість деформаційних композитів, синтезованих комбінованим деформаційним та тепловим впливом .....	99
3.7 Характеристики та механізми зношування поверхневих шарів після УЗУО з порошками, відпалу та комбінованої обробки.....	104
3.7.1 Макротрибологічні характеристики .....	104
3.7.2 Мікротрибологічні характеристики .....	116
3.8 Особливості зміни механічних властивостей, вплив процесів окиснення на поверхневе зміцнення .....	118
Висновки до розділу 3 .....	121

РОЗДІЛ 4 ФАЗОВІ І СТРУКТУРНІ ЗМІНИ ВНАСЛІДОК УЗУО ПОВЕРХНІ ЛАТУНІ ЛС 59-1 З ПОРОШКАМИ SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ТА ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ .....	123
4.1 Зміцнення поверхні латуні ЛС59-1 після УЗУО і комбінованих впливів, товщина модифікованих шарів.....	123
4.2 Особливості фазового складу модифікованих шарів.....	128
4.3 Мікроструктура та хімічний склад сформованих покриттів.....	132
4.4 Морфологія поверхні композиційних покриттів.....	135
Висновки до розділу 4 .....	138
РОЗДІЛ 5 СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ СПЛАВУ АМГ6 ПІСЛЯ ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО ЛЕГУВАННЯ ТИТАНОМ ТА УЛЬТРАЗВУКОВОЇ УДАРНОЇ ОБРОБКИ .....	139
5.1 Характер змін мікротвердості під дією УЗУО та комбінованої обробки ....	139
5.2 Особливості впливу комбінованої обробки на мікроструктуру поверхневих шарів .....	142
5.3 Характеристика хімічного складу та товщина модифікованого шару .....	143
5.4 Формування інтерметалідних фаз у приповерхневих шарах .....	145
5.5 Ефект покращення корозійних властивостей поверхневих шарів.....	148
Висновки до розділу 5 .....	151
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ .....	153
ДОДАТОК А.....	155
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	158

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

УЗУО – ультразвукова ударна обробка  
ТО – термічна обробка  
ЕІЛ – електроіскрове легування  
ІПД – інтенсивна пластична деформація  
ІПДП – інтенсивна пластична деформація поверхні  
МФП – метод фрикційного перемішування  
УНМП – ультразвукова наномодифікація поверхні  
УЗДО – ультразвукова дробоструменева обробка  
УЗПП – ультразвукова поверхнева прокатка  
ДО – дробоструменева обробка  
КП – кулькове полірування  
ЛЗ – лазерне зміцнення  
МЛ – механічне легування  
ЛТВ – локальний термічний вплив  
РЕМ – растрова електронна мікроскопія  
КТР – коефіцієнт термічного розширення  
ОКР – область когерентного розсіяння  
ПЛС – пряме лазерне спікання  
 $HV$  – мікротвердість за Вікерсом  
 $K_{1C}$  – коефіцієнт тріщиностійкості  
 $H_{IT}$  – інструментальна твердість, індентор Берковича  
 $\delta_A$  – пластичність  
 $R_a$  – середнє значення шорсткості поверхні  
 $E_k$  – потенціал корозії  
 $i_k$  – густина струму корозії,  
 $R_p$  – опір кородуванню  
 $P_{ef}$  – ефективність захисту від корозії

## ВСТУП

**Актуальність роботи.** Сучасний розвиток машинобудування, електротехніки, авіаційної промисловості, суднобудування, ракетної промисловості, залізничної галузі тісно пов'язаний із використанням сплавів на основі кольорових металів Ti, Cu, Al, завдяки притаманному їм комплексу високих фізико-механічних властивостей. Зокрема, використання титанових та алюмінієвих сплавів у машинобудуванні дозволяє отримати конструкційні елементи зі зменшеною вагою і відповідно знизити вартість виробництва та експлуатації за рахунок збільшення коефіцієнту корисної дії.

Досить важливе місце у сучасному машино-, авіабудуванні займають сплави ВТ6 та АМг6, що обумовлюється їх відносною легкістю, досить високими значеннями корозійної стійкості, міцності, оброблюваності. Латунь ЛС59-1 також знаходить широкого застосування у машино- та суднобудуванні за рахунок задовільних показників міцності, антифрикційності та легкості механічної обробки. Окрім того, варто зазначити, що одні з найбільших європейських запасів титану знаходяться саме в Україні. Іншим важливим чинником використання сплавів на основі кольорових металів у авіаційній промисловості є величезний досвід створення авіаційної техніки та авіазапчастин (повний цикл виробництва) в нашій країні.

Проте проблемами під час використання даних сплавів з метою заміни компонентів із більш важких сплавів (наприклад, сталей чи нікелевих сплавів) можуть бути довгострокова надійність та термічна стабільність, котрі пов'язані із високотемпературною корозійною та зносостійкістю. В результаті виникає необхідність у захисті поверхневих шарів матеріалу з метою гальмування дифузії кисню із зовнішнього середовища шляхом створення дифузійного бар'єру, наприклад, нанесення багатокомпонентних покриттів, створення композитів).

З іншого боку умови експлуатації відповідальних елементів конструкцій на основі таких композиційних матеріалів можуть суттєво варіюватися, наприклад, вони можуть піддаватися короточасним чи довготривалим термічним впливам за різних режимів (робоча температура, швидкість нагріву чи охолодження, хімічний

склад робочого середовища та ін.), тому проблеми термічної стабільності та довговічності і з цієї точки зору є актуальними.

Враховуючи, що визначальним фактором, який впливає на властивості композиційного покриття, є величина внутрішніх напружень, котрі виникають на межі розділу з матричним сплавом, то підвищення адгезійних властивостей також є досить важливим питанням.

В даний час існує велика кількість способів поверхневого зміцнення матеріалів, які підвищують втомну витривалість відповідальних вузлів машин, механізмів і конструкцій, що дозволяє значно збільшити термін їх експлуатації. Багато з них засновані на методах інтенсивної пластичної деформації (ІПД) за рахунок ударної дії – пневмодинамічна обробка, дробоструменева обробка та інші, оскільки деформація сприяє зміцненню поверхні і створенню стискаючих залишкових напружень. Більше ніж 90% деталей сучасного авіаційного двигуна піддаються поверхневому зміцненню тим чи іншим способом. Однак, наприклад для дробоструменевої обробки, необхідно використовувати складні інженерні споруди з великою вартістю.

Одним з найбільш ефективних методів модифікації поверхні вважається ультразвукова ударна обробка (УЗУО), яка на сьогодні в основному застосовується до зміцнення зварних з'єднань, які становлять особливу небезпеку в різних конструкціях, що дозволяє підвищити на 20–30% межу витривалості та довговічність таких з'єднань. Перевагою УЗУО є те, що в одному технологічному процесі поєднуються: синтез багатокомпонентного покриття, його механічне легування (МЛ), зміцнююча обробка, наноструктурування поверхні, деформаційне заліковування пор, наведення стискаючих напружень та одночасне зменшення шорсткості поверхні за відсутності проблеми адгезії покриття до основи.

Суттєвий внесок до розвитку технологій ультразвукового оброблення матеріалів належить вітчизняним ученим – І.А. Стебелькову, Ю.Ш. Статникову, Г.І. Прокопенку, Б.М. Мордюку, О.Ф. Луговському.

Але роботи, присвячені синтезу композиційних покриттів шляхом ультразвукової ударної обробки із додаванням до зони інтенсивної пластичної

деформації дрібнодисперсних порошків, мають епізодичний характер і в основному стосуються алюмінію та деяких з його сплавів. А переважна кількість досліджень присвячена методу фрикційного перемішування (МФП або так званому стір-зварюванню), у якому циліндричний стержень спеціальної форми втілюється, обертається і переміщується вздовж поверхні під навантаженням. При цьому вибір оптимальних методів зміцнення та режимів механічного легування у багатьох випадках базується на встановленні корисного ефекту і вимірах ступеню наклепу за даними твердості або залишкових стискуючих напружень.

Технологія ультразвукової ударної обробки може стати доволі ефективною та простою альтернативою МФП, який потребує застосування інденторів спеціальної форми та має інші технологічні складнощі. Але відсутність детальних досліджень еволюції структури та фазового складу приповерхневих шарів різних металевих сплавів, механічно легованих дрібнодисперсними порошками з використанням УЗУО, є стримуючим фактором активного розвитку цього напрямку. Це пов'язано з тим, що такий підхід принципово відрізняється від відомих методів синтезу об'ємних композиційних матеріалів або ПД усього об'єму матеріалу. Особливості термічного впливу в комплексі з УЗУО також не можна вважати остаточно встановленим.

Тому **метою даної роботи** є визначення структурно-фазових станів, які забезпечують покращення механічних та корозійних властивостей поверхні сплавів на основі Ti, Cu, Al шляхом ультразвукового ударного синтезу композиційних покриттів.

Для досягнення мети роботи були поставлені наступні **задачі дослідження**:

- 1) Дослідити вплив режимів ультразвукової ударної обробки з порошками  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та SiC та подальшої термічної обробки сплавів ВТ6 і ЛС59-1 на структуру та фазовий склад синтезованих покриттів.
- 2) Проаналізувати структурно-фазові перетворення у поверхневих шарах сплаву АМг6 після комбінованого впливу електроіскрового легування титаном та ультразвукової ударної обробки.

3) Визначити механічні та корозійні властивості поверхневих композитів, синтезованих деформаційним, термічним та комбінованими впливами.

**Об'єкти дослідження** – сплави ВТ6, ЛС59-1, АМг6 після ультразвукової ударної обробки, у тому числі із дрібнодисперсними порошками ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ), та різних видів термічного впливу.

**Предмет дослідження** – закономірності формування градієнтних структурно-фазових станів композиційних покриттів, синтезованих ультразвуковим ударним та термічним впливами.

В роботі застосовано комплекс сучасних експериментальних **методів дослідження**, котрий дозволив встановити особливості структури та фазового складу синтезованих за допомогою УЗУО композиційних покриттів (рентгено-структурний фазовий аналіз, растрова електронна мікроскопія), хімічного розподілу складових основних армуючих компонентів (мікро-рентгеноспектральний аналіз), а також визначити їхній вплив на механічні та корозійні властивості (випробування на зношування, склерометрія, мікро- і наноіндентування, гравіметрія, потенціостатичний метод) поверхні сплавів на основі Ti, Cu та Al, і тим самим забезпечити високу надійність та достовірність отриманих результатів.

### **Зв'язок роботи з науковими темами, грантами**

Дисертаційна робота виконувалась у рамках держбюджетних тем №2102п «Наукові основи механохімічного УЗУО-синтезу зносостійких покриттів конструкційних сплавів авіаційної техніки для підвищення військової спроможності» (номер державної реєстрації 0118U000220, 2018 – 2020 рр.) та №2405ф «Структурно-фазові механізми керування комплексом поверхневих властивостей конструкційних і функціональних сплавів комбінованими тепловими, йонними та деформаційними впливами (номер державної реєстрації 0121U109752, 2021 – 2023 рр.) за фінансової підтримки МОН України.



## Наукова новизна отриманих результатів

1. Ультразвукова ударна обробка сплаву ВТ6 з керамічними порошками та подальша термічна обробка на повітрі забезпечили формування градієнтної структури синтезованого композиційного покриття: 1) ущільнений шар порошку на поверхні, 2) матричний сплав, зміцнений частинками порошку, 3) область деформаційного зміцнення з модифікованим фазовим складом.

2. Комбінована дія ультразвукової ударної обробки поверхні сплаву ВТ6 з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та відпалу за температури  $650^\circ\text{C}$  дозволила сформувати захисне композиційне покриття із покращеними властивостями порівняно із вихідним станом: збільшеною у  $\sim 4$  рази інструментальною твердістю (до 12,8 ГПа); зменшеним в  $\sim 2,5$  рази коефіцієнтом тертя та зменшеними в  $\sim 20$  разів втратами на зношування; покращеним у  $\sim 1,5$  рази та в  $\sim 6,5$  разів опором окисненню за підвищених температур і в середовищі 3,5% NaCl, відповідно.

3. Зростання мікротвердості поверхні латуні ЛС59-1 у  $\sim 5$  разів (до 6,7 ГПа) після ультразвукової ударної обробки з порошком SiC обумовлене комбінованим впливом процесів армування високоміцними карбідними частинками, диспергування зеренної структури матричних складових (до  $\sim 70$  нм та  $\sim 50$  нм для  $\alpha$ -та  $\beta$ -фаз, відповідно) та фазовим перетворенням  $\beta \rightarrow \alpha$  (із зменшенням втричі кількості  $\beta$ -фази); загальна товщина деформованого шару складає  $\sim 500$  мкм.

4. Електроіскрове легування титаном сплаву АМг6 з подальшою ультразвуковою ударною обробкою забезпечило порівняно із вихідним станом зростання мікротвердості приповерхневих шарів до  $\sim 3$  разів та захисної ефективності від корозії (у сольовому розчині 3,5% NaCl) на 26% завдяки твердорозчинному (Ti-Al) і дисперсійному (інтерметалідні та оксидні фази Ti і Al) зміцненню, а також формуванню бімодальної структури з ультрадисперсними зернами.

## Практичне значення отриманих результатів

Встановлені в роботі закономірності формування термічно- та механічно-індукованих градієнтних структурно-фазових станів у приповерхневих шарах промислових сплавів ВТ6, ЛС59-1, АМг6 під дією інтенсивної пластичної деформації відкривають перспективи створення інноваційних технологій інженерії поверхні.

Безпосередній практичний інтерес становлять:

- модернізовані методики ультразвукового ударного синтезу композиційних покриттів на сплавах ВТ6, ЛС59-1 з використанням дисперсних порошків  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$  та термічної обробки;
- технологічні режими ультразвукової ударної обробки – амплітуда ультразвукового перетворювача, тривалість та схема (зсувна, статична) обробки, характеристики проміжних ударних елементів тощо – для механічного легування порошками приповерхневих шарів досліджуваних сплавів;
- відпрацьовані режими термічного впливу, які в комбінації з УЗУО забезпечують комплекс покращених механічних та корозійних властивостей;
- спосіб формування захисного покриття на алюмінієвому сплаві АМг6, який включає попереднє електроіскрове легування титаном з подальшою УЗУО задля наноструктурування сформованих інтерметалідних шарів.

**Особистий внесок здобувача.** Особистий внесок здобувача у роботах, опублікованих у співавторстві, крім узагальнення отриманих даних, формування тексту та висновків публікацій, є наступним. В роботах [1, 4, 9] автором проведено аналіз механічних властивостей, морфології, структури і хімічного складу латуні після ультразвукової ударної обробки з порошками  $\text{SiC}$  (однієї з фракцій) та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а також визначено товщину та фазовий склад модифікованих поверхневих шарів, проаналізовано вплив середовища обробки. В роботі [2] досліджено мікроструктуру та корозійні властивості синтезованих покриттів, закономірності дифузійних процесів; виявлено та описано позитивні ефекти комплексної обробки сплаву АМг6. В роботах [3, 13] синтезовано захисні покриття з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , визначено термостійкість та кінетику окиснення сплаву ВТ6, запропоновано

модельні уявлення щодо структурної будови модифікованих шарів. В роботах [5, 11] досліджено комплекс механічних властивостей поверхні сплаву ВТ6, а також структуру та фазовий склад синтезованих внаслідок УЗУО з порошками  $Al_2O_3$ ,  $\alpha-Si_3N_4$  та  $\beta-Si_3N_4$  захисних покриттів. В роботах [6, 13] відпрацьовано методику та режими УЗУО-синтезу захисних покриттів на сплаві ВТ6 з порошками  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ; проведено циклічний відпал упродовж 50 годин та гравіметрію; досліджено мікроструктуру та комплекс механічних характеристик; визначено вплив середовища обробки. В роботах [7, 8, 10, 12] розвинені нові методичні підходи до ультразвукового ударного зміцнення матеріалів із різним типом кристалічної ґратки.

**Апробація результатів дисертації.** Результати дисертаційної роботи здобувача опубліковані та обговорені на 7 наукових конференціях: IX Науково-практичній конференції молодих вчених «Металеві матеріали, їх виробництво та перспективи застосування в сучасній промисловості» (Київ, Україна, 2023); XV Міжнародній науково-технічній конференції «Нові матеріали і технології в машинобудуванні – 2023» (Київ, Україна, 2023); International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2022) (Lviv, Ukraine, 2022); VI Міжнародній науково-практичній конференції «Структурна релаксація в твердих тілах» (Вінниця, Україна, 2018); XI та XII Міжнародних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп’ютерного конструювання матеріалів» (Київ, Україна, 2018, 2019).

За результатами дисертаційної роботи **опубліковано** 13 наукових робіт, серед яких: 6 статей у періодичних наукових виданнях проіндексованих у базах WoS та/або Scopus та 7 тез наукових конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, загальних висновків та списку використаної літератури (156 джерел). Загальний обсяг дисертації сягає – 172 сторінки, з яких основний текст – 139 сторінок. Дисертація містить 53 рисунки та 23 таблиці.

## РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1 Різновиди та можливості методів інтенсивної пластичної деформації

Велика увага останніми роками зосереджена на процесах наноструктурування поверхневих шарів металів та сплавів за допомогою методів інтенсивної пластичної деформації (ІПД). Застосування даного підходу дозволяє суттєво покращити механо-фізичні властивості цілої низки металевих сплавів та матеріалів [1, 2]. Для прикладу, за допомогою такої модифікації можна отримати поверхню металевих матеріалів із високою міцністю та пластичністю, надзвичайною втомною витривалістю, а також мультифункціональністю, коли одночасно забезпечується цілий комплекс покращених властивостей. Існує ряд факторів, котрі суттєво впливають та визначають рівень вищезгаданих властивостей, наприклад, фізичні особливості формування мікрокристалічної структури, тобто середній розмір зерен, механічне легування армуючими частинками у процесі модифікації, структура меж зерен, наявність хімічних неоднорідностей/ліквацій тощо [3].

Загальні особливості, які принципово відрізняють методи інтенсивної пластичної деформації від звичайних методик механічної обробки поверхні і поверхневих шарів металів та сплавів, передусім полягають у надзвичайно високих локальних ступенях деформації, що дозволяє синтезувати подрібнену модифіковану структуру (навіть нанорозмірну) з одночасним збереженням вихідної форми зразків у процесі обробки за рахунок спеціального обладнання. Варто наголосити, що високий гідростатичний тиск, котрий виникає у процесі обробки, запобігає руйнуванню матеріалу [4]. А висока рівномірність розподілу навантаження, деформації та структурних дефектів у приповерхневих шарах оброблюваних ІПД металів та сплавів чи їх градієнтний розподіл від поверхні до об'єму металу/сплаву, дозволяє отримувати квазі-структурні композитні матеріали.

Загалом, одними з найпопулярніших та найпоширеніших напрямів, котрі застосовуються для істотного поліпшення механічних та фізичних властивостей

поверхонь та глибинних шарів металів та сплавів, що належать до методів інтенсивної пластичної деформації, – є об'ємна та поверхнева модифікація [2–4].

Головна ідея першого напрямку базується на інтенсивному пластичному деформуванні усього об'єму матеріалу з метою досягнення високого ступеню диспергування зерен (зазвичай до мікро- та нано-діапазону), а також синтезу наноструктур із одночасним створенням рівномірно розподілених залишкових стискаючих напружень. Напрямок об'ємної інтенсивної пластичної деформації об'єднує наступні методики: вібраційне механічне обтискання, багатоосьова деформація, всебічне кування, рівнокутова канальна екструзія, волочіння, рівноканальне кутове пресування, гвинтове механічне пресування, кручення матеріалу під високим тиском та багато інших. Таке деформаційно індуковане створення нанорозмірних структур та нанорозмірних композитів відкриває унікальну можливість для значного підвищення механічних властивостей та розширення умов експлуатації конструкційних металів та сплавів [4–5].

Продовжуючи тему експлуатаційних умов великої кількості конструкційних матеріалів, варто звернути увагу на випадках із безпосереднім фрикційним контактом у відповідальних вузлах агрегатів, взаємодії у агресивних середовищах тощо. Отже, виникає потреба вирішення даних проблем, що полягає у необхідності покращувати наступні експлуатаційні властивості: жаростійкість і жароміцність, втомну витривалість/міцність, протидію зношуванню, фрикційні властивості, а також корозійну стійкість. Причому вище перераховані властивості суттєво залежать від морфології поверхні та мікроструктурних особливостей поверхневих шарів матеріалу.

Тому другий напрям стосується поверхневих методів модифікації, які полягають у інтенсивній пластичній деформації поверхні (ІПДП) конструкційних металів і сплавів з метою покращення їхніх механічних та фізичних властивостей. Відомо, що модифікація приповерхневих шарів матеріалів відіграє ключову роль для покращення втомних характеристик та подовження часу експлуатації відповідальних механізмів, з'єднань, деталей та конструкцій масивних агрегатів. Однією з основних переваг даного напрямку ІПД, порівняно із першим, яку варто

виділити, є можливість отримання міцних поверхневих деформаційних композитів за умови, що об'єм металу-матриці залишається пластичним, тобто у вихідному стані [6–7]. Саме таке явище забезпечує високий рівень зацікавленості вчених до пошуку нових технологій ПДП, у тому числі за рахунок комбінації існуючих і добре відпрацьованих методик.

Отже, розвиток, експериментальна база та дослідження у галузі поверхневих методів модифікації структури за допомогою інтенсивної пластичної деформації є важливою складовою суттєвого покращення механічних та фізичних властивостей матеріалів (особливо покращення корозійної стійкості та протидії зношуванню), що відбувається за рахунок їхнього наноструктурування [2]. Найбільш ефективними методиками даного напрямку є ультразвукова ударна обробка, ультразвукова дробоструменева обробка (УЗДО), дробоструменева (кулькоструменева) обробка (ДО), ультразвукова поверхнева прокатка (УЗПП), піскоструменева обробка (ПО), метод фрикційного перемішування (МФП), кульково-деформаційне полірування (КП), ультразвукова наномодифікація поверхні (УНМП) тощо [4–7].

## **1.2 Застосування методів ПД для покращення механічних властивостей металевих сплавів**

Механічні властивості, у тому числі й втомна витривалість матеріалів, вважаються одним із найважливіших факторів для виготовлення цілісних, ефективних та безпечно функціональних структурних компонентів, які піддаються багатократним механічним на термічним навантаженням. Втомна стійкість характеризується із точки зору відповідних параметрів, що засновані на високо- та малоцикловому втомному навантаженні. Час втомного життя складається із двох стадій: число циклів, що викликає ініціацію утворення тріщин та їх поширення. У процесі високоциклової втоми основною стадією є утворення тріщин, у той час як для низькоциклової втоми – поширення тріщин. Втомні тріщини незмінно ініціюються на поверхні сплаву, саме тому поверхнева модифікація

використовується для покращення втомного життя, затримуючи процес виникнення тріщин [5–8].

Наприклад, ультразвукова дробоструменева обробка поверхні суперсплаву IN718 за рахунок наноструктурування поверхневого шару сповільнює процес зародження втомних тріщин, у той час як внутрішня крупнозерниста структура перешкоджає їх поширенню [8]. Автори [9] стверджують, що внаслідок УЗДО подібних матеріалів формується тонкий наноструктурований шар, який можна називати природнім композитом, і підвищення властивостей міцності безпосередньо залежить від об'ємної частки наноструктурної складової у приповерхневій області.

У роботі [10] за допомогою методу ультразвукової наномодифікації поверхні вдалося значно підвищити втомну витривалість сплаву ATI 718 Plus. Досить показово, що швидкість поширення втомних тріщин виявляється на 66% меншою для УНМП обробленого зразку порівняно із вихідним. Одночасно із цим зафіксоване значне підвищення мікротвердості та рівню залишкових напружень: мікротвердість вихідного зразку становить 6,3 ГПа, а після УНМП – 9,7 ГПа, тобто зростає на 44% [10]. Аналогічний ефект впливу УНМП на механічні властивості Ti-Ni сплавів зазначається в [11]: твердість зростає із 220 *HV* до 410 *HV*, швидкість зносу зменшується на 25%, порівняно із необробленим зразком, та коефіцієнт тертя – на 10%.

Для покращення механічних властивостей поверхні сплавів, таких як, зносостійкість, корозійна стійкість, мікротвердість зазвичай застосовуються різноманітні методи ПДП, але їхня взаємна комбінація або комбінація із традиційними технологіями нанесення покриттів дозволяє отримати досить специфічні властивості і значно покращити комплекс технологічно важливих властивостей.

Для прикладу у роботі [12] проаналізовано вплив різних методик обробки сталі AISI 52100 на трибологічні характеристики. Основна суть полягає в отриманні бор-легованих алмазоподібних вуглецевих покриттів (B-DLC) методом

магнетронного плазмового розпилення на необроблений зразок та зразок після попередньо проведеної УЗУО.

Встановлено, що поверхневі шари комбіновано оброблених зразків складаються із бор-легованих алмазоподібних покриттів та модифікованої УЗУО нанокристалічної структури. Виміри мікротвердості за глибиною зразка показали, що його мікротвердість після попередньої УЗУО на 14% вища (із 760 *HV* зростає до 870 *HV*) порівняно із зразком без такої обробки (виключно В-DLC покриття) і цей ефект спостережується до глибини близько 250 мкм від поверхні. Можливим поясненням є зменшення розміру зерен та підвищення густини дислокацій внаслідок багатократної пластичної деформації. Перехід до нанокристалічного стану збільшує протяжність границь зерен та може повністю усунути або ускладнити ковзання дислокацій внаслідок інтенсифікації їх взаємодії, що і обумовлює підвищення твердості відповідно до ефекту Хола-Петча [12].

Попередня УЗУО також позитивно впливає на зносостійкі властивості сплаву. Підвищення коефіцієнту тертя та зменшення швидкості зносу порівняно із зразком із покриттям, отриманим магнетронним плазмовим розпиленням, становить близько 20% та 30%, відповідно (за схемою ковзаючого контакту). Під час циклічного зношування в режимі кочення втомна довговічність (кількість циклів без руйнування) зростає у декілька разів порівняно зі зразком без попередньої обробки. Покращення трибологічних характеристик пояснюється авторами [12] зменшенням різниці значень твердості сплаву та покриття завдяки ефектам, які виникають внаслідок УЗУО. Встановлено, що рівень напружень у вихідному зразку становить -983 МПа, тоді як після попередньої УЗУО спостерігається градієнтний розподіл залишкових напружень до глибини 200 мкм, причому найвище значення залишкових напружень -1650 МПа характерне для поверхні. Така суттєва різниця значень залишкових стискаючих напружень і є ключовим фактором підвищення зносостійких властивостей.

Метод УНМП з подальшим азотуванням високоміцної сталі 300М застосовано в [13]. Корозійні властивості сталі 300М дещо покращувались після УНПМ обробки, а додаткове азотування дозволило досягти найкращого ефекту,



оскільки потенціал корозії порівняно із вихідним зразком, підвищується до -0,56 В та -0,46 В, відповідно. На додачу, швидкість зношування внаслідок комбінованої обробки зменшується майже вдвічі ( $3,4 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н·м порівняно із  $6,3 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Н·м для вихідного зразку) [13].

У роботі [14] досліджено вплив дробоструменевої обробки, УНМП та їх комбінації на втомні характеристики сплаву AISI 304. Виявилось, що втомні характеристики можуть бути покращені ДО, але найдовша втомна витривалість спостерігається після УНМП. Комбінована обробка ДО+УНМП займає проміжне місце між ДО та УНМП [14].

Шляхом ультразвукової дробоструменевої обробки магнієвого сплаву AZ31 вдається сформувати нанокристалічний шар та градієнтну мікроструктуру товщиною близько 200 мкм [15] і суттєво покращити корозійні властивості (вдвічі зменшити швидкість корозії) внаслідок утворення захисних оксидних плівок на поверхні сплаву.

Дробоструменева обробка та кулькове полірування екструдованого високоміцного магнієвого сплаву ZK60 сприяють зміні приповерхневої мікроструктури та утворенню залишкових стискаючих напружень у поверхневих шарах матеріалу [16]. Втомна міцність після  $10^7$  циклів випробувань знаходиться на рівні 150 МПа, 175 МПа, 200 МПа для вихідного, ДО та КП зразків, відповідно. Тобто, внаслідок обробок відбувається підвищення багаточислової втомної міцності на 15% та 30%.

Отже, методи інтенсивної пластичної деформації широко використовуються для модифікування структури та властивостей поверхні різноманітних сплавів [17]. Досить важливим є підбір оптимальних режимів обробки, особливо комбінованої, для забезпечення необхідного рівня фізико-механічних властивостей, адже надлишкова ІПД може призвести до розтріскування поверхні, зменшення втомної витривалості та погіршення механічних властивостей загалом.

### **1.2.1 Вплив ІПДП на структуру і властивості алюмінієвих та мідних сплавів**

Алюмінієві та мідні сплави широко використовуються у машинобудуванні та інших галузях промисловості. Проте дані сплави характеризуються відносно невисокими захисними поверхневими властивостями, такими як, зносостійкість, жаростійкість і т.п. Тому досить важливим вбачається вивчення впливу ІПД на механічні властивості поверхні саме даних металів та сплавів.

У роботі [18] оцінено вплив УНМП на властивості міді. Виявляється, що у процесі УНМП відбувається наноструктурування поверхневих шарів міді і, як наслідок, – в області нанорозмірних зерен приріст міцності та нанотвердості складає близько 30%. Також даний вид поверхневої обробки підвищує межу текучості міді на 20%.

Для сплавів системи Cu-Zn спостерігається іноді неоднозначний вплив тих чи інших методів ІПДП на їхні властивості. Для прикладу в роботі [19] зазначається, що хоча методи ІПДП суттєво підвищують твердість та міцність даних сплавів внаслідок утворення ультрадисперсних та нанокристалічних приповерхневих зон, але з іншого боку можуть спричинити утворення шарів із різнорозмірними зернами та зародження двійників, які впливають на критичну величину міцності на розтяг. Тим не менш вдалим поєднанням легування у процесі виготовлення сплаву з подальшою ІПДП можна досягти суттєвого приросту механічних властивостей даних сплавів.

Застосування піскоструменевої обробки сплаву Cu-37Zn сприяє утворенню градієнтної нанокристалічної структури і тим самим дозволяє підвищити значення характеристик міцності та зносостійкості [20]. Відбувається формування трьох структурних рівнів у поверхневих шарах. Верхній шар (перший) товщиною близько 5 мкм завдяки високим значенням ступеню та швидкості деформації має нанокристалічну структуру, яка із глибиною стає менш рівноважною. Другий середньо-деформований шар включає нанокристалічні, ультракристалічні та мікрокристалічні зерна із сумішшю об'ємоцентрованої та орторомбічної структур, що з'являються на глибині від 5 мкм до 30 мкм. На глибині 15 мкм виявлено

витончену об'ємоцентровану кубічну структуру та гексагональну мартенситну фазу. Третій внутрішній шар на глибині 60 мкм характеризується полігональним кутом розорієнтування зерен  $8^{\circ}$ – $10^{\circ}$ , розмір яких відповідає ультрамікрокристалічному та мікрокристалічному станам [20].

Одним із найефективніших методів ПДП є ультразвукова ударна обробка [7, 17]. Суть даного методу полягає у використанні енергії ультразвукових коливань для покращення механічних властивостей і інших характеристик багатьох матеріалів. УЗУО обумовлює створення наноструктурованого шару значної товщини із підвищеним рівнем залишкових стискаючих напружень. У роботі [21] цим методом успішно проведено модифікацію біметалевого композиту зі сталі AISI 1020 (нижня частина) та CuC3Sn11 сплаву (верхня частина). Передусім сформовано наноструктурований шар товщиною близько 180 мкм із розміром структурних складових близько 30 нм–35 нм (розмір зерен вихідного сплаву становить близько 20 мкм–80 мкм). Шорсткість поверхні зменшується майже вдвічі порівняно із вихідним зразком і становить 0,26 мкм. Спостерігається також суттєве збільшення рівня залишкових стискаючих напружень внаслідок УЗУО порівняно із вихідним станом, -412 МПа проти -116 МПа, відповідно, а також збільшення мікротвердості до значення 10 ГПа порівняно з 4 ГПа для вихідного стану. Але найголовніше – після УЗУО спостерігається явна тенденція до покращення фрикційних та зносостійких властивостей досліджених сплавів: коефіцієнт тертя зменшується з 0,34 до 0,20, а швидкість зносу – з  $9.4 \cdot 10^{-10}$  мм<sup>3</sup>/Н·м до  $4.2 \cdot 10^{-10}$  мм<sup>3</sup>/Н·м. На додачу, покращується стійкість до появи подряпин та тріщин [21].

Ультразвукова ударна обробка мідних сплавів є ефективною не тільки в повітряному, а і в інших середовищах. Так УЗУО латуні ЛС59-1 в середовищі Аг (аргону) обумовлює підвищення мікротвердості поверхні до 180% та нанотвердості локальних ділянок до 3,2 ГПа порівняно з 1,6 ГПа у вихідному стані, а також характеристик зносостійкості [22]. В середовищі рідкого азоту УЗУО сприяє підвищенню мікротвердості поверхневих шарів латуні ЛС59-1 до 2-х разів (а отже й підвищенню міцності) та суттєвому зменшенню розміру зерна до 10 разів за

рахунок утворення великої кількості структурних дефектів, зокрема двійників та зсувних смуг із великою густиною дислокацій [23].

УЗУО виявляється корисною і для підвищення зносостійкості (до 15%) та мікротвердості (до 30%) порошкових спечених покриттів на основі мідних сплавів CuPb10Sn10, CuPb24Sn4 та CuPb24Sn на поверхні сталі AISI 1010 [24].

Подібні дослідження проведені і у роботі [25], де досліджували вплив високоінтенсивної ультразвукової кулькової обробки на рівень трибологічних властивостей спечених покриттів із матеріалу на основі міді CuC3Sn11 на поверхні сталі SAE 1020. Автори виявили, що така модифікація позитивно впливає на підвищення мікротвердості до 25%, а також суттєво зменшує коефіцієнт тертя до 40%. Саме ці результати пояснюють й підвищення опору зношуванню покриття за сухих та змащувальних умов до 10%–15% [25].

Вплив ультразвукової наномодифікації поверхні на механічні та трибологічні властивості аналогічного біметалічного композиту (покриття із матеріалу на основі міді CuC<sub>3</sub>Sn<sub>11</sub> на поверхні сталі SAE 1020) досліджений в [26]. Подібно до вищезгаданих робіт, зафіксоване формування наноструктурного (64 нм) поверхневого шару товщиною близько 200 мкм (вихідний розмір зерен – 77 мкм). Мікротвердість поверхневих шарів внаслідок обробки зростає до 4 разів, тобто із 2,2 ГПа до 8 ГПа–9,5 ГПа, при цьому зменшується шорсткість поверхні з 0,52 мкм до 0,32 мкм та пористість приповерхневих шарів. Склерометричні дослідження показали значне зменшення глибини та товщини утворених канавок, що безпосередньо підтверджує підвищення зносостійких властивостей. Швидкість зносу, за сухого та змащувального режимів, для необробленого зразка становить  $11 \cdot 10^{-11}$  мм<sup>3</sup>/Н·м та  $0,4 \cdot 10^{-11}$  мм<sup>3</sup>/Н·м, відповідно. А для обробленого зразка –  $4 \cdot 10^{-11}$  мм<sup>3</sup>/Н·м за абсолютної відсутності зносу. При цьому коефіцієнт тертя становить в середньому 0,75 та 0,43 для необробленого та обробленого зразків, відповідно [26].

Застосування методів інтенсивної пластичної деформації дозволяє досягти подібних результатів і для алюмінієвих сплавів. До прикладу, у роботі [27] досліджено можливість зміцнення чистого Al інтерметалідними частинками TiAl

за допомогою рівноканального пресування. Встановлено, що інтенсивні деформаційні процеси дозволяють досягти однорідного розподілу армуючих частинок за умови цілком задовільної адгезії із металом-матрицею. Причому межа текучості композитних матеріалів зростає із збільшенням числа проходів (до 75%).

У роботі [28] досліджено вплив ультразвукової ударної обробки на повітрі та у середовищі аргону на механічні властивості поверхні алюмінієвого сплаву 2024. Встановлено досить цікавий факт, що високоенергетичні багатократні зіткнення бойка із армко-заліза із оброблюваною поверхнею сплаву обумовлюють механічне легування останньої залізом внаслідок твердотілого зварювання матеріалу бойка із алюмінієм. Виявлено, що у процесі обробки відбувається утворення окисдно-інтерметалідного шару товщиною від 15 мкм до 35 мкм із мікротвердістю близько 4 ГПа–9 ГПа після обробок в аргоні та на повітрі, відповідно. При цьому поляризаційні тести показали, що синтезовані шари характеризуються меншими швидкостями корозії та більш електропозитивними значеннями потенціалів корозії, порівняно із вихідним сплавом, а найкращий результат зафіксований для випадку УЗУО на повітрі [28].

Ультразвукова наномодифікація поверхні алюмінієвого сплаву A16061-T6 дозволяє сформувати приповерхневий нано- та субзеренний шар досить значної товщини  $\sim 70$  мкм [29] і сприяє суттєвому покращенню коефіцієнту тертя та зносостійкості сплаву (до 25% порівняно із вихідним станом).

Дослідження впливу ультразвукової дробоструменевої обробки на низькоциклічну втомну поведінку алюмінієвого сплаву 7075 показало, що змін фазового складу не відбувається, проте спостерігається наноструктуризація поверхневих шарів сплаву (середній розмір зерен після обробки становить 18 нм–20 нм, порівняно із 78 мкм для вихідного сплаву) [30]. Також виявлено, що УЗДО позитивно впливає на втомну міцність сплаву, особливо за низьких амплітуд деформації. Для прикладу, кількість циклів, котрі витримує зразок за низькоамплітудних умов навантаження тривалістю 60 с, змінюється із 478 разів для вихідного сплаву до 13226 разів. Загалом найсуттєвіше підвищення втомної витривалості спостерігається для зразка після УЗДО тривалістю 180 с (найвища

кількість циклів – 14544, із подальшим підвищенням тривалості обробки до 300 с кількість циклів різко зменшується до 6401) [30].

Вплив декількох видів ІПДП та термічного лазерного зміцнення (ЛЗ) на механічні властивості алюмінієвого сплаву 7075-T73 проаналізовано в [31]. Встановлено, що ЛЗ, ДО, УЗДО та кулькове полірування (КП) по-різному впливають на шорсткість поверхні: для вихідного полірованого зразка вона становить – 1 мкм, після КП – 5 мкм, після ДО – 18 мкм, після УЗДО – 9 мкм, після ЛЗ – 20 мкм, тобто всі види обробки підвищують рівень шорсткості, проте найпомітніший вплив викликає саме лазерна обробка. Виявлене й суттєве підвищення твердості поверхні та приповерхневих областей сплаву Al 7075-T73 після усіх видів обробок. Для прикладу, мікротвердість на різних відстанях від поверхні за різних методів обробки складає: КП на поверхні – 176 *HV*, КП на глибині 400 мкм – 173 *HV*; ДО на поверхні – 173 *HV*, ДО на глибині 400 мкм – 163 *HV*; УЗДО на поверхні – 184 *HV*, УЗДО на глибині 400 мкм – 164 *HV*; ЛЗ на поверхні – 177 *HV*, ЛЗ на глибині 400 мкм – 162 *HV*. Також показано, що глибина поширення залишкових стискаючих напружень менша для ДО та УЗДО порівняно із ЛЗ та КП: КП – 360 МПа, ДО – 250 МПа, УЗДО – 260 МПа, ЛЗ – 300 МПа [31].

Досить часто УЗУО застосовується як альтернативна техніка для покращення стійкості та витривалості конструкцій з легких металів (а також їх зварних з'єднань), в основному це стосується запобігання розвитку тріщин під час динамічних навантажень. Цьому сприяє виникнення залишкових стискаючих напружень в приповерхневих шарах, яке, наприклад, дозволяє підвищити механічні властивості алюмінієвого сплаву АД-31 внаслідок УЗУО до 24% [2]. Уповільнення розвитку втомних тріщин після УЗУО характерне і для алюмінієвого сплаву 2024-T3 [32]. Проте існують певні особливості, адже менш інтенсивний деформаційний вплив іноді може сприяти досягненню найкращого ефекту. Отже, вибір оптимального режиму УЗУО повинен проводитись для кожного конкретного випадку, як це продемонстровано для високоміцного алюмінієвого сплаву 7A52 в [33]. А загалом за допомогою УЗУО можна досягти підвищення втомної міцності зварних з'єднань до 32%. Причому дана обробка також сприяє суттєвому

покращенню морфології поверхні, подрібненню зерна та суттєвому підвищенню мікротвердості за рахунок створення залишкових стискаючих напружень [33].

Слід зазначити, що методи ультразвукової поверхневої модифікації знаходять своє застосування у 3D-галузі. Так у роботі [34] встановлено, що ультразвукова нанокристалічна модифікація поверхні алюмінієвого сплаву AlSi10Mg, виготовленого методом прямого лазерного спікання, сприяє зменшенню шорсткості поверхні з 18 мкм до 3,5 мкм, а також значному зменшенню пористості поверхні. Вважається, що такий метод обробки дозволяє підвищити втомні та зносостійкі характеристики подібних алюмінієвих матеріалів [34].

Можна підсумувати, що методи ПДП дозволяють не лише суттєво покращити механічні властивості алюмінію, міді та їх сплавів, а й провести механічне легування поверхневих шарів дисперсними порошками із метою досягнення комплексу унікальних властивостей.

### **1.2.2 Вплив ПДП на структуру та властивості титанового сплаву ВТ6**

Титанові сплави характеризуються досить високим рівнем механічних та фізичних властивостей. Саме тому вони широко використовуються у якості конструкційних матеріалів у різноманітних важливих галузях промисловості, таких як, авіа- та машинобудування. Проте навіть такі сплави мають ряд недоліків, що унеможлиблює їх використання, зокрема, у відповідальних вузлах конструкцій та агрегатів. Тому досить актуальним напрямком досліджень є модифікація властивостей титанових сплавів різноманітними об'ємними або поверхневими методами ПД.

Варто вказати, що титан та його сплави зазнають певного рівня обмежень в області трибології за рахунок високого коефіцієнту тертя та відносно низької зносостійкості [35]. Методами ПД, зокрема УНМП, можна значно підвищити дані характеристики, а саме збільшити мікротвердість, втомну міцність та зносостійкість. Також комбінація із іншими методами, такими як, термообробка, азотування і т.п. сприяє додатковому покращенню комплексу властивостей [35]. Наприклад, комбінацією ультразвукової ударної обробки з електроіскровим

легуванням реалізується можливість синтезу інтерметалідного покриття Ti-Al на поверхні титанового сплаву Ti-6Al-4V [36]. Додаткова УЗУО сприяє підвищенню мікротвердості синтезованого оксидно-інтерметалідного покриття за рахунок наклепування та створення залишкових стискаючих напружень. В результаті підвищується зносостійкість та втомна витривалість [36].

У роботі [37] вивчено вплив методу ультразвукової поверхневої прокатки на втомні характеристики титанового сплаву Ti-6Al-4V в процесі деформації вигину. Встановлено, що УПП сприяє утворенню зони залишкових напружень стиснення до глибини близько 530 мкм (із максимальним значенням  $\sim 930$  МПа), що обумовлює суттєве підвищення мікротвердості (до 25% порівняно із вихідним станом) та опору до втомного руйнування на 72%. До того ж дана обробка сприяє уповільненню росту втомних тріщин під впливом навантажень [37].

Після ультразвукової ударної обробки сплаву Ti-6Al-4V у повітряному середовищі спостерігається підвищення втомної міцності до 60% та терміну його служби на 2 порядки величини за прикладених навантажень близько 400 МПа [38]. Даний ефект може частково бути пояснений значним підвищенням мікротвердості – до 65%. До того ж, внаслідок УЗУО суттєво зменшується шорсткість поверхні (до 4 разів) та повністю зникає пористість у шарі завтовшки близько 200 мкм. УЗУО в середовищі рідкого азоту додатково сприяє підвищенню поверхневої мікротвердості титанового сплаву Ti-6Al-4V до 3-х разів за рахунок утворення композитного шару, що складається з ультрадисперсних зерен, нітридів та оксинітридів компонентів сплаву [39].

Відомо, що методи модифікації поверхні є досить прогресивними з точки зору зменшення коефіцієнту тертя та пом'якшення пошкоджень, пов'язаних із руйнуванням за механізмом «фреттингу». Мета роботи [40] – покращення зносостійкості «фреттингу» та фрикційних характеристик комерційного чистого титану та сплаву Ti6Al4V методом УНМП. Загалом стійкість до зносу «фреттингу» внаслідок обробки вдалося підвищити до 25%–50% для обох зразків. Коефіцієнт тертя необробленого зразку Ti складає в середньому 0,46, тоді як після УНПМ він досягає 0,37. Для Ti6Al4V подібна картина: 0,44 – для необробленого та 0,32 – після



обробки. Канавка зносу за діаметром та глибиною проникнення для модифікованих за допомогою УНМП зразків набагато дрібніша, ніж для необробленого [40].

Окрім того, УНМП обумовлює зменшення розміру зерна чистого Ті із 35,5 мкм до 200 нм, а для Ті6А14V – подрібнення  $\alpha$ - та  $\beta$ -фаз із 9,9 мкм та 3,8 мкм до 1,2 мкм та 0,8 мкм, відповідно. Поверхнева твердість Ті та сплаву Ті6А14V зростає із 146 *HV* до 193 *HV* та із 328 *HV* до 379 *HV*, відповідно, після УНМП. Найбільші поверхневі стискаючі залишкові напруження зразків після УНМП виникають у вищих поверхневих шарах і становлять 1279,4 МПа та 1142,7 МПа для Ті та сплаву Ті6А14V, відповідно [40].

Досить цікаві результати стосовно корозійної поведінки сплаву Ті6А14V після обробки поверхні механічним стиранням (МС) отримані в [41]. Встановлено, що внаслідок МС відбувається формування нанокристалічного/оксидного поверхневого шару, при цьому потенціал корозії змінюється до більш електропозитивних значень (-330 В для необробленого зразка та -235 В для МС зразку, відповідно), а струм корозії зменшується із 52 нА/см<sup>3</sup> до 22 нА/см<sup>3</sup>. Також виявлено зміни розподілу елементів у поверхневих шарах сплаву до та після обробки, зокрема збільшення вмісту кисню у поверхневих шарах з 8% до 22%, тобто МС обумовлює зростання оксидної плівки на поверхні сплав. Максимальне значення мікротвердості після МС – 450 *HV* (для вихідного зразку близько 300 *HV*) [41].

Представляють інтерес і комбіновані методи обробки. До прикладу, у роботі [31] встановлено, що ЛЗ, ДО, УЗДО та КП сплаву Ті6А14V у більшості випадків значно не змінюють шорсткості поверхні, яка для полірованого зразка становить – 0,5 мкм, після КП – 1,5 мкм, після ДО – 8 мкм, після УЗДО – 4 мкм, після ЛЗ – 18 мкм. На відміну від механічних видів обробки, термічний вплив викликає досить значні зміни шорсткості поверхні, що може бути пов'язано із процесами окиснення та термічного відшаровування новоутворених оксидів [31]. Що стосується приповерхневих залишкових стискаючих напружень, то після ДО та УЗДО сплаву Ті6А14V вони були вищими, ніж після ЛЗ, однак найвищий рівень залишкових напружень забезпечує КП (КП – 820 МПа, ДО – 720 МПа, УЗДО –

750 МПа, ЛЗ – 570 МПа). Також виявлено значне підвищення мікротвердості для усіх механічних методів обробки. Із цим пов'язані наступні результати: час втомного життя та зносостійкість були найбільш помітно підвищені методом КП, за яким слідують ДО та УЗДО, тоді як відгук на ЛЗ був несуттєвим [31].

Автори [42] мали за мету перевірити вплив декількох видів кінцевих обробок, таких як термообробка (ТО), ультразвукова поверхнева прокатка (УЗПП) та ультразвукова поверхнева прокатка із постійним струмом (УЗПП-пс) на механічні властивості зразків титанового сплаву  $Ti6Al4V$ , отриманого селективним лазерним плавленням. Результати показують, що УЗПП та УЗПП-пс сприяють зменшенню шорсткості поверхні попередньо обробленого зразка, що пояснюється дуже інтенсивною пластичною деформацією поверхні, на відміну від ТО зразка. Причому нагрівання постійним струмом сприятливо впливає на заліковування поверхневих дефектів матричного сплаву [42]. Автори стверджують, що попередня лазерна обробка трансформує голчасті мартенситні включення в пластинчасту суміш  $\alpha+\beta$ , яка в подальшому розбивається внаслідок УЗПП та УЗПП-пс на наноструктури із високою щільністю сплутаних дислокацій, із розміром складових близько 65 нм. Твердість попередньо оброблених зразків підвищується із 3,3 ГПа до 3,9 ГПа та 4,25 ГПа, внаслідок УЗПП та УЗПП-пс, відповідно, а розтягуючі залишкові напруження вихідних зразків нівелюються після термообробки та перетворюються на залишкові напруження стискання внаслідок подальшої ПД, що є передумовою для підвищення зносостійких властивостей [42].

У подальшому показано, що після УЗПП-пс спостерігається найменша швидкість зношування  $1 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ , порівняно із вихідним ( $4 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ ), термообробленим ( $2 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ ) та УЗПП зразками ( $5 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ ). Відповідно до змін швидкості зношування, коефіцієнт тертя також поступово зменшується. Таке помітне покращення зносостійкості оброблених зразків автори пояснюють модифікацією за змащувальним механізмом, підвищенням мікротвердості та залишкових стискаючих напружень. Більш того, зносостійкість УЗПП-пс зразків зменшується за глибиною приповерхневих шарів внаслідок ефекту градієнтного зміцнення або наклепу [42].

Дослідженню впливу УНМП на ефективність азотування сплаву  $\text{Ti6Al4V}$  за температур  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  та  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  присвячено [43]. Внаслідок УНМП формується зона інтенсивної пластичної деформації товщиною близько  $10\text{ мкм}$  із високим вмістом нанорозмірних зерен ( $30\text{ нм}$ – $130\text{ нм}$ ), що обумовлює потовщення нітридного шару на  $0,264\text{ мкм}$ – $0,278\text{ мкм}$  після азотування за обраних температур. Мікротвердість зразків після УНМП зростає до  $411\text{ HV}$  у порівнянні із вихідним станом ( $314\text{ HV}$ ), а після азотування – до  $482\text{ HV}$  та  $515\text{ HV}$  для  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  та  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , відповідно. Комбінована обробка збільшує ці значення до  $591\text{ HV}$  та  $602\text{ HV}$ . Результати свідчать, що попередня УНМП підвищує адсорбцію азоту та його реакційну здатність за рахунок продукування високої щільності дислокацій та границь зерен, які є ефективними каналами прискореної дифузії азоту. Варто наголосити, що азотування за температури  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  помітно підвищує розмір зерна, що супроводжується знеміцненням титанового сплаву, а також зменшенням адгезії між нітридним шаром та субстратом. Тому вибір оптимальних режимів обробки є актуальним завданням [43].

Робота [44] присвячена дослідженню впливу комбінації локального термічного впливу (ЛТВ) та УНМП на механічні та трибологічні властивості сплаву  $\text{Ti6Al4V}$ . Процес ЛТВ за різних температур супроводжується формуванням оксидних пасивуючих плівок алюмінію та титану, які в подальшому зазнають перебудови внаслідок УНМП (руйнування із супутнім подрібненням та подальшим утворенням нового композитного оксидного шару). Розмір зерна УНМП зразків зменшується у порівнянні із необробленими, що підтверджується рентгенівськими даними. Згідно до рівняння Хола-Петча, можна сказати, що менший розмір зерна – вища твердість та міцність [44]. Шорсткість поверхні після комбінованої обробки зменшується на декілька сотих  $\text{мкм}$  порівняно із виключно ЛТВ для кожної пари дослідних зразків –  $0,39\text{ мкм}$  для ЛТВ за температури  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $0,33\text{ мкм}$  – для ЛТВ+УНМП за тієї ж температури. Значення поверхневої мікротвердості підвищуються із зростанням температури ЛТВ, а подальша УНМП обумовлює додаткове зміцнення: ЛТВ за температур  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $510\text{ HV}$ ,  $550\text{ HV}$ ,  $700\text{ HV}$ , відповідно, а ЛТВ+УНМП –  $615\text{ HV}$ ,  $910\text{ HV}$  та  $935\text{ HV}$ , відповідно [44].

Комбінована обробка у кожному випадку забезпечує зменшення коефіцієнту тертя на 0,05 – 0,1 одиниць, а середні значення – 0,73 та 0,68 одиниць, відповідно. Стосовно зносостійкості, то найсуттєвіша різниця швидкості зносу виявлена для зразків за вищих температур 600 °C та 800 °C, де  $7,5 \cdot 10^{-6} \text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$  та  $6,8 \cdot 10^{-6} \text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$  – для ЛТВ зразка, та  $1,3 \cdot 10^{-6} \text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$  та  $1,1 \cdot 10^{-6} \text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$  – для комбінованого впливу [44].

Останнім часом досліджується також можливість модифікації поверхні титанових матеріалів, що виготовлені не за допомогою традиційних методів ливарного виробництва, а 3D-друком. Так автори роботи [45] вивчали можливість застосування УНМП для покращення комплексу механічних властивостей сплаву Ti6Al4V надрукованого на 3D-принтері методом прямого лазерного спікання (ПЛС), адже, на жаль, даному типу матеріалів притаманна низька якість поверхні, високі залишкові розтягуючі напруження та значна пористість. Встановлено, що УНМП значно підвищує якість поверхні, щільність приповерхневих шарів та модифікує залишкові напруження на стискаючі (до досить високих значень - 1644 МПа). Як наслідок – підвищується цілий комплекс механічних властивостей, зокрема значно покращуються втомні характеристики під час згину та кручення. Досягнуто збільшення втомної довговічності майже до 3-х разів при циклічних навантаженнях 400 МПа, а також зменшення пористості та шорсткості поверхні до 69%.

Автори [46] також вивчали вплив ультразвукової ударної обробки на властивості титанового сплаву Ti-6Al-4V, виготовленого методом ПЛС. Зазначається можливість підвищення втомної довговічності на 192% порівняно із вихідним станом (за циклічного навантаження 400 МПа) та зменшення шорсткості поверхні до 3-х разів.

Можна підсумувати, що методи ІПДП дозволяють суттєво підвищити механічні властивості технічно чистого титану та його сплавів, а оптимізована комбінація декількох методів обробки – забезпечити отримання комплексу унікальних властивостей, що може суттєво розширити сфери використання титанових сплавів.

### 1.3 Захисні покриття та методи їх нанесення

Існує багато методів підвищення ресурсу деталей конструкцій за рахунок легування (термічне, електроіскрове, механічне легування), нанесення захисних покриттів, тощо. Ефективним методом покращення фізико-механічних властивостей сплавів є синтез захисних покриттів, які прийнято поділяти на дифузійні та конденсаційні [47, 48]. Дифузійні представляють собою захисні покриття, в процесі синтезу та подальшого відпалу яких, відбувається взаємна дифузія між хімічними елементами матеріалу-основи (Ті – у випадку сплаву ВТ6) та матеріалу, що осаджується на поверхню останнього. Тобто, хімічний склад, а отже, і комплекс властивостей даних захисних покриттів визначається не лише матеріалом, що осаджується, але й складом матеріалу-основи.

Найпоширеніші методи осадження дифузійних захисних покриттів [47]: дифузійне насичення поверхні, наприклад, вакуумним осадженням або імпульсним методом; шлікерний метод; золь-гель метод; гаряче занурення деталей до розплаву захисного матеріалу; електрохімічні та хімічні методи, електроіскрове легування.

Конденсаційні захисні покриття представляють собою покриття із яскраво вираженою перехідною зоною між осаджуваним матеріалом та матеріалом основи. Тобто, структура та склад даних покриттів визначаються виключно матеріалом, що осаджується та технологією нанесення даного матеріалу. В цілому методи отримання конденсаційних захисних покриттів зазнали більшої поширеності, ніж дифузійні, внаслідок можливості зміни (керування) фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей покриттів, а також синтезу багат шарових, комбінованих та композиційних покриттів [28, 38, 47]. Варто додати, що саме за рахунок нанесення конденсаційних покриттів відбувається суттєве збільшення жаростійких властивостей обробленої деталі.

Найбільш поширені в промисловості методи нанесення конденсаційних покриттів [47]: термічне вакуумне випаровування; катодне розпорошення; іонно-плазмове та плазмове осадження; електронно-променеве осадження та інші.

Також перспективним напрямком захисту металевих виробів є синтез алюмінідних жаростійких покриттів на їх поверхні. Основним вектором розвитку

даного методу є покращення властивостей покриттів за рахунок ускладнення їх хімічного складу та переходу від одношарових покриттів до багатошарових. При цьому даний метод нанесення покриттів неможливо віднести до дифузійних чи конденсаційних окремо, оскільки він містить комбінацію декількох матеріалознавчих процесів.

Широкого застосування здобув метод підвищення жаростійкості шляхом насичення поверхні конструкцій у порошкових сумішах. Варто відмітити й інші поширені методи покращення жаростійких властивостей: газотермічне осадження на поверхню порошків із багатокомпонентних сплавів; електронно-променеве осадження покриттів з парової фази [47, 48].

Також одним з найпоширеніших методів захисту матеріалів та підвищення їх фізико-механічних властивостей є електроіскрове легування. До прикладу, у роботі [49] шляхом нанесення покриття Cr на поверхню сплаву Fe + 2,5% Cr (мас.) вдалося підвищити мікротвердість до 10,6 ГПа. Ці ж автори [50] показали, що легування сталі Ст.3 міддю Cu та Cr сприяє підвищенню зносостійкості поверхні до 4 разів порівняно із вихідним станом.

Можна підсумувати, що більшість сучасних методів синтезу захисних покриттів належить до дороговартісних та складних технологічних процесів із певним рівнем обмежень [47, 48]. Тому на увагу заслуговують методи створення захисних покриттів, які базуються на ППД поверхні з використанням порошків оксидів, нітридів та інших сполук.

### **1.3.1 Захисні покриття $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC**

Оксид алюмінію – неорганічна сполука алюмінію з киснем стехіометричного складу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Має температуру плавлення 2044 °С. Не взаємодіє з водою, практично не розчиняється кислотами, має високу корозійну стійкість. У промисловості використовується для захисту металів від корозії, виготовлення кераміки та інших цілей [51, 52]. Також може застосовуватися для виготовлення композиційних матеріалів за допомогою порошкової металургії, наприклад, Al/Mg/Cu/Ti, армованого частинками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [53]. У цьому випадку збільшення

вмісту оксиду алюмінію до 15% (мас.) зумовлює різке зростання мікротвердості та покращення механічних властивостей за умов достатньо рівномірного розподілу частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в композитах на основі Al та Cu. Подібні результати отримані у роботі [54], в якій досліджено можливість покращення механічних властивостей композиту, отриманого методом гарячого пресування  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Al та Ti. Дійсно, додавання частинок оксиду алюмінію обумовлює значне підвищення мікротвердості та зносостійкості даного композиту.

Найбільш поширеним методом ІПД поверхні для втілення до приповерхневих шарів оброблюваного матеріалу дисперсних порошків є МФП, в якому циліндричний стрижень спеціальної форми, втілюється, обертається і переміщується вздовж поверхні за певного навантаження [55]. За допомогою МФП з порошком оксиду  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вдалося втричі підвищити мікротвердість поверхні алюмінієвих сплавів 6082 [56] і Д16 [57].

Нітрид кремнію – бінарна неорганічна хімічна сполука кремнію та азоту  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Існує декілька модифікацій в природі. Найпоширеніші з них –  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  та  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  [58]. В основному використовується для підвищення зносостійкості агрегатів та деталей конструкцій. Також матеріали на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$  набули застосування в хімічному машинобудуванні, турбобудуванні та електроніці, завдяки високому рівню механічних та фізико-хімічних властивостей.

Варто відмітити, що найперспективнішим вектором застосування  $\text{Si}_3\text{N}_4$  є високотемпературне машинобудування. Прогнозується, що більш систематичні дослідження та покращення властивостей нітриду кремнію сприятиме створенню жаростійких та жароміцних матеріалів, котрі зможуть працювати за температур  $\sim 2000^\circ\text{C}$  [58]. Загалом нітрид кремнію може використовуватися як допоміжний матеріал композитів, до прикладу, в [59] створено композиційний матеріал на основі AgCuTi збагачений нано-частинками  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Даний матеріал придатний для нанесення кераміки та створення зварних з'єднань.

Нанесення покриття з нітриду кремнію на титан методом імплантації проведене в [60] для запобігання виникнення оксидних плівок титану із поганою адгезією в процесі виготовлення зубних протезів. Таке покриття слугує

ефективним бар'єром для дифузії кисню до титанової матриці, що суттєво поліпшує процес з'єднання титану та кераміки.

Карбід кремнію з високою температурою плавлення ( $2730^{\circ}\text{C}$ ), високою твердістю (29 ГПа) і низькою щільністю ( $3,21\text{ г/см}^3$ ) є дуже привабливим і може бути перспективним матеріалом в якості зміцнювальної фази для підвищення зносостійкості та інших властивостей завдяки його високій жароміцності, окислостійкості, хімічній та радіаційній стійкості. Даний матеріал успішно використовується для модифікації поверхневих шарів конструкційних сплавів та створення композиційних покриттів на їх поверхні. До прикладу, в [61] показано, що армування поверхневих шарів алюмінієвого сплаву АМг6 частинками SiC дозволяє підвищити міцність та зносостійкість до  $\sim 60\%$ .

Для формування деформаційних нанокомпозитів на поверхні алюмінієвого сплаву Д16 методом УЗУО у [62] використано дисперсні порошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ , BN з розміром частинок 20 мкм–30 мкм. Обробка проводилась в інертному середовищі з метою гальмування механохімічних процесів окиснення. Подрібнення та втілення частинок порошків з одночасною наноструктуризацією матричного сплаву дозволило досягти максимального зміцнення до 350% та зростання зносостійкості до 7-ми разів поверхні сплаву Д16 за умов армування частинками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{B}_4\text{C}$ .

В роботі [63] порошок SiC (фракція 0,7 мкм) наносився за допомогою МФП на поверхню алюмінієвого сплаву 5083 у вигляді суспензії на основі метанолу. Сформований композитний шар товщиною 50 мкм–200 мкм з об'ємною концентрацією частинок SiC близько 27% забезпечує подвійне зміцнення поверхні. А внаслідок використання порошку SiC (початковий розмір 0,5 мкм) під час обробки поверхні алюмінію стальними кульками, розміщеними в ультразвуковому стакані, одержано поверхневий композит товщиною 30 мкм з об'ємною часткою карбиду близько 10% із втричі вищою мікротвердістю [64].

Армування міді частинками карбиду титану з використанням МФП сприяє утворенню дрібнозернистої поверхневої структури з рівномірним розподілом TiC в міді та задовільною адгезією [65]. В результаті спостерігається суттєве



підвищення мікротвердості до  $\sim 2$  разів ( $117\text{ HV}$  проти  $65\text{ HV}$ ) та зменшення швидкості зношування порівняно із чистою міддю.

Аналогічні результати отримані в [66] під час застосування МФП з частинками  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{SiC}$  для покращення механічних властивостей міді. Досягнуте суттєве покращення зносостійких властивостей (зменшення швидкості зношування до 80%) для всіх досліджуваних випадків. Внаслідок армування порошком  $\text{B}_4\text{C}$  значення мікротвердості зростає до  $135\text{ HV}$  порівняно з вихідним станом  $\sim 75\text{ HV}$ .

В таблиці 1.1 наведено механічні властивості деяких поширених матеріалів, які використовуються для синтезу композиційних покриттів різними методами ПД.

Таблиця 1.1 – Механічні властивості матеріалів, що використовуються для синтезу композиційних покриттів [67–73]

Матеріал	$HV$ , ГПа	$K_{1C}$ , МПа/м <sup>1/2</sup>
$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\sim 22$	2,8–3,9
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\sim 15$	4,9–5,5
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\sim 14$	5,4–6,1
$\text{SiC}$	$\sim 29$	3,4–4

Механічні властивості даних матеріалів залежать від методу отримання, однак, порошки такого складу мають низьку тріщиностійкість, тому можна очікувати їх значного подрібнення в процесі інтенсивної пластичної деформації, а також високої зносостійкості синтезованих покриттів зважаючи на високі значення мікротвердості. Аналіз літературних джерел свідчить, що загалом рівень зміцнення поверхневих шарів за умов ПД визначається розміром та вмістом армувальних частинок.

### 1.3.2 Формування композитних покриттів за допомогою УЗУО з порошками

Відомо, що методи ІПД, у тому числі УЗУО, є досить гнучкими з технологічної точки зору і тому можуть застосовуватися не лише для безпосередньої обробки поверхневих шарів деталей готових конструкцій, зварних з'єднань, а і для синтезу композитних (композиційних) покриттів з використанням порошкових матеріалів.

Розглянемо можливості використання УЗУО для синтезу композитних покриттів на прикладі алюмінієвих сплавів, котрі використовуються у машинобудівельній та авіаційній промисловостях. До прикладу, робота [74] присвячена УЗУО-модифікації поверхневих шарів комерційно чистого Al (ср-Al) частинками Ti та AlCuFe. Авторами встановлено, що результатом механічного легування є утворення відносно рівномірних композитних шарів у приповерхневих зонах ср-Al із розміром зерен близько 0,1 мкм–2 мкм, причому для випадку армування Ti відбувається утворення інтерметалідних з'єднань  $Ti_3Al$ . Виявлені особливості пояснюють значне підвищення міцності, зносостійкості та мікротвердості до 1,3 ГПа порівняно із вихідним станом ср-Al (0,28 ГПа) [74].

Ti ж автори [75] довели ефективність УЗУО модифікації та армування частинками AlCuFe алюмінієвого сплаву Al-6Mg. Формування композитно-модифікованого шару товщиною близько 40 мкм із рівномірно розподіленими армувальними частинками AlCuFe супроводжується суттєвим підвищенням мікротвердості до 1,13 ГПа та 2,09 ГПа за рахунок УЗУО та УЗУО-армування, відповідно, порівняно із вихідним станом (0,75 ГПа). Залишкові стискаючі напруження при цьому знаходяться на рівні -108 МПа та -138 МПа. Такий вид обробки забезпечує досить високу пластичність та стійкість до втомних пошкоджень/утворення тріщин, а отже підвищену втомну міцність [75].

Механічне легування приповерхневих шарів алюмінієвого сплаву Al-6Mg шляхом УЗУО з частинками  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  застосовано також в [76]. Внаслідок механічного змішування металу-матриці та армуючих квазікристалічних частинок  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ , а також значного диспергування компонентів утворюються

композитні шари товщиною 40 мкм–50 мкм з високою гомогенністю розподілу квазічастинок, котрі щільно “вбиті” до матриці. Дані шари містять гомогенні дрібно- (0,5 мкм–3 мкм) або грубодисперсні (близько 15 мкм) квазікристалічні частинки із об’ємним вмістом приблизно 9% та 22%, відповідно. УЗУО обумовлює зростання мікротвердості (1,13 ГПа), а додаткове армування квазікристалічними частинками дозволяє досягти вдвічі вищих значень мікротвердості: 1,91 ГПа та 1,78 ГПа, відповідно, порівняно із вихідним станом (0,84 ГПа). Наявність залишкових стискаючих напружень (від -115 МПа до -155 МПа) у алюмінієвому сплаві Al-6Mg після армування за допомогою УЗУО свідчить про підвищення опору матеріалу зношуванню. Важливим висновком є те, що покращення зносостійких властивостей сплаву Al-6Mg відбувається за рахунок армування виключно дрібнодисперсними квазікристалічними частинками [76].

За подібних умов УЗУО в [62] синтезовано композиційні покриття на алюмінієвих сплавах 1060 та Al-6Mg. Армуючі суміші склалися із квазікристалічних фаз двох систем –  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  (QC1) та  $\text{Al}_{93}\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Ti}_2$  (QC2), а також порошку SiC. Показано, що армування квазічастинками QC1 та QC2 покращує зносостійкі властивості матричного сплаву 1060 на 20% та 50%, відповідно. А зносостійкість сплаву Al-6Mg збільшується до 5 разів за статичних умов випробування та на порядок величини за динамічних умов, порівняно із вихідним станом [62].

Також варто вказати, що механічне легування квазічастинками QC2 і порошком SiC забезпечує досить близький рівень зносостійких властивостей (62%). При цьому частинки повинні бути якомога меншого розміру, бажано наномасштабного. Незважаючи на дуже низьку в’язкість квазікристалів під час руйнування, нано-частинки можуть підтримувати локальну пластичність, забезпечувати кращу міжфазну взаємодію та вищу зміцнюваність [62].

Таким чином навіть стислий огляд літературних даних свідчить, що для сплавів алюмінію застосування методу УЗУО з порошками дозволяє сформувати зносостійкі композиційні покриття та досягти суттєвого покращення механічних характеристик. Порівняно з методом фрикційного перемішування, який потребує

застосування інденторів спеціальної форми, метод УЗУО може бути доволі ефективною та простою альтернативою [62, 63]. Однак робіт, присвячених дослідженню структурних та фазових перетворень за умов УЗУО з порошками інших сплавів, наприклад на основі титану та міді, досі не проводилось.

### **Висновки до розділу 1**

Проведено аналіз літературних джерел щодо ефективності впливу на структуру та комплекс механічних властивостей мідних, титанових та алюмінієвих сплавів таких методів інтенсивної пластичної деформації поверхні, як ультразвукова ударна обробка, ультразвукова дробоструменева обробка, дробоструменева обробка, ультразвукова поверхнева прокатка, піскоструменева обробка, метод фрикційного перемішування, кульково-деформаційне полірування, ультразвукова наномодифікація поверхні тощо.

Показано, що на сьогодні синтез композиційних покриттів із застосуванням поверхневих методів ПД вважається досить перспективним напрямком захисту конструкційних сплавів, зокрема покращення зносостійкості. Однак роботи, присвячені використанню з цією метою УЗУО мають епізодичний характер і в основному стосуються алюмінію та деяких з його сплавів. При цьому вибір оптимальних режимів зміцнення і наномодифікації поверхні, як правило, ґрунтується на встановленні корисного ефекту і вимірах ступеню наклепу за даними твердості або залишкових стискуючих напружень.

Відсутність детальних досліджень еволюції структури та фазового складу приповерхневих шарів різних металевих сплавів, механічно легованих дрібнодисперсними порошками з використанням УЗУО, є стримуючим фактором активного розвитку цього напрямку. Особливості термічного впливу в комбінації з УЗУО також не можна вважати остаточно встановленим.

Тому поставлена в роботі задача визначення структурно-фазових станів, які забезпечують покращення механічних та корозійних властивостей поверхні сплавів на основі Ti, Cu, Al шляхом ультразвукового ударного синтезу композиційних покриттів, є актуальною для сучасного матеріалознавства.

## РОЗДІЛ 2 МЕТОДИЧНА ЧАСТИНА

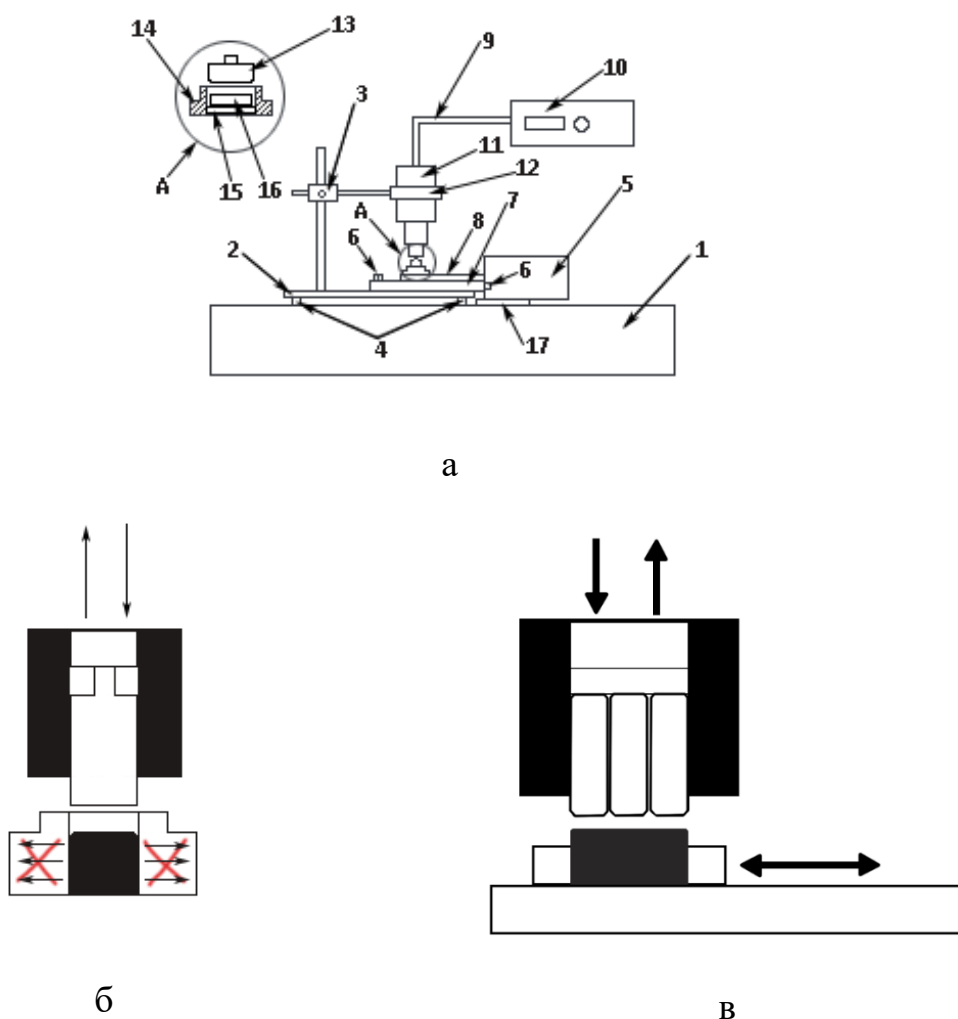
### **2.1 Методи модифікації поверхні деформаційним, тепловим та комбінованим впливом із дисперсійним зміцненням або легуванням**

Загалом, методи модифікації поверхні є досить поширеними та різноманітними. Проте, спираючись на низку поставлених в роботі завдань, було використано декілька методик комбінованої модифікації поверхневих шарів сплавів на основі Ti, Cu, Al для синтезу високоміцних покриттів, а саме:

- ультразвукова ударна обробка з дрібнодисперсними порошками за квазі-гідростатичною схемою ударного навантаження задля суттєвого підвищення механічної енергії та формування деформаційних нанокомпозитів шляхом втілення армувальних частинок до поверхневих шарів сплавів; в цьому випадку застосовувалась додатково високотемпературна термічна обробка на повітрі;
- високотемпературне електроіскрове легування титаном та вольфрамом задля синтезу інтерметалідних сполук з подальшою ультразвуковою ударною обробкою за контактно-зсувною схемою навантаження з метою низькотемпературної механічної наноструктуризації сформованих покриттів.

Ультразвукову ударну обробку дослідних зразків проведено на приладі УЗГ-300, принципова схема якого представлена на рис. 2.1. Частота ультразвукового генератора становить близько 21 кГц, потужність генератора – 0,6 кВт. Для суттєвого підвищення інтенсивності обробки та ефективності та ефективності модифікації поверхневих шарів армувальними частинками виготовлено фіксувальну шайбу та масивний ударний бойок діаметром 13 мм, котрі забезпечують збільшення площі модифікованої поверхні.

Під час обробки виникають обертально-коливальні компоненти руху ударного бойка, що у свою чергу дозволяє здійснювати інтенсивну деформаційну модифікацію поверхні зі значенням частоти близько 3 кГц [77]. Причому обертальна компонента руху бойка забезпечує високий рівень рівномірності обробки в автоматизованому режимі.



1 – стіл-стабілізатор, 2 – стабілізаторна основа установки, 3 – кріпильний елемент кронштейна, 4 – опорні елементи, 5 – низькочастотний вібратор, 6 – кріпильні болти, 7 – масивна плит, 8 – сполучна деталь блоку зразків із низькочастотним вібратором, 9 – сполучний кабель для живлення ультразвукового перетворювача, 10 – ультразвуковий генератор, 11 – ультразвуковий перетворювач, 12 – кільце-кріплення ультразвукового перетворювача, 13 – ударний бойок, 14 – ущільнювач-тримач зразку, 15 – підкладинка під зразок, 16 – дослідний зразок, 17 – гумова підкладинка

а – блок-схема; б – квазі-гідростатична обробка; в – контактно-зсувна обробка

Рисунок 2.1 – Принципова схема установки для УЗУО [78]

Варіюванням амплітуди ультразвукових коливань торця концентратора, величини осьового зміщення зразка, швидкості обертання ударного бойка та

тривалості впливу можна досягти необхідного ступеню деформаційного зміцнення поверхневих шарів металів та сплавів.

Фізичні основи процесу полягають у тому, що енергія до ударного бойка передається за рахунок коливань торця концентратора, внаслідок чого відбувається значна пластична деформація, а отже й модифікація поверхневих шарів досліджуваного матеріалу. Також надмірний перегрів/охолодження поверхні зразка, що продукується надто тривалою обробкою, контролюється подачею повітря до зони обробки через охолоджувальні канали.

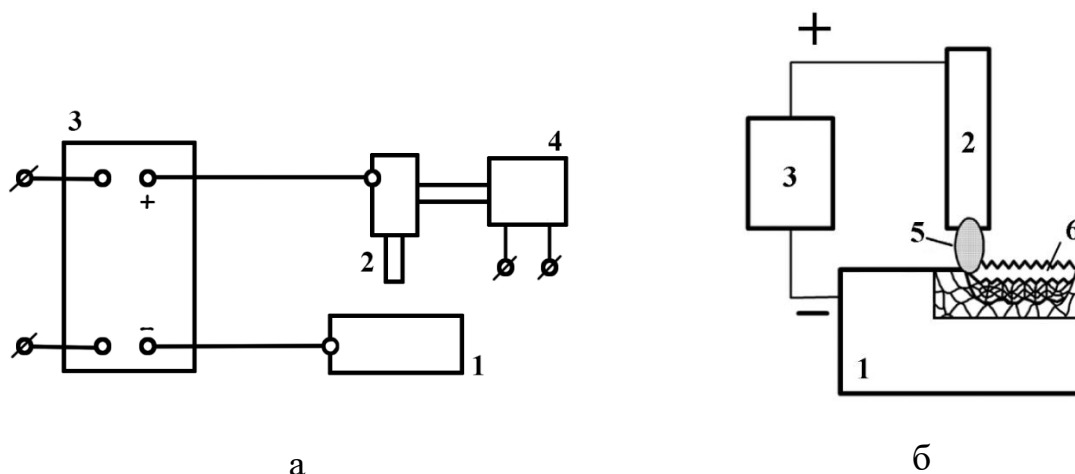
Ультразвукова ударна обробка з дрібнодисперсними порошками за квазі-гідростатичною схемою передбачає усунення зсувної компоненти навантаження за рахунок застосування масивного ударного бойка (з великою контактною площею) та шайби-тримача, яка надійно фіксує зразок, зменшуючи його пружну та пластичну деформацію у горизонтальній площині (рисунк 2.1, б). Іншими словами, безпосередньо під час ультразвукової модифікації дослідний зразок перебуває у обмеженому просторі і уся механічна енергія витрачається виключно на деформування його поверхневих шарів та вбивання дисперсних порошків.

Ультразвукова ударна обробка поверхневих шарів матеріалу, попередньо легованих за допомогою ЕІЛ, проводилася за контактнo-зсувною схемою навантаження (рис. 2.1, в). Головна відмінність від попередньої схеми обробки полягає у тому, що зразок фіксується у тримачі з низькочастотним вібратором, котрий у процесі обробки забезпечує зворотньо-поступальний рух в перпендикулярному напрямі до ударної дії бойка/ударних імпульсів. Такий підхід супроводжується створенням високої зсувної компоненти ударних імпульсів, що забезпечує вищий рівень дифузійної взаємодії матеріалу легovanого шару з матрицею, а також суттєве зменшення шорсткості поверхні після обробки [78-81]. З іншого боку, ударний різноспрямований характер імпульсного навантаження також сприяє наноструктуруванню приповерхневих шарів та утворенню інтерметалідних сполук.

Електроіскрове легування – метод, що дозволяє суттєво підвищити зносостійкість та мікротвердість металевих поверхонь конструкцій, деталей машин

та важливих агрегатів із метою збільшення їх довговічності, економічності та заміни спеціалізованих дефіцитних металів чи сплавів дешевшими аналогами [82].

Достеменно відомо, що при певній густині струму між різноманітними електродами у процесі короткого замикання відбувається розплавлення деякого їх об'єму, виникає так званий рідинний місток і перерозподіл/перемішування розплавлених ділянок на їх поверхнях [83]. Типова схема установки для проведення електроіскрового легування зображена на рис. 2.2 [82].



1 – катод (оброблювана поверхня), 2 – анод (насичуючий матеріал), 3 – генератор імпульсів, 4 – електромагнітний вібратор (забезпечує періодичний контакт електродів для стійкого і ефективного легування), 5 – іскровий розряд, 6 – модифікований шар

а – схема установки; б – схема процесу електроіскрового легування

Рисунок 2.2 – Типова схема установки для електроіскрового легування [82]

Загалом під час періодичного вивільнення електричної енергії (імпульсів) за допомогою генератора імпульсів (3) утворюються електроіскрові розряди (5) поміж двох електродів, де катод (1) – оброблювана поверхня та анод (2) – матеріал, що призначений для легування [84].

Безпосередньо в процесі легування, у приповерхневих шарах оброблюваного матеріалу відбувається ряд процесів (рис. 2.2, б), а саме:



1. Оплавлення поверхонь катоду та аноду при їхньому зближенні за рахунок проходження електричного розряду з утворенням локальних ділянок електроерозійного руйнування (розплавлення).

2. Електрична ерозія з випаровуванням матеріалів з подальшим осадженням легуючого електрода на поверхні катода (оброблюваного зразка).

3. Хімічна взаємодія матеріалів катоду й аноду з перебігом активних дифузійних процесів.

Існує декілька моделей процесу електроіскрового переносу одних матеріалів на інші, що пояснюють окремі експериментальні факти [85–87]. Вважається, що перебіг процесу перенесення речовини аноду до катоду за умови електромеханічного контакту залежить від наступних факторів: температури, електроопору електродів, густину струму легування, теплопровідності, теплоти плавлення та випаровування електродних матеріалів, температурної залежності автоелектронної емісії, магнітного поля, електродинамічних чинників, попереднього насичення тощо [88].

## 2.2 Об'єкти дослідження та режими обробки

У даній роботі проведено комбіновану обробку таких сплавів, як ВТ6, АМг6 та ЛС59-1, з метою покращення їх механічних та корозійних властивостей.

### 2.2.1 Титановий сплав ВТ6

ВТ6 – один з найпоширеніших титанових сплавів, що представляє собою суміш  $\alpha$ - та  $\beta$ -фаз. У таблиці 2.1 наведено хімічний склад сплаву ВТ6. Даний сплав має температуру плавлення близько 1640°C–1680°C.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад сплаву ВТ6 у об'ємних % [89, 90]

Ti	Al	V	Si	N	Fe	C	O	Zr	H
86,45–90,9	5,3–6,8	3,5–5,3	до 0,1	до 0,05	до 0,5	до 0,1	до 0,2	до 0,3	до 0,015

Саме двофазна структура забезпечує однорідність хімічного складу сплаву ВТ6, надзвичайно високу технологічність та знижену чутливість до концентраторів напружень. Для даного сплаву спостерігається поліморфне перетворення за температури  $\sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ , тобто до цієї температури структура складається з  $\alpha$ -фази з гексагональною щільнопакованою ґраткою ( $a = 2,951\text{ }\text{\AA}$ ,  $c = 4,679\text{ }\text{\AA}$ ) та  $\beta$ -фази з кубічною об'ємноцентрованою ґраткою  $a = 3,269\text{ }\text{\AA}$ . За вищих температур відбувається структурне переворення  $\alpha + \beta \rightarrow \beta$ -фаза. Причому температура такої структурної модифікації суттєво змінюється за допомогою додавання домішок та легуючих елементів, до прикладу, алюмінію чи ванадію [90].

Алюміній, як один з основних легуючих елементів, сприяє підвищенню питомої міцності сплаву з одночасним збереженням його задовільної пластичності, також дозволяє покращити жароміцність сплаву та суттєво зменшити схильність до водневого крихкого руйнування [90].

Легування ванадієм у свою чергу обумовлює додаткове підвищення жароміцності та жаростійкості титанового сплаву, а також полегшує зварювання конструкцій. Не менш важливо, що ванадій сприяє термічно індукованому зміцненню сплаву за одночасного збереження високого рівня його пластичності [89, 90].

Висока технологічність, однорідність хімічного складу та підвищений опір до руйнування і виникнення концентраторів напружень забезпечують широке використання цього сплаву [90]. Відомо, що відсоткова доля (серед титанових сплавів) його використання у відповідальних галузях промисловості, зокрема авіабудуванні, складає близько 50% [90, 91]. Саме в цьому напрямку він застосовується для виготовлення різноманітних зварних та розбірних конструкцій, корпусів, кожухів авіаційних агрегатів/апаратів. Особливе місце сплав ВТ6 знаходить у виробництві авіаційних двигунів, зокрема газотурбінному проектуванні, де його вміст може сягати 40% від ваги двигуна [91]. Також він досить успішно застосовується у ракетобудівельній галузі, зокрема для виготовлення балонів високого тиску паливних систем різноманітних ракет [89–91]. Наряду із цим, завдяки високому опору до корозійного руйнування та чудовій

стабільності за умов довготривалого використання у досить агресивному морському середовищі, даний сплав знаходить своє місце у суднобудуванні, зокрема у виробництві лопаток роторів та статорів двигунів морських суден [91].

Але з іншого боку, не зважаючи на всі переваги, існують і досить суттєві недоліки. Основним недоліком сплаву ВТ6 є перебіг інтенсивних окисних процесів за температур вищих 400 °С із втратою необхідних властивостей.

Отже, можна виокремити основні характеристики сплаву ВТ6, такі як висока технологічність, питома міцність та однорідність хімічного складу, підвищений опір до руйнування під впливом концентраторів напружень, інтенсивне високотемпературне окиснення, що обмежує температурний інтервал його використання до 400 °С.

### 2.2.2 Латунь ЛС59-1

Багатокомпонентний сплав на основі міді – латунь ЛС59-1, основним легуючим елементом якого є цинк. Хімічний склад латуні визначається за ДСТУ ГОСТ 15527:2005 (табл. 2.2). Даний сплав має температуру плавлення ~ 900 °С.

Таблиця 2.2 – Хімічний склад ЛС59-1 (ваг. %) [92]

Cu	Zn	Pb	Fe	Sn	P	Bi	Sb
57–60	37,05–42,2	0,9-1,9	0,5	0,3	0,02	0,003	0,01

Структура цього сплаву представлена сумішшю двох фаз –  $\alpha$  та  $\beta$ . Цікаво, що  $\alpha+\beta$  мідним сплавам властива досить широка зона (за підвищених температур) високої пластичності, що у свою чергу відкриває можливості до полегшеної гарячої обробки. Дане явище пояснюється вищою пластичністю  $\beta$ -фази, порівняно з  $\alpha$ -фазою та перебігом фазового перетворення  $\alpha \rightarrow \alpha+\beta$  [93].

Варто вказати, що дана латунь є високотехнологічною, адже легко піддається різанню й фрезерним операціям та задовільно оброблюється холодною деформацією. Варто відмітити, що легування свинцем сприяє додатковому покращенню оброблюваності різанням (це дозволяє виконувати таку обробку на

дуже високих швидкостях), технологічності, зокрема деформаційної обробки (адже свинець утворює окрему фазу), а що є не менш важливим – підвищенню антифрикційних властивостей (коефіцієнт тертя зі змазкою та без складають, відповідно 0,0135 та 0,17). Саме ці якості дозволяють застосовувати латунь ЛС59-1 у виробництві агрегатів, що працюють за високофрикційних умов [93].

Отже, основними елементами, котрі виготовляються з латуні ЛС59-1 є підшипники ковзання відповідальних механізмів та машин. До того ж стійкість до зношування/стирання дозволяє розширити сферу її застосування з метою виготовлення напрямних верстатів різноманітного призначення [92–94].

Однак, багатофазна структура латуні вносить і свої недоліки, зокрема, це підвищена крихкість та погана удана в'язкість, що унеможливорює її використання у якості несучих відповідальних компонентів, оскільки за значного тиску та ударної взаємодії вони можуть зруйнуватися [93].

Відомо, що ЛС59-1 притаманна краща корозійна стійкість порівняно з іншими латунями, проте вона залишається відносно невисокою, тому не рекомендується використовувати її для виготовлення компонентів, котрі мають безпосередній контакт із залізними, алюмінієвими чи цинковими елементами. Окрім того, ЛС59-1 буде зазнавати корозійного руйнування за умов одночасного впливу високої вологості та тиску чи прямого контакту з жирними/мінеральними кислотами або сірководнем, а також за постійної взаємодії із хлоридами [92–94].

Отже, досить широка область використання латуні ЛС59-1 пояснюється високою економічністю (невисокою вартістю), задовільними значеннями твердості та міцності, надзвичайною придатністю до обробки різанням. Це і дозволяє виготовляти різноманітні елементи зубчастих з'єднань, втулки, кріпильні елементи, труби на кожухи із даного мідного сплаву.

Проте відносно невисока корозійна стійкість, а також схильність до окисного руйнування з утворенням токсичного оксиду цинку  $ZnO$  під впливом підвищених температур є суттєвим недоліком, що значно зменшує область застосування латуні ЛС59-1.

### 2.2.3 Алюмінієвий сплав АМг6

Сплав АМг6 – алюмінієвий сплав, що характеризується досить високим рівнем пластичності із одночасним збереженням хорошої міцності. Основним легуючим елементом є магній, котрий сприяє підвищенню характеристик міцності сплаву та покращенню його оброблюваності різанням (табл. 2.3). Даний сплав має температуру плавлення  $\sim 660\text{ }^{\circ}\text{C}$ . А його структура представлена зернами твердого розчину Al-Mg із включеннями нерозчинних фаз домішкових елементів.

Таблиця 2.3 – Хімічний склад сплаву ВТ6 у об'ємних % [95]

Al	Mg	Mn	Ti	Si	Fe	Cu	Be	Zn
91,1– 93,68	5,8–6,8	0,5–0,8	0,1	до 0,4	до 0,005	до 0,1	до 0,005	до 0,2

Легування марганцем сприяє підвищенню механічних характеристик сплаву, зокрема поверхневої твердості та опору зношуванню. А додавання цинку може сприяти підвищенню межі текучості сплаву [95].

Варто наголосити, що АМг6 є досить легким сплавом з густиною  $2,65\text{ г/см}^3$ , що дозволяє використовувати його для виготовлення легких конструкцій та деталей. Можна виділити основні переваги даного сплаву, такі як легкість, відносно висока межа міцності  $\sim 340\text{ МПа}$  (співрозмірна з деякими сталями), твердість  $\sim 650\text{ НВ}$  та задовільна зносостійкість. Проте іноді такого рівню характеристик міцності виявляється замало [95].

Також з недоліків варто виділити схильність до корозійного руйнування за підвищених температур (понад  $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). З іншого боку, обробка даного сплаву теж викликає деякі труднощі (під час деформації може відбуватися втрата пластичності, а також електро- та теплопровідності).

Загалом, алюмінієвий сплав АМг6 досить широко використовується у авіа- та ракетобудівельній промисловостях з метою виготовлення паливних ємностей, кожухів. А завдяки непоганій міцності та можливості роботи за умов постійних

навантажень може використовуватися для виготовлення певних конструкцій та елементів залізничного транспорту.

Отже, основними недоліками даного сплаву, котрі необхідно покращити є відносно невисокі корозійна стійкість за підвищених температур та зносостійкість.

#### **2.2.4 Режими обробки досліджуваних матеріалів**

Загалом, основною ідеєю даної роботи було застосувати комбіновані методи деформаційного та теплового впливу для покращення комплексу властивостей обраних сплавів та усунення недоліків, котрі обмежують області їх застосування. До прикладу, це підвищення стійкості до високотемпературного окиснення та зносостійкості титанового сплаву ВТ6, покращення корозійної та окисної стійкості латуні ЛС59-1 чи додаткове зміцнення сплаву АМгб з одночасним усуненням проблем корозійного руйнування його поверхні.

Ультразвукову ударну обробку зразків різних сплавів проведено у повітряному середовищі, як для випадку додаткового електроіскрового легування, так і армування дисперсними порошками. Оптимальні режими УЗУО для різних сплавів знаходились в межах: тривалість від 30 с до 300 с, швидкість обертання ударної головки тримача бойка – 10 об/с, а амплітуда коливань торця концентратора коливань – 15 мкм–25 мкм [79].

Технологія виготовлення та обробки зразків, безпосередньо, для різних конструкційних сплавів дещо відрізнялася. У випадку титанового сплаву ВТ6 зразки циліндричної форми (діаметром 13 мм та висотою 5 мм) виготовляли із катаних прутків. Перед обробленням проведено рекристалізаційний відпал зразків (за температури 750 °С упродовж години) для знеміцнення після прокатки, нівелювання внутрішніх напружень та підвищення пластичності. Надалі зразок розміщувався у фіксуючій шайбі і його поверхня покривалась щільним шаром зміцнюючого порошку та піддавалася інтенсивному деформаційному впливу за рахунок ультразвукової ударної обробки з метою насичення поверхневих шарів дисперсними частинками та створення поверхневого композиту. Сумарна тривалість обробки у даному випадку становила 300 с, по 150 с з кожного боку в

дискретному режимі (тобто 5 циклів з тривалістю 30 с із повторною подачею армуючих порошків до зони інтенсивного деформаційного впливу/контакту). Оброблення проводили циліндричним бойком зі сталі ШХ15 з амплітудою торця концентратора  $\cong 25$  мкм.

Для мідного сплаву ЛС59-1 після рекристалізаційного відпалу за температури 500 °С використовувалася аналогічна методика УЗУО лише за однієї відмінності – контактно-деформаційна взаємодія відбувалася з одного боку, а розмір зразків становив близько 15 мм за діаметром та 8 мм за висотою. Тривалість обробки становила 150 с у дискретному режимі, тобто 5 циклів обробки тривалістю 30 с із повторною подачею порошку до зони обробки.

Кардинально відмінну методику УЗУО застосовано для модифікації поверхні алюмінійового сплаву АМг6. Зразки виготовлялися у формі циліндрів діаметром близько 18 мм та висотою – 10 мм. З метою зняття внутрішніх напружень, що виникли у зразках у процесі прокатки і різання, проведено недовготривалий відпал за температури 320 °С з подальшою витримкою за температури 250 °С близько години. Після чого зразки були повільно охолоджені до кімнатної температури.

Проте у даному випадку, замість подачі армуючих частинок/порошинок до зони деформаційної обробки, проведено попереднє нанесення шару легуючого елементу методом електроіскрової обробки. Даний етап модифікації поверхні сплаву проведено на приладі ‘Елітрон 22А’ [96, 97] у повітряному середовищі за питомої інтенсивності обробки близько 1 хв/см<sup>2</sup>, а також тривалості, енергії та частоти проходження електричних імпульсів близько 200 мкс, 1 Дж та  $50 \pm 3$  Гц, відповідно. На противагу попереднім випадкам, подальший процес ультразвукової модифікації проведено семи-бойковим ударним інструментом за контактно-зсувною схемою навантаження [98, 99], причому режими обирались емпірично із урахуванням максимальних показників міцності та мінімальних параметрів шорсткості поверхневих шарів оброблюваного матеріалу. В результаті амплітуда коливань ударного бойка – 15 мкм, а загальний час УЗУО – близько 30 с [100].

Формування композиційних покриттів забезпечувалося за рахунок використання під час УЗУО хімічно чистих порошків:  $Al_2O_3$  з фракцією 20 мкм–

120 мкм,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\alpha$  та  $\beta$  модифікації) з фракцією 0,3 мкм–20 мкм,  $\text{SiC}$  двох фракцій – 28 мкм–40 мкм і 160 мкм–200 мкм та під час ЕІЛ – електроду  $\text{Ti}$ .

Деякі характеристики порошків, використаних для синтезу покриттів, наведено в табл. 2.4. Низькі значення коефіцієнту тріщиностійкості  $K_{\text{IC}}$  сприяють суттєвому подрібненню зміцнюючих порошків в процесі інтенсивної пластичної деформації за умов УЗУО.

Таблиця 2.4 – Властивості використаних порошків [67–70, 101]

Матеріал	Мікротвердість $HV$ , ГПа	Коефіцієнт тріщиностійкості $K_{\text{IC}}$ , $\text{МПа}/\text{м}^{1/2}$	Фракція порошків, мкм
$\text{Al}_2\text{O}_3$	~20–22	2,8–3,9	20–120 / 30–50
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	~15	4,9–5,5	0,3–4
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	~14	5,4–6,1	0,5–20
$\text{SiC}$	~30	3,5–4,5	28–40 / 160–200

Додаткова термічна обробка зразків проводилася з метою окисного зміцнення армованого шару і формування щільного оксидного покриття (для випадку титанового сплаву ВТ6) та прискорення дифузійних процесів, імовірного спікання та захоплення інтенсивно подрібнених наночастинок порошків з матеріалом-матрицею (як для ВТ6, так і латуні ЛС59-1). Отже, термічний відпал упродовж 5 годин титанового сплаву ВТ6 проводився за температури  $650 \pm 25^\circ\text{C}$ , а латуні ЛС59-1 – за температури  $550 \pm 25^\circ\text{C}$ .

Також задля встановлення рівня протидії високотемпературному окисненню сплаву ВТ6 після комбінованої обробки проведено циклічне високотемпературне окиснення зразків у середовищі повітря у наступному режимі: «нагрівання – ізотермічна витримка за температури  $650 \pm 25^\circ\text{C}$  – охолодження». Швидкість нагрівання складала  $12^\circ\text{C}/\text{хв.}$ , тривалість кожної ізотермічної витримки – 5 годин, а сумарна тривалість дослідження – 50 годин. Охолодження проводилось з піччю (швидкість  $\cong 1^\circ\text{C}/\text{с}$ ).



Особливості комбінованих обробок, застосованих у даній роботі, наступні: 1) різні схеми ударного навантаження – контактено-зсувна та квазі-гідростатичного стиснення зразка; 2) електроіскрове легування Ti або порційна подача порошків  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\alpha$ - та  $\beta$ -модифікацій), SiC до зони деформаційного впливу; 3) відсутність емульсій, поверхнево-активних і інших подібних речовин під час обробки; 5) проведення термічної обробки на повітрі для інтенсифікації окисних процесів та ущільнення синтезованих покриттів; 6) механо- і термоіндукована інтенсифікація дифузійних процесів у поверхневих модифікованих шарах; 4) універсальність запропонованих підходів для обробки інших легких конструкційних сплавів.

## **2.3 Методи досліджень**

Задля підтвердження робочих гіпотез та вирішення усіх поставлених у роботі завдань використано комплекс сучасних фізичних методів дослідження властивостей та структури матеріалів.

### **2.3.1 Мікро- та нанодюрOMETричний аналіз**

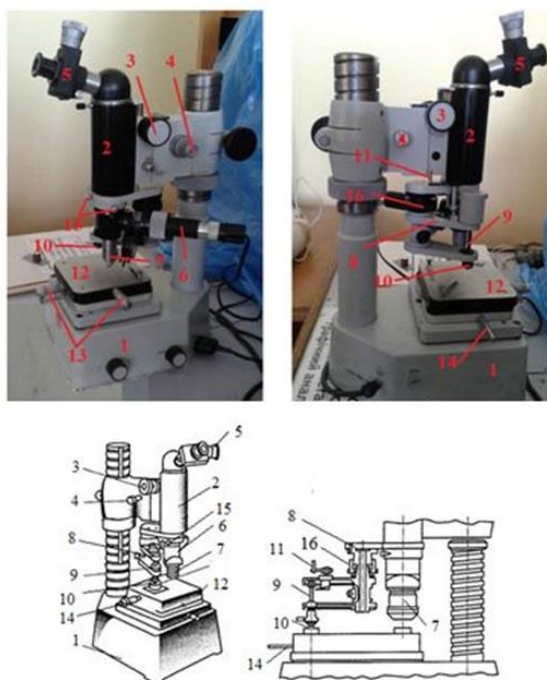
Визначення мікротвердості проведено за допомогою приладу “ПМТ–3М” за методикою Вікерса із використанням навантаження від 0,05 Н до 2 Н. Це дозволило зменшити площу отриманого відбитку і визначити мікротвердість певних локальних ділянок поверхні чи окремих структурних включень та виділень тощо.

Загалом даний метод ґрунтується на прецизійному визначенні розміру відбитку (за допомогою оптичного мікроскопу), котрий залишається після заглиблення алмазної пірамідки з кутом при вершині  $136^\circ$  до поверхневих шарів досліджуваного матеріалу під дією навантаження упродовж деякого проміжку часу. Аналіз мікротвердості дослідних зразків проводився як для вихідного стану, так і після різних режимів обробки з метою визначення її ефективності.

У даній роботі середня величина мікротвердості визначалась як на поверхні щонайменше за 10-ма вимірюваннями, так і за глибиною поверхневих шарів. Також

встановлено оптимальне навантаження для кожної серії досліджуваних сплавів. Адже, досить важливим фактором є усунення впливу сторонніх чинників на характеристики мікротвердості матеріалу, з метою визначення ефекту зміцнення за рахунок модифікації поверхневих шарів, тобто без впливу матеріалу основи. Безпосереднє вимірювання мікротвердості поверхні титанового сплаву ВТ6 після модифікування виконувалося за прикладеного навантаження 150 г, а за товщиною нанесеного покриття/модифікованого шару – 25 г. У випадках алюмінієвого сплаву АМг6 та латуні ЛС59-1 мікротвердість поверхні визначалась за прикладеного навантаження 100 г, а за глибиною модифікованого шару – 20 г.

Зовнішній вигляд та будова приладу-мікротвердоміру “ПМТ-3” наведені на рис. 2.3.



- 1 – основа, 2 – тубус, 3 – макрофокусувальний гвинт,  
 4 – мікрофокусувальний гвинт, 5 – окуляр-мікрометр, 6 – лампа-освітлювач,  
 7 – об’єктив, 8 – блок навантаження, 9 – стрижень навантажувачів,  
 10 – індентор/паз; 11 – ручка навантажування, 12 – предметний столик,  
 13 – гвинти регулювання, 14 – ручка для руху предметного столика,  
 15 – гвинти центрування, 16 – тарувальний прилад

Рисунок 2.3 – Зовнішній вигляд і схема мікротвердоміру “ПМТ-3” [102]

Встановлення рівня мікротвердості зводиться до розрахунку співвідношення між прикладеним до поверхні зразка навантаженням і площею поверхні-контакту відбитка індентора після зняття навантажень та знаходиться за формулою [102, 103]:

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{0,204F \sin \alpha \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 0,189F/d^2, \quad (2.1)$$

де  $F$  – навантаження, що прикладене до індентора/зразку,  $H$ ;  $S$  – умовна площа поверхні-контакту відбитка індентора;  $d$  – діагональ відбитка-контакту індентора, мм;  $\alpha$  – кут при вершині наконечника-індентора ( $136^\circ$ ) [103].

Використано також метод наноіндентування за методикою Берковича (кут індентора при вершині становить  $65^\circ$ ) із навантаженням 50 гс та швидкістю навантаження 5 гс/с [104, 105]. Зовнішній вигляд приладу “Micron-Gamma”, за допомогою якого проводилися дослідження, представлено на рис. 2.4.

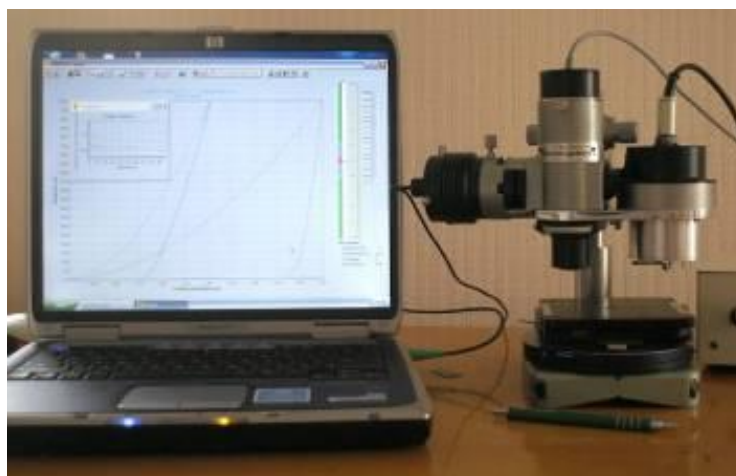
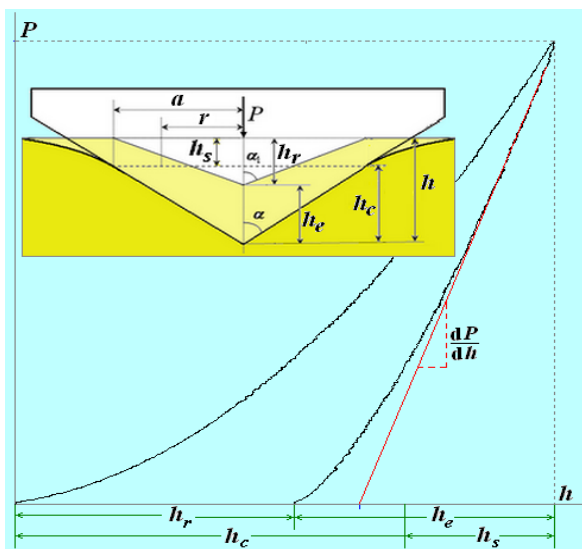


Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд приладу “Micron-Gamma” [104]

Відмінною особливістю даного типу досліджень (методу безперервного вдавлювання індентора) є застосування диференційного датчика із прецизійним способом переміщення. Принцип його роботи полягає у автоматичному вимірюванні навантаження та глибини проникнення індентора відносно поверхні досліджуваного зразку, а не станини приладу, як зазвичай. При цьому результати індентування отримуються у вигляді діаграми (рис. 2.5) вдавлювання, що є більш

інформативним способом визначення фізико-механічних властивостей матеріалу, у порівнянні з класичними методами.

Аналіз діаграм дозволяє встановити рівень мікро- та нанотвердості, а також різноманітних параметрів, таких як модуль пружності, проаналізувати особливості мікродеформування тощо [104, 106]. Важливо, що обробка діаграм може проводитися за допомогою програмного забезпечення в автоматизованому режимі за методикою Олівера і Фара [107], котра прийнята в якості міжнародного стандарту [108].



$h$  – максимальна глибина вдавлювання;  $h_r$  – глибина відновленого відбитка;

$h_c$  – контактна глибина;  $h_s$  – зміщення контактної поверхні при вдавлюванні;  $h_e$  – пружне відновлення відбитка;  $2a$  – розмір відбитка на поверхні після навантаження;  $\alpha$  та  $\alpha_l$  – кути між віссю та гранню при навантаженні і після зняття навантаження, відповідно.

Рисунок 2.5 – Діаграма вдавлювання індентора та схематичне представлення невідновленого та відновленого відбитків [104]

Аналіз схеми (рис. 2.5) показує, що контактна глибина проникнення індентора розраховується як:

$$h_c = h - h_s. \quad (2.2)$$

Зміщення поверхні контакту у процесі вдавлювання  $h_s$  обумовлене викривленням поверхні навколо відбитка. Даний параметр залежить від геометрії

індентора і визначається як:

$$h_s = \varepsilon (P/S), \quad (2.3)$$

де  $S = dP/dh$  – контактна жорсткість, котра розраховується за методом лінійної апроксимації на ділянці, що дорівнює близько 1/3 величини кривої розвантаження (визначається як похідна до кривої розвантажування);  $\varepsilon$  – коефіцієнт форми індентора (для піраміди Берковича  $\varepsilon = 0,75$ ).

Згідно ISO 14577-1: 2002, твердість інструментального індентування  $H_{IT}$  є відношенням максимального прикладеного навантаження до площі отриманої проєкції внаслідок контакту індентора з досліджуваним матеріалом [108]:

$$H_{IT} = \frac{P_{max}}{A_n}, \quad (2.4)$$

де  $P_{max}$  – максимальне навантаження;  $A_n$  – площа поперечного перерізу контактної поверхні між індентором і дослідним зразком, яка визначається наступним чином [108, 109]:

$$A_n = 24,5 h_c^2. \quad (2.5)$$

Також метод дозволяє визначити контактний модуль пружності (даний параметр враховує пружну взаємодію матеріалу з індентором) за наступною формулою:

$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}}, \quad (2.6)$$

де  $\beta = 1,034$  – коефіцієнт (поправка) для індентора Берковича.

Додатковою перевагою цього методу є можливість визначення пластичності  $\delta_A$  матеріалу безпосередньо під час проведення інструментального індентування (визначається з аналізу діаграми вдавлювання):

$$\delta_A = \frac{A_p}{A_t} = 1 - \frac{A_e}{A_t}, \quad (2.7)$$

де  $A_p$ ,  $A_e$ ,  $A_t$  – робота, котра необхідна для перебігу пластичної, пружної та загальної деформації відповідно, під час вдавлювання індентора [110].

Причому вона визначається безпосередньо під час контакту індентора з поверхнею зразка та не потребує визначення додаткових параметрів, котрі вносять додаткову похибку (наприклад, коефіцієнт Пуассона чи твердість).

Варто відмітити, що твердість інструментального індентування (наноіндентування) характеризує здатність матеріалу чинити опір вдавлюванню індентора в одній локальній точці структурних складових за максимального навантаження [109].

Для усереднення даних, а отже, і підвищення точності аналізу, а також виключення похибок було здійснено по десять вимірювань із кроком 50 мкм між відбитками індентора. Також аналіз і обробка отриманих результатів, зокрема зареєстрованих діаграм індентування, в тому числі інструментальної твердості  $H_{IT}$ , та врахування першого контакту модифікованої поверхні з індентором, проведені за емпірично обґрунтованими методиками [111, 112].

Варто додатково вказати, що даний прилад має ряд суттєвих переваг щодо досліджень механічних характеристик металів та сплавів, до прикладу, можливість фіксувати зміну поведінки матеріалу за прикладання постійного максимального навантаження дає можливість оцінити/визначити опір матеріалу процесу “холодної” повзучості, а багаторазове індентування в одній точці із постійним навантаженням дозволяє зробити висновок щодо перебігу процесів деформаційного зміцнення, циклічної повзучості та втомного руйнування.

### **2.2.2 Растрова електронна мікроскопія, хімічний аналіз**

Один із найпоширеніших та інформативніших методів дослідження поверхневих шарів матеріалів у різноманітних інженерних галузях – це растрова електронна мікроскопія (РЕМ). Даний метод характеризується низкою переваг при дослідженні мікроструктурних особливостей та хімічного складу поверхні різноманітних матеріалів, у тому числі металів і сплавів, порівняно зі стандартною оптичною мікроскопією/металографією [113-116].

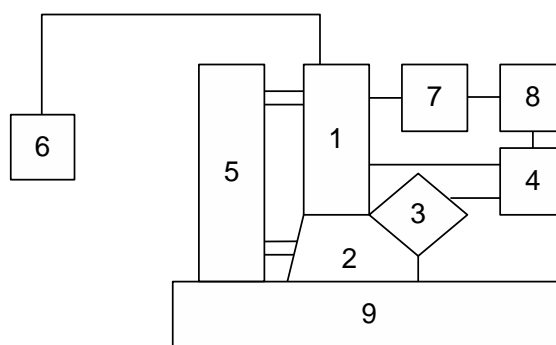
Фізична основа даного методу дослідження полягає у взаємодії зфокусованого електронного променя із поверхнею та, зокрема, приповерхневими шарами досліджуваного матеріалу. Перевагами РЕМ порівняно зі стандартними оптичними методами є: велика різкість та чіткість отриманого зображення, що створює можливість досліджувати поверхні із досить розвиненим рельєфом та

значною шорсткістю, досягати збільшення зображення до 1000000 кратно та високої роздільної здатності – 2,5 нм, яка дозволяє досліджувати окремі локальні нанорозмірні включення [113, 114].

Варто вказати, що побудова електронно-мікроскопічних зображень топографії поверхні дослідних зразків та усіх структурних особливостей відбувається за рахунок реєстрації вторинних чи розсіяних поверхнею електронів. З іншого боку, встановлення хімічного складу досліджуваної поверхні забезпечується за рахунок енергодисперсійного аналізатору характеристичного рентгенівського випромінювання, що утворюється під час бомбардування зразка електронним променем. У даній роботі прецизійні дослідження мікроструктурних особливостей поверхневих шарів, морфології поперечних перерізів, а також їх хімічного складу проводили за допомогою растрового електронного мікроскопу TESCAN Mira 3 LMU (рис. 2.6), що обладнаний приладом-приставкою енергодисперсійного аналізу – “OXFORD Instrumentss X-MAX”.



а



б

1 – електронно-оптична система керування променем, 2 – камера для розміщення та зйомки зразків, 3 – система реєстрації, 4 – прилад побудови електронних зображень, 5 – вакуумна система, 6 – високовольтний генератор, 7 – система джерел живлення магнітних лінз, 8 – центр керування мікроскопом та 9 – основа-стабілізатор усієї конструкції

а – зовнішній вигляд; б – блок-схема

Рисунок 2.6 – Растровий електронний мікроскоп Mira 3 [116]

Використовували наступні режими зйомки: прискорююча напруга становила 30 кВ, а збільшення ділянок дослідження досягало  $10^4$  разів. Дані стосовно хімічного складу поверхні зразків та елементний розподіл елементів за глибиною модифікованого шару отримувались за допомогою хімічного аналізатора, причому будувався елементний розподіл вздовж обраних смуг/ліній, що простягалися від поверхні до глибинних шарів досліджуваних матеріалів.

### 2.2.3 Трансмісійна електронна мікроскопія

Визначити локальні особливості мікроструктури за вищої роздільної здатності на декілька порядків порівняно з іншими видами мікроскопії можна за допомогою методу трансмісійної електронної мікроскопії. Використовувався електронний мікроскоп JEM-100 CX-II із прискорюючою напругою 200 кВ. Варто наголосити, що цей прилад може забезпечувати рівень від 90- до 800000-кратного збільшення із роздільною здатністю близько  $2 \text{ \AA}$ – $3 \text{ \AA}$ . Також його важливою особливістю є можливість обертання досліджуваного зразка у площині зйомки на  $360^\circ$  та нахилу за допомогою гоніометра на кут близько  $\sim 60^\circ$ .

Дослідні зразки для електронно-мікроскопічних досліджень виготовлялися за допомогою методу тонких фольг (попереднє потоншення), суть якого полягає у тому, щоб синтезоване захисне композиційне покриття та модифіковані шари відокремлюються від масивного зразка за рахунок механічного шліфування останнього з протилежної до модифікованої поверхні сторони. В кінцевому результаті отримано тонкі фольги товщиною близько  $\sim 30 \text{ мкм}$ .

Для подальшого зменшення товщини дослідних зразків застосовано техніку одностороннього електролітичного полірування у середовищі універсального електроліту. Досить важливо, що температура електроліту складала 273 К, а напруга полірування – 35 В.



## 2.2.4 Визначення шорсткості поверхні

У якості кількісного показника, котрий характеризує шорсткість, рельєф поверхні може використовуватися параметр  $R_a$ . Він визначається як середнє арифметичне відхилення значень шорсткості за різними напрямками [117, 118]:

$$R_a = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l |y_i|, \quad (2.8)$$

де  $l$  – число вибраних для вимірювання точок/ділянок в межах базової довжини;  $y(x)$  – відхилення профілю від середньої лінії.

Для дослідження стану поверхні, зокрема її шорсткості, після різних видів обробки, поверхні використано профілограф П-210 та тривимірний інтерференційний профілометр Micron-Alpha. За допомогою даних приладів, зокрема останнього, можна визначати та аналізувати рельєф поверхні із нанометровим рівнем точності у перпендикулярному напрямку до поверхні, що досліджується [112, 119]. Основний принцип аналізу шорсткості поверхні полягає у наступному – виконуються періодичні вимірювання за 20-ма та більше лініями, після чого для кожної із них проводиться розрахунок параметрів шорсткості. Надалі за цими даними встановлюється усереднене значення шорсткості для певної області поверхні [120, 121].

## 2.2.5 Рентгенівські методи дослідження

Відомо, що основним методом для визначення структурно-фазових перетворень, які відбуваються в металах чи сплавах під впливом певних факторів, є рентгенофазовий аналіз, в основі якого лежить явище дифракції рентгенівських променів на кристалічних ґратках досліджуваних матеріалів. Цей процес можна описати за допомогою рівняння Вульфа–Бреґа:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.9)$$

де  $d$  – міжплощинна відстань, що відповідає певній фазі, Å;  $\theta$  – кут дифракції рентгенівських променів на даній системі атомних площин;  $\lambda$  – довжина хвилі монохроматичного рентгенівського випромінювання ( $\lambda_{K\alpha/Cu} = 1,5418$  Å);  $n$  – порядок дифракційного максимуму (цілі числа).

Широко відомо, що кожне кристалічне однорідне утворення (фаза) має унікальну структуру, котру можна охарактеризувати за допомогою наступних параметрів – симетрія, період ґратки, а також просторовий розподіл атомів всередині елементарної комірки [122, 123]. Інакше кажучи, кожній фазі притаманні унікальні рефлекси на дифрактограмі.

Однією з основних методик рентгенофазових досліджень матеріалів є якісний аналіз, котрий дозволяє фіксувати, встановлювати та аналізувати наявні у досліджуваному матеріалі кристалічні однорідні утворення/фази. Однак, згадана методика не має на меті визначення їх відсоткового вмісту. Речовинам складного хімічного складу притаманне утворення великої кількості різноманітних фаз і у даному випадку загальні дифракційні картини будуть результатом накладання рефлексів від усіх наявних фаз. Причому це не викликатиме зміщень чи невідворотних змін, і може приводити лише до накладання піків (підвищення їх інтегральної інтенсивності), а отже не впливатиме на результуючий набір дифракційних максимумів [122–124]. Безпосередньо після отримання рентгенівської картини проводиться аналіз/порівняння кутових положень рефлексів та їх інтенсивностей із спеціальними рентгенівськими базами даних (або еталонними речовинами).

Іншою методикою, що дозволяє встановити відсотковий вміст/розподіл кристалічних однорідних утворень у досліджуваному матеріалі, є кількісний фазовий аналіз, головна ідея якого полягає у наступному – інтегральна інтенсивність рефлексів на рентгенівських картинах прямо пропорційна відсотковому вмісту кожної фази у досліджуваному матеріалі [123, 124]. Загалом існує декілька поширених методів встановлення кількісного фазового складу речовин складного хімічного складу, наприклад, порівняння інтенсивностей рефлексів різних фаз, котрі зафіксовані на дифрактограмі, порівняння інтенсивностей рефлексів від досліджуваного матеріалу та еталона.

Загальноприйнято розраховувати інтегральну інтенсивність рефлексів, отриманих від атомних площин із індексами  $hkl$ , за наступною формулою [123]:

$$I_{hkl} = CL(\theta)/F_{hkl}^2 P_{hkl} e^{-2M} A(\theta), \quad (2.10)$$

де  $C$  – загальний для всіх рефлексів множник, котрий залежить від довжини хвилі рентгенівського випромінювання;  $|F_{hkl}|^2$  – структурний фактор;  $P_{hkl}$  – чинник повторюваності;  $e^{-2M}$  – температурний чинник;  $A(\theta)$  – чинник поглинання.

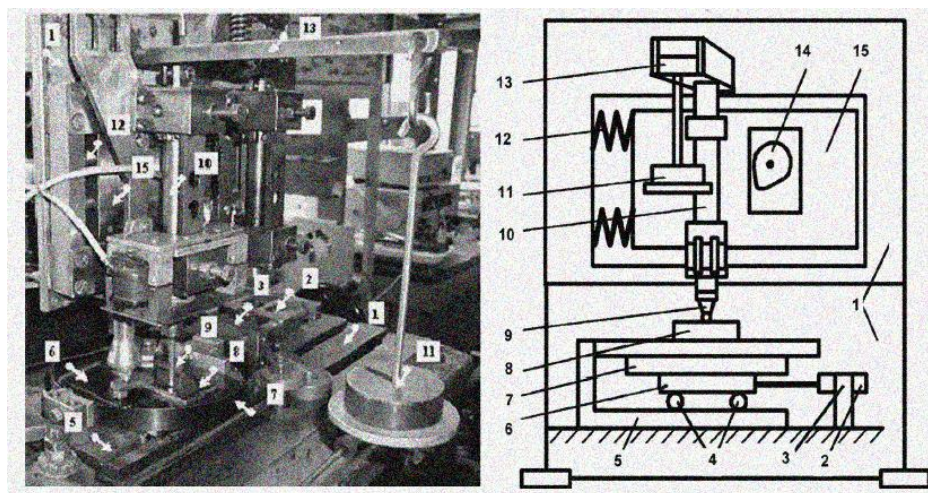
Варто вказати, що дані чинники залежать не лише від природи досліджуваної речовини, а й геометрії зйомки зразків, довжини хвилі  $\lambda$  рентгенівського випромінювання. Також варто враховувати той факт, що існує ненульова імовірність наявності еквівалентних площин (з однаковими дифракційними картинами) та вносити певні поправки під час аналізу картин. Причому інтенсивність рефлексів також може залежати від коефіцієнту поглинання рентгенівського випромінювання матеріалом речовини, а не лише від концентрації даної фази у ній [123].

Рентгенівський фазовий аналіз проведено із використанням дифрактометру Rigaku Ultima IV за умов мідного випромінювання ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Режими зйомки визначалися з урахуванням поставлених завдань. Інтервал кутів  $2\theta = 10^\circ$ – $120^\circ$  із кроком реєстрації –  $0,04^\circ$  та часом витримки у кожній точці – 2 с. Використано різну геометрію зйомки – за Бреггів-Брентано та “ковзаючого променя” з кутом падіння рентгенівського променя  $3^\circ$ .

### 2.2.6 Випробування на зносостійкість

Випробування на зносостійкість проведено для зразків у вихідному стані, після УЗУО-модифікації та синтезу покриттів у середовищі неактивного рідкого парафіну за стандартною схемою “контр-тіло – поверхня зразку” із використанням трибологічного комплексу АТКД (рис. 2.7) [78, 125, 126]. Сферичний індентор (контр-тіло) з оксиду алюмінію (твердість 15,5 ГПа) діаметром 8 мм здійснює із певною частотою зворотно-поступальний рух плоскою поверхнею зразка. У кінцевому результаті отримується доріжка тертя-зношування загальною довжиною 4 мм. Зазвичай існує незначна необхідність припрацювання поверхонь зразка і контр-тіла безпосередньо під час тертя, проте в даній конструкції вона майже повністю усунена за рахунок відсутності будь-яких люфтових з'єднань та контактів

конструкції. Отже, трибологічна установка такого типу дозволяє досліджувати зносостійкі властивості покриттів (до 2 мкм–3 мкм), що синтезовані на поверхні металів та сплавів. Також важливо враховувати, що у процесі тертя двох досить подібних за складом матеріалів/поверхонь (дослідного зразка та контр-тіла) може відбуватися зношування контр-тіла.



- 1 – корпус-фіксатор, 2 – елемент-перетворювач, 3 – затискаюча приставка,  
 4 – дві пари кульок, 5 – стійка ковзання, 6 – опорна пластина,  
 7 – кільцева пружина, 8 – дослідний зразок, 9 – індентор/контр-тіло, 10 –  
 головний циліндр, 11 – набір тягарців, 12 – набір пружин, 13 – важіль,  
 14 – кулачковий механізм

Рисунок 2.7 – Будова та загальний вигляд трибологічної установки АТКД [125]

Загалом методика і умови проведення зносостійких випробувань з метою дослідження синтезованих покриттів обиралися залежно від природи досліджуваного матеріалу з метою моделювання однокристалного абразивного зношування та, відповідно, робочих умов експлуатації, для прикладу, газотурбінних лопаток чи валків авіадвигунів. Умови проведення випробувань у даній роботі наступні: прикладене до контр-тіла навантаження було на рівні 20 Н, а частота та швидкість його ковзання становили, відповідно 1 Гц та 0,013 м/с.

Зносостійкі характеристики визначалася із аналізу профілограм, що отримувалися для поверхні контакту/зношування перпендикулярно доріжці тертя

за допомогою профілограф-профілометра Р-201. Отже за даними стосовно заглиблення та ширини доріжки контакту з контр-тілом за відомого радіусу індентора, розраховувалась величина зношування матеріалу покриття.

Застосовувався також метод склерометрії, який згідно із міжнародним стандартом ISO 14577:2002 відноситься до категорії нанорозмірних досліджень за умови проникнення індентора до поверхневих шарів матеріалу до глибини 20 нм. Такий підхід відкриває нові можливості для дослідження механічних характеристик поверхонь та композитних і функціональних покриттів досить незначної товщини [108, 118, 125].

Загалом, метод склерометрії має низку переваг порівняно із методами наноіндентування чи класичних вимірювань зносу, а саме: менший вплив пружного відновлення, можливість вивчення переходу від пружної до пластичної деформації, застосування більш жорстких умов (та зсувних напружень), дослідження адгезії відносно тонких покриттів із матричним матеріалом [118].

Визначення зносостійкості методом склерометрії полягає у дряпанні зразка індентором з подальшим визначенням профілю зони деформації поверхні. А сам алгоритм виглядає наступним чином:

- проводиться склерування досліджуваної поверхні;
- визначається об'єм вдавненого матеріалу та видавленого вздовж лінії дряпання;
- обчислюється мікротвердість за формулою [118]:

$$H = c \cdot \frac{P}{b^2}, \quad (2.11)$$

де  $c$  – коефіцієнт форми індентора (обчислюється шляхом дослідження матеріалу з відомим показником твердості, наприклад плавленого кварцу);  $P$  – нормальне зусилля, за якого наносилися подряпини;  $b$  – середнє арифметичне значення ширини подряпини;

– аналізується зносостійкість, за постійного нормального навантаження на зонд-наноіндентор; показником зносостійкості служить величина, що обернено пропорційна повному об'єму  $V_d$  деформованого індентором матеріалу [118, 127]:

$$k = \frac{V_0}{V_d} = \frac{V_0}{V_B + V_C}, \quad (2.12)$$

де  $V_v$  – об'єм вдавненого матеріалу;  $V_c$  – об'єм матеріалу, що був зміщений в деформаційні бугри;  $V_0$  – еталонний об'єм матеріалу, котрий необхідний для отримання безрозмірності показника  $k$ .

Загалом, після отримання даних щодо кількості деформованого матеріалу можна визначити величину зношування матеріалу дослідного зразка/покриття.

### 2.2.7 Гравіметричний аналіз

Для матеріалів, що працюють за умов підвищених температур, їхня стійкість до окиснення є однією з найважливіших технологічних властивостей. Встановлення рівня стійкості до високотемпературного окиснення досліджуваних у роботі зразків сплаву ВТ6 після ультразвукової ударної обробки з різними порошками проводили за допомогою методу гравіметрії. Алгоритм даного дослідження полягав у наступному: зразки з дослідного матеріалу до циклічного високотемпературного відпалу очищалися від забруднень/органіки за допомогою промивання, висушування, після чого зважувались на аналітичних вагах для визначення стартової точки для подальшої гравіметрії. Надалі проведено витримку у повітряному середовищі за температури, що значно перевищує межу жаростійкості матеріалу, що досліджується, із загальною тривалістю близько 50 годин в режимі термоциклювання (нагрів до заданої температурної межі – витримка за цієї температури упродовж 5 годин – повільне охолодження на повітрі із піччю) та поетапне зважування з точністю  $0,001 \pm \text{г}$ .

Отже, основною ідеєю гравіметрії є фіксація та порівняння зміни маси дослідних зразків за допомогою періодичного зважування упродовж усього процесу високотемпературного відпалу. Це дозволяє проаналізувати ефективність застосування комбінованої обробки для покращення стійкості сплавів до окиснення, а також встановити доцільність використання певного методу модифікації поверхні для забезпечення необхідного рівня захисту матеріалів, що працюють за високих температур у високовідповідальних компонентах/вузлах приладів та апаратів.

### 2.2.8 Корозійні дослідження

Визначення рівня корозійних властивостей ряду дослідних зразків після синтезу покриттів проведено за стандартною трьохелектродною схемою (рис. 2.8).

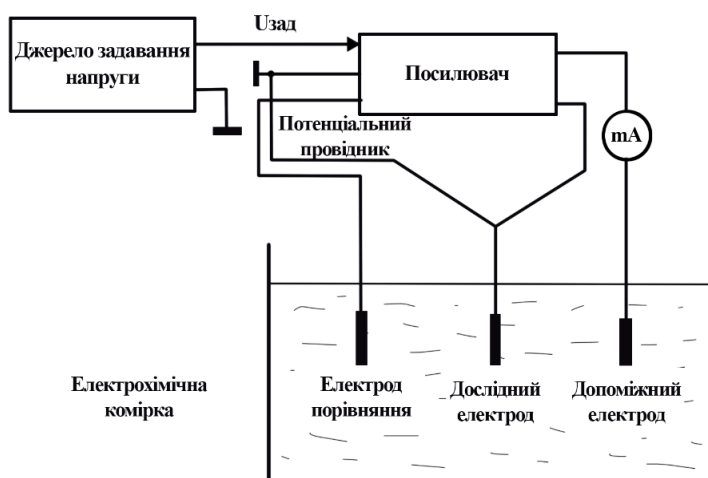


Рисунок 2.8 – Схема установки для корозійних досліджень

Основний принцип роботи полягає у підтримці потенціалу електроду (поляризуючого струму), що досліджується за допомогою потенціометра, не зважаючи на зміни, які відбуваються в електрохімічній комірці. Стабілізація потенціалу відбувається за допомогою керування струмом поляризації, який проходить робочим ланцюгом, котрий формується з електрохімічних комірок, що являють собою групу електродів: порівняння, допоміжний та дослідний [28].

Допоміжний електрод грає роль ключового при формуванні робочого ланцюга, а електроди робочого порівняння слугують для виміру різниці потенціалів. Алгоритм роботи даної установки полягає в наступному: на два виходи підсилювача надходять сигнали керуючого напруження та різниці потенціалів порівняльного та дослідного електродів. Після чого відбувається порівняння зафіксованих підсилювачем напружень, в результаті, фактична різниця потенціалів робочого та дослідного електродів застосовується для керування величиною вихідного струму та подальшої поляризації електроду, що досліджується [28]. За отриманими результатами робиться висновок щодо рівня корозійних властивостей досліджуваного матеріалу.

У даній роботі для корозійних випробувань синтезованих покриттів використано 3,5% водний розчин NaCl. Проаналізовано залежності потенціалу відкритої комірки від часу та струму поляризації із використанням каломельного та платинового електродів [128, 129]. Визначались наступні характеристики:  $E_k$  – потенціал корозії,  $i_k$  – густина струму корозії,  $R_{\Pi}$  – опір кородуванню,  $P_{\text{еф}}$  – ефективність захисту від корозії. Параметр  $P_{\text{еф}}$  пасивних плівок, що утворюються у процесі модифікації зразків, розраховано на початкових ділянках поляризаційних кривих з урахуванням їх опору кородуванню ( $R_{\Pi}$ ) за формулою [130]:

$$P_{\text{еф}} = \frac{R_{\Pi}^{\text{модифікований}} - R_{\Pi}^{\text{необроблений}}}{R_{\Pi}^{\text{необроблений}}} \cdot 100\%, \quad (2.13)$$

де  $R_{\Pi}^{\text{необроблений}}$  є опором кородуванню вихідного зразка, а  $R_{\Pi}^{\text{модифікований}}$  – характеризує опір зразків після модифікації різними методами.

Відповідне значення  $R_{\Pi}$  для досліджуваних зразків було оцінено з урахуванням нахилу початкової ділянки поляризаційної кривої як:

$$R_{\Pi} = \Delta E_{\Pi} / \Delta i_{\Pi} \text{ для } \Delta i_{\Pi} = 1,78 \text{ мкА/см}^2. \quad (2.14)$$

Даний показник є якісним для демонстрації ефективності процесу модифікації поверхневих шарів матеріалу та покращення його корозійної стійкості.

## Висновки до розділу 2

З метою визначення структури та властивостей сплавів ВТ6, ЛС59-1 та АМг6 використано сучасні та інформативні методики, такі як мікро- та наноіндентування, електронна мікроскопія, профілометрія, рентгенофазові дослідження, гравіметрія, випробовування на зносо- та корозійну стійкість, які у комплексі забезпечили ефективне вирішення поставлених у роботі задач та максимальну достовірність отриманих експериментальних даних.

Обрані оптимальні сполучення матеріалів, параметри і режими різних видів високоенергетичної поверхневої обробки, а також комбінації таких обробок дозволили встановити нові матеріалознавчі ефекти та суттєво покращити принципово важливі властивості досліджуваних сплавів шляхом синтезу високоміцних композиційних покриттів.



### **РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ УДАРНОЇ ОБРОБКИ З ДРІБНОДИСПЕРСНИМИ ПОРОШКАМИ ТА ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ ВТ6**

У даному розділі представлено результати дослідження структури, фазового та хімічного складу, а також комплексу практично важливих властивостей покриттів, синтезованих ультразвуковою ударною обробкою поверхні сплаву ВТ6 із додаванням до зони інтенсивної пластичної деформації дрібнодисперсних порошків ( $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), з подальшою термічною обробкою за температури 650 °С на повітрі [3, 5, 6, 7, 10, 11, 13, Додаток А].

#### **3.1 Хімічний та фазовий склад поверхні сплаву ВТ6 після УЗУО з порошками $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ та $\text{Al}_2\text{O}_3$ , відпалу та комбінованої обробки**

Формування покриттів на поверхні стопу ВТ6 відбувалось впродовж УЗУО з одночасним додаванням до зони деформаційної дії проміжного ударного елементу порошків  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  та  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Поверхня зразка циліндричної форми (діаметром 13 мм та висотою 5 мм), розміщеного у заглибленні масивної станини, покривалась шаром зміцнюючого порошку та зазнавала інтенсивної пластичної деформації. Сумарна тривалість деформаційного впливу складала 300 с, по 150 с із кожного боку в дискретному режимі, тобто 5 циклів обробки тривалістю 30 с із повторною подачею порошку до зони обробки. Частота ультразвукового генератора  $\cong 21,5$  кГц, частота ударів бойка  $\cong 2$  кГц, амплітуда коливань ударника  $\cong 25$  мкм, енергія удару  $\cong 18$  мДж.

Розмір частинок порошку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  характеризувався доволі значним розкидом за фракціями – від 20 мкм до 120 мкм. Діапазон розмірів порошків  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  та  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  був значно меншим і становив відповідно 0,3 мкм–4 мкм і 0,5 мкм–20 мкм. Низькі значення коефіцієнту тріщиностійкості  $K_{1C}$  сприяють суттєвому подрібненню зміцнюючих порошків в процесі інтенсивної пластичної деформації. Після УЗУО зразки зазнавали термічної обробки на повітрі за

температури 650 °C в режимі термоциклювання із загальною тривалістю 50 годин: відпал до температури 650 °C зі швидкістю 9 °C за хвилину – ізотермічна витримка 5 годин – охолодження з піччю із швидкістю  $\sim 1^{\circ}\text{C}/\text{с}$ .

Хімічний склад поверхні сплаву ВТ6 після різних видів обробки за результатами енергодисперсійного рентгенівського аналізу представлений в табл. 3.1. Для випадку УЗУО з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  спостерігається значне збільшення кількості Al (до 35 ваг.%) та кисню (до 45 ваг.%) у приповерхневих (та відносно глибинних) шарах з одночасним зменшенням концентрації складових матричного сплаву (Ti та V), що є вагомим підтвердженням утворення відповідного оксидного покриття.

Аналогічно під час УЗУО з порошками  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  та  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  на поверхні сплаву ВТ6 утворюється покриття із високим вмістом Si та азоту. Після подальшої термообробки на поверхні ідентифікуються певні області з підвищеною концентрацією вуглецю та кисню, але збіднені на азот (табл. 3.1), що може бути наслідком недостатньої адгезійної міцності синтезованого покриття.

Таблиця 3.1 – Хімічний склад поверхневих шарів сплаву ВТ6 (ваг.%)

Зразок/елемент	Ti	V	Al	Si	O	N	C	Fe
ВТ6	85,95	4,53	5,87	-	-	-	3,65	-
ВТ6 (650°C)	68,06	2,76	4,8	-	18,41	-	5,97	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$	13,93	-	33,32	-	44,55	-	7,25	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (650°C)	4,91	-	34,89	-	41,7	-	15,24	2,69
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	1,63	-	0,44	42,39	8,03	37,3	8,21	2,04
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (650°C)	2,24	-	0,72	32,25	13,33	24,49	25,24	1,24
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	11,38	-	0,93	34,41	13,07	25,42	7,47	7,61
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (650°C)	13,1	0,81	1,93	16,17	23,96	11	33,99	8

Хімічний склад поверхневих шарів зразків після УЗУО з порошком  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  демонструє, що концентрація Si (42,4%) практично відповідає стехіометричному складу (42,8%), хоча кількість азоту (37,3%) є дещо нижчою внаслідок насиченням

поверхневого шару киснем та вуглецем. Для випадку УЗУО з порошком  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\beta$ -модифікації, процеси окиснення як до, так і після термічної обробки, відбуваються набагато інтенсивніше, ніж для випадку застосування  $\alpha$ -модифікації.

Слід звернути увагу на підвищений вміст Fe у поверхневих шарах після УЗУО з порошком  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , що пов'язано із масоперенесенням матеріалу ударного елемента – бойка – впродовж УЗУО у зв'язку із прискореним зношуванням, яке майже не спостерігається для частинок надто великого ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) та надто малого ( $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) розмірів.

Розглянемо більш детально вихідний та окиснений зразок сплаву ВТ6 після високотемпературного відпалу (рис. 3.1, табл. 3.2). На поверхні спостерігаються усі основні складові сплаву ВТ6, проте реєструється різке зростання вмісту кисню до 37 ваг.% (спектр 1 на рис. 3.1). Така кількість кисню є вищою, ніж його максимально можлива концентрація у твердому розчині Ti-O [128, 131, 132]. Це підтверджує формування певної кількості оксидів алюмінію та титану на поверхні матеріалу, котрі можуть бути основою синтезованих багат шарових композицій  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3.1).

Таблиця 3.2 – Хімічний склад позначених ділянок поверхні зразків (ат.%)

Рисунок	Спектр	Ti	Al	V	C	O	Fe
3.1	1	52,04	6,02	2,44	2,45	36,95	0,09
3.2	1	4,91	35,86	0,11	1,10	57,84	0,19
	2	5,29	32,35	0,61	1,24	60,21	0,30
	3	-	36,44	-	0,85	62,71	-

За даними енерго-дисперсійного аналізу для синтезованого за допомогою УЗУО з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  покриття, що відповідають спектру 1 на рис. 3.2, а2 (табл. 3.2), спостерігається незначний вміст матричних елементів, отже, основна область покрита частинками оксиду алюмінію та оксидною плівкою.

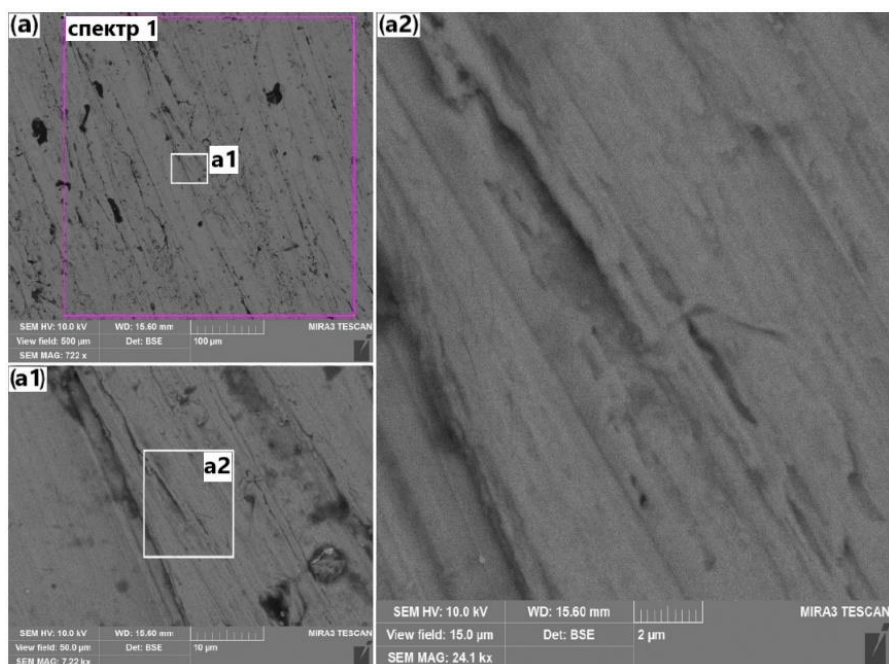


Рисунок 3.1 – Мікроструктура поверхні сплаву ВТ6 після відпалу та ділянки локального дослідження хімічного складу

Поверхня даного зразка характеризується великою кількістю областей, котрі покриті щільною оксидною плівкою, яка формується завдяки втіленню значної кількості оксидних часточок  $Al_2O_3$  у процесі УЗУО (наприклад, область, що відноситься до спектру 3 на рис. 3.2, таблиця 3.2).

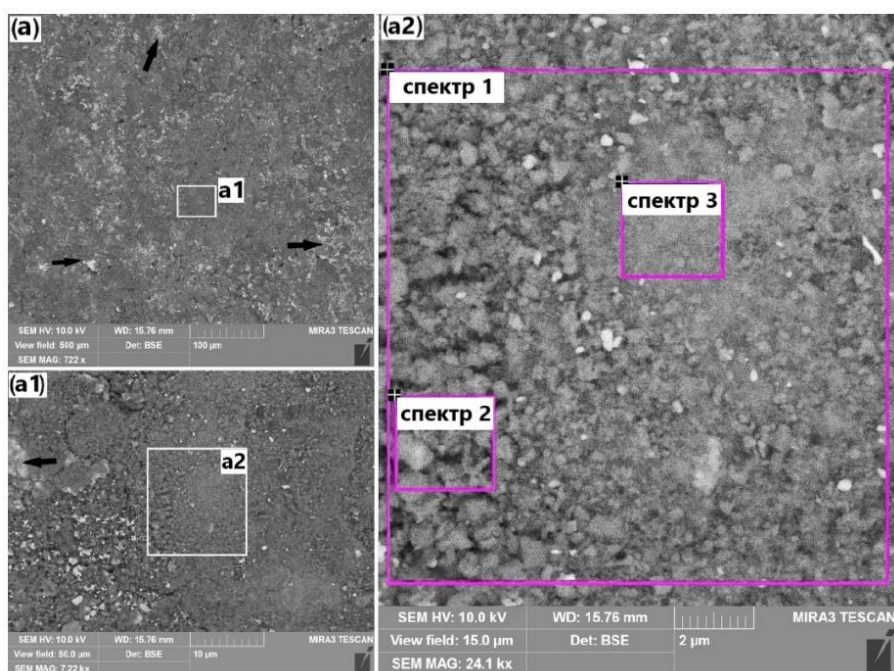


Рисунок 3.2 – Мікроструктура поверхні сплаву ВТ6 після УЗУО з порошком  $Al_2O_3$  та відпалу з ділянками локального дослідження хімічного складу

Рентгенофазові дослідження сплаву ВТ6 після різних впливів свідчать про наступне. Після відпалу за температури 650 °С (рис. 3.3) реєструються дифракційні максимуми фази  $\alpha$ -Ti та оксиду  $\text{TiO}_2$  малої інтенсивності, що у свою чергу додатково до енергодисперсійного рентгенівського аналізу (табл. 3.2) є підтвердженням утворення оксидної плівки внаслідок термічного впливу. Одночасно з цим, рефлексів оксиду алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$  зафіксувати не вдається. Можливо, що тривала циклічна (нагрів-охолодження) термічна обробка призводить до виникнення високого рівня напружень у приповерхневих шарах і це сприяє відшаруванню та відлущенню поверхневих плівок оксиду алюмінію.

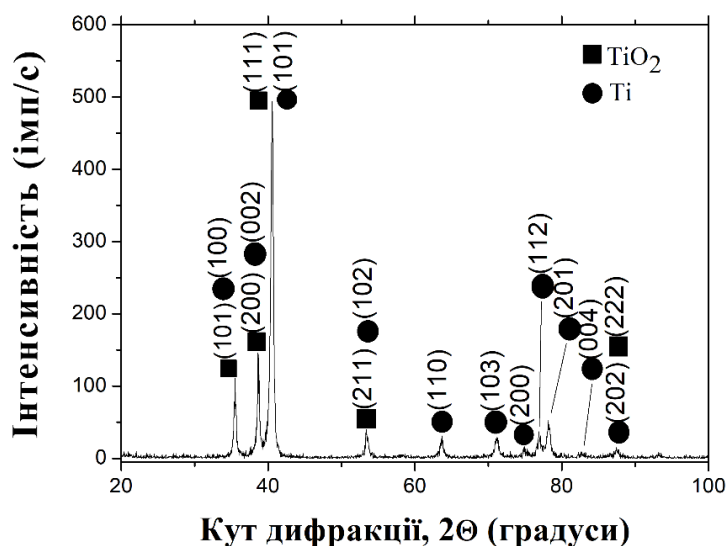
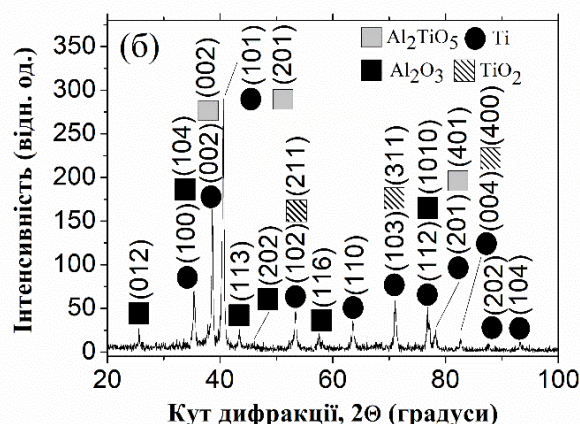
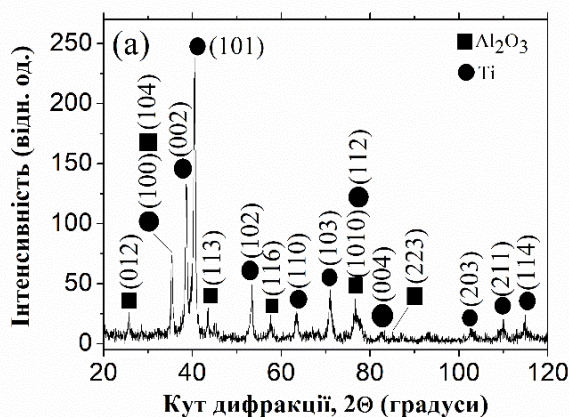


Рисунок 3.3 – Дифрактограма сплаву ВТ6 після відпалу за температури 650 °С

Для зразків із синтезованим УЗУО з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  покриттям як до, так і після відпалу, спостерігаються дифракційні максимуми від титанової матриці та рефлекси оксиду алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3.4, а). Цілкові ймовірною є також наявність складного оксиду  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  у незначній кількості, котрий може полегшено формуватися внаслідок синергетичного ефекту термічного впливу та високонапруженого стану поверхневих шарів матеріалу (рис. 3.4, б).



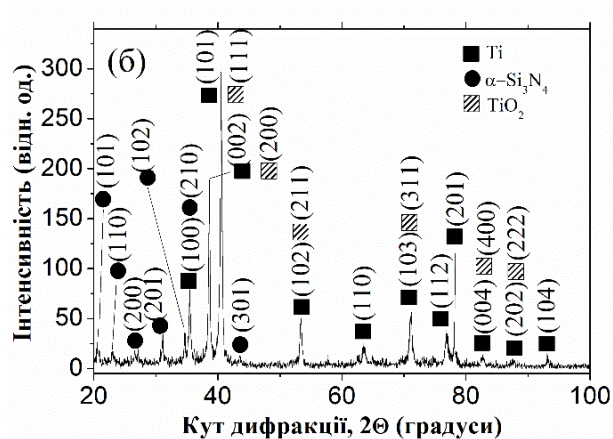
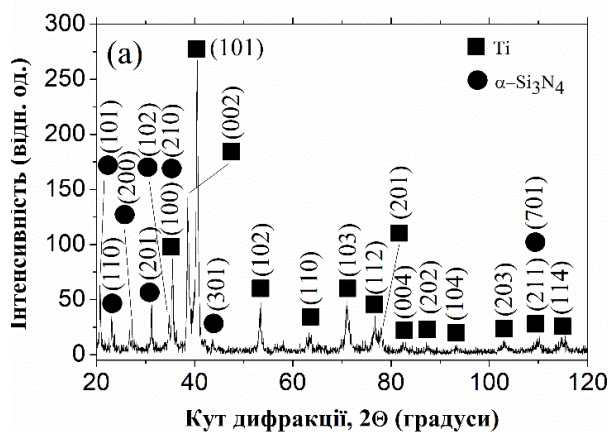


а – до відпалу; б – після відпалу за температури 650 °С

Рисунок 3.4 – Дифрактограми сплаву ВТ6 після УЗУО з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Отримані дані можуть бути безпосереднім підтвердженням формування в процесі УЗУО композитного шару та щільного захисного покриття  $\text{Al}_2\text{O}_3$  після наступної термоциклічної обробки за температури 650 °С.

Після УЗУО з порошками  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (рис. 3.5) і  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (рис. 3.6) та подальшої термообробки сплаву ВТ6 за температури 650 °С отримані результати мають подібний характер.

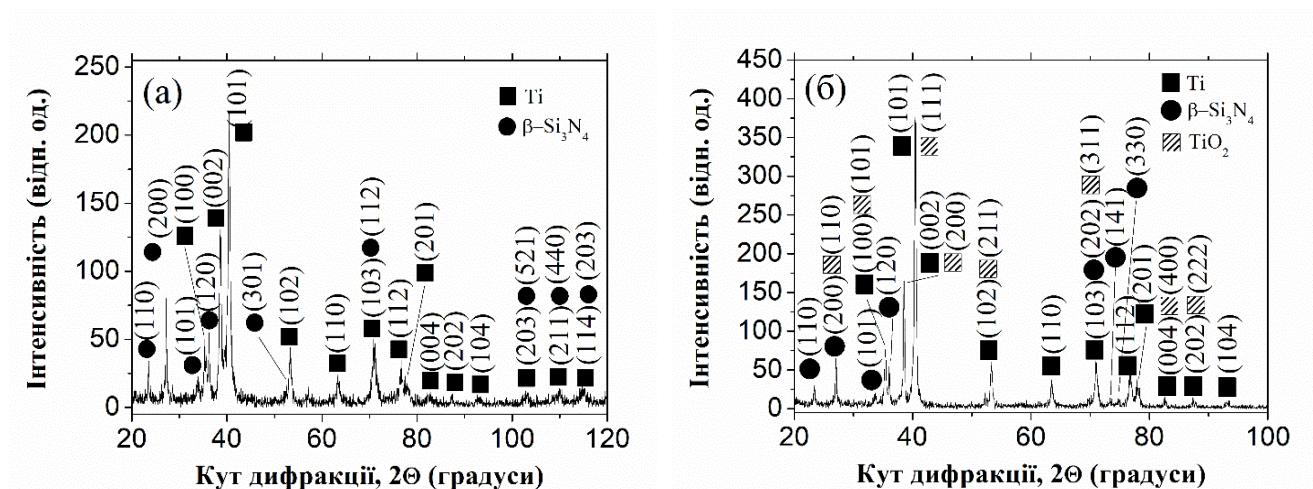


а – до відпалу; б – після відпалу за температури 650 °С

Рисунок 3.5 – Дифрактограми сплаву ВТ6 після УЗУО з порошком  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

Фіксується наявність Ті, нітриду  $\text{Si}_3\text{N}_4$  різних модифікацій, а також невеликої кількості оксиду титану (~1%). Причому є можливість віднайти й сліди оксиду

алюмінію, котрий може формуватися у процесі високотемпературної обробки даних зразків після УЗУО та механічного легування.



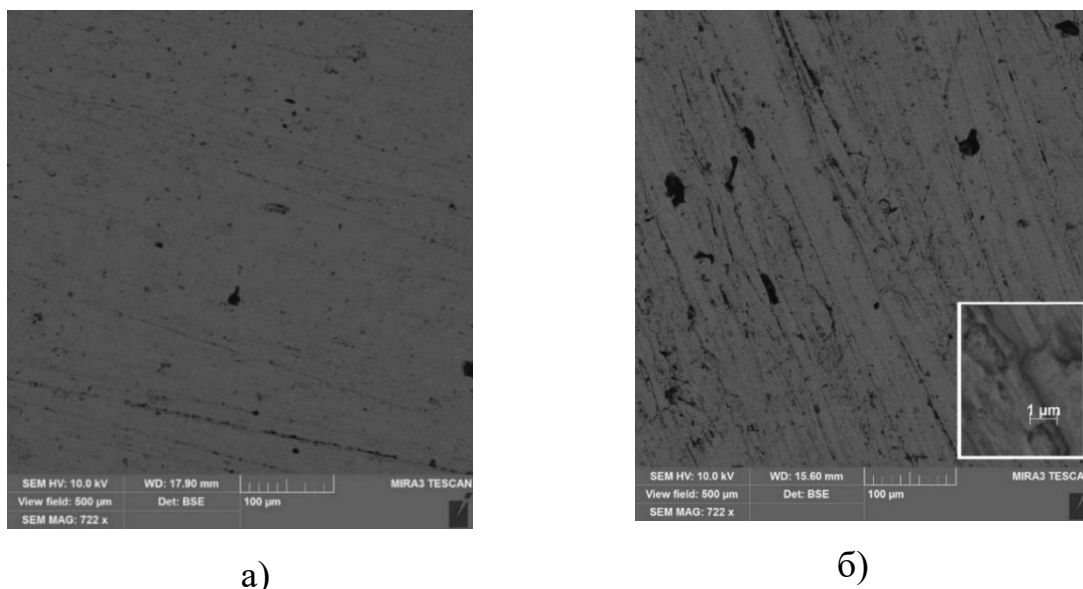
а – до відпалу; б – після відпалу за температури 650 °C

Рисунок 3.6 – Дифрактограми сплаву ВТ6 після УЗУО з порошком β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Таким чином на поверхні сплаву ВТ6 формується захисне покриття, основою якого є нітрид кремнію Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Таке покриття, ймовірно, є термічно стабільним, а формування локальних зон оксидів титану/алюмінію можливе за рахунок проникнення кисню до меж розділу матричного сплаву з втіленими порошинками.

### 3.2 Мікроструктура та шорсткість поверхні синтезованих покриттів

Електронно-мікроскопічні зображення (РЕМ) поверхні зразків сплаву ВТ6 у вихідному стані (а) та після відпалу без ультразвукового впливу (б) наведено на рисунку 3.7. Відомо, що внаслідок різниці швидкостей зростання оксидів алюмінію Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та титану TiO<sub>2</sub> – оксидна плівка на поверхні сплаву ВТ6 складається із алюмінієвих та титанових оксидних прошарків [131, 132], особливо за температур вищих 650 °C–700 °C [133].



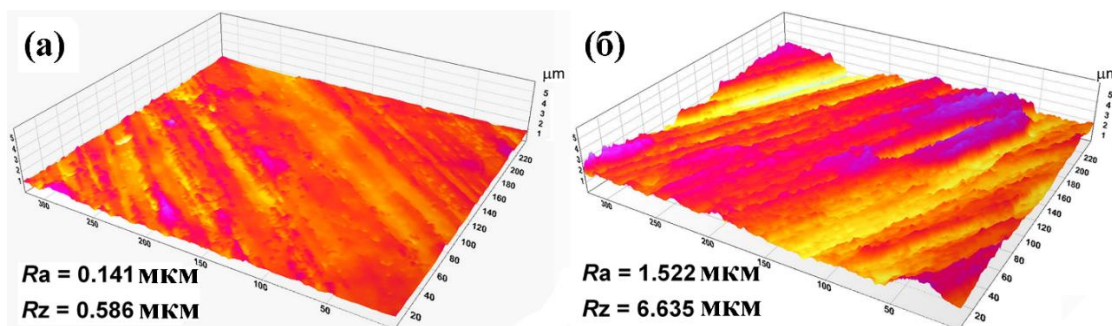
а – вихідний стан; б – відпал за температури 650°C

Рисунок 3.7 – Мікроструктура поверхні сплаву VT6

Цей факт підтверджується наявністю шаруватих структурних елементів на РЕМ-зображеннях відпаленого зразка. Як повідомляється у роботі [131], внаслідок різноманітних процесів під час високотемпературного окиснення сплаву VT6 утворюється шарувата оксидна структура, при цьому шар оксиду алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$  має тенденцію розташовуватися на поверхні, тобто над оксидом титану  $\text{TiO}_2$ . У нашому випадку, безпосередньо процес утворення оксидних прошарків та їх взаємодія відбуваються досить нерівномірно, що слідує із аналізу РЕМ-зображень – окиснена поверхня являє собою скупчення смуг/зон різного контрасту (див. вкладку на рис. 3.7, б).

Для аналізу морфології поверхні досліджуваних зразків використано також метод оптичної профілометрії (рис. 3.8). Поверхня вихідного полірованого зразка характеризується наступними значеннями шорсткості –  $R_a = 0,141$  мкм,  $R_z = 0,586$  мкм (рис. 3.8, а). Високотемпературний відпал обумовлює суттєве збільшення цих значень –  $R_a = 1,522$  мкм,  $R_z = 3,635$  мкм (рис. 3.8, б). Даний ефект може виникати через швидке та неоднорідне зростання оксидної плівки під час окиснення титанового матричного сплаву.





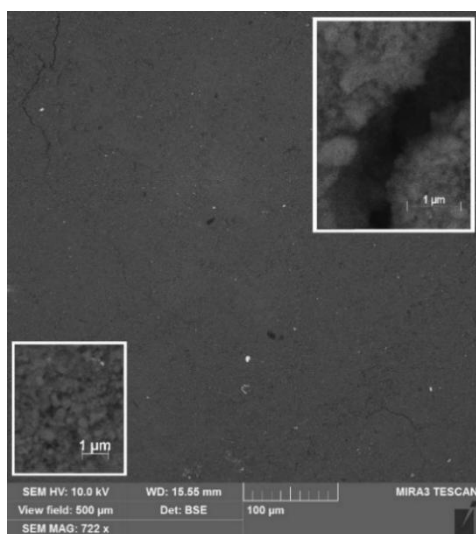
а – вихідний стан; б – відпал за температури 650 °С

Рисунок 3.8 – Тривимірне зображення морфології поверхні сплаву ВТ6

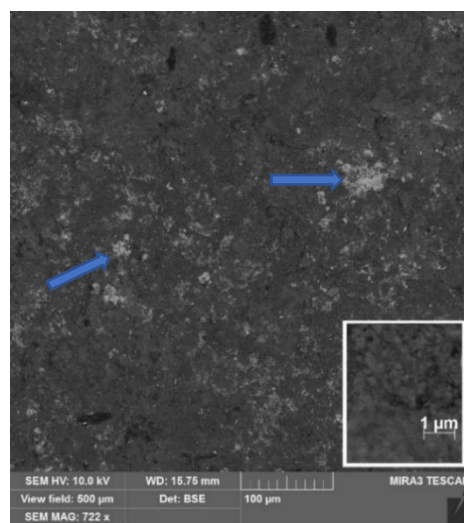
УЗУО із одночасною подачею порошку  $Al_2O_3$  до зони інтенсивної пластичної деформації супроводжується значним подрібненням порошку (рис. 3.9, а) внаслідок його високої крихкості і його втіленням до приповерхневих шарів. Поверхня такого композиційного матеріалу виглядає суцільною та щільною, спостерігається велика кількість дрібних оксидних включень, котрі механічно втілені та оточені металом-матрицею сплаву. У даному випадку смугаста морфологія не спостерігається, а поверхня характеризується рівномірно розподіленими глобулярними областями різного контрасту, які виникають внаслідок механічного легування порошинками  $Al_2O_3$  під час УЗУО, а також незначною кількістю структурних дефектів, таких як тріщини та мікроканавки.

Додаткова високотемпературна обробка синтезованого УЗУО деформаційного композиційного шару (рис. 3.9, б) супроводжується утворенням щільних оксидних шаруватих плівок і зменшенням нерівномірності модифікованого покриття, оскільки за високих температур активізуються дифузійні процеси і компоненти покриття взаємодіють з матричним сплавом (світліші ділянки, позначені стрілками на рис. 3.9, б). Новоутворений шар оксиду алюмінію має уповільнювати процес окиснення матричного сплаву у більш глибоких шарах, і, водночас, втілені частинки оксиду алюмінію, розташовані у приповерхневій області, грають роль центрів формування зростаючих оксидних плівок. Варто відмітити, що структурні дефекти, котрими характеризується композиційний шар (вкладка на рис. 3.9, а), повністю нівелюються внаслідок

термічного впливу, що пояснюється формуванням суцільного покриття (вкладка на рис. 3.9, б).



а)

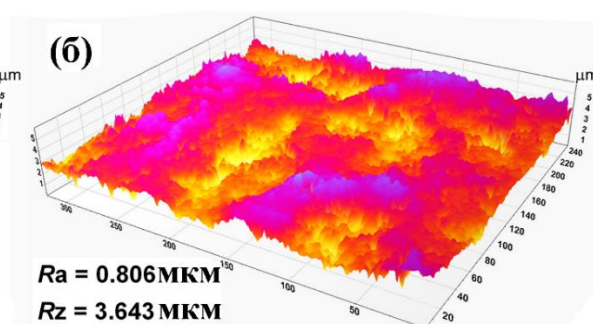
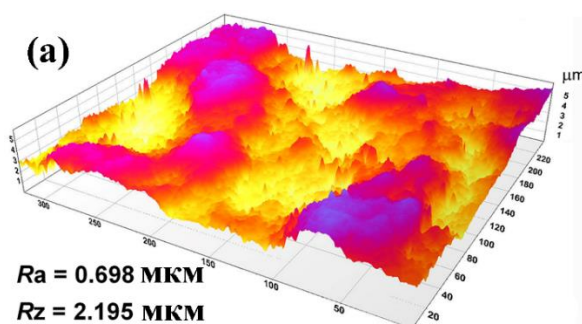


б)

а – УЗУО із порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; б – УЗУО із порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та подальший відпал за температури  $650\text{ }^\circ\text{C}$

Рисунок 3.9 – Мікроструктура модифікованої поверхні сплаву ВТ6

Внаслідок УЗУО із дисперсійним зміцненням спостерігається п'ятикратне збільшення шорсткості поверхні композиційного матеріалу –  $R_a = 0,698\text{ мкм}$ ,  $R_z = 2,195\text{ мкм}$  (рис. 3.10, а), порівняно із вихідним станом.



а – УЗУО із порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; б – УЗУО із порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та подальший відпал за температури  $650\text{ }^\circ\text{C}$

Рисунок 3.10 – Тривимірне зображення морфології поверхні сплаву ВТ6

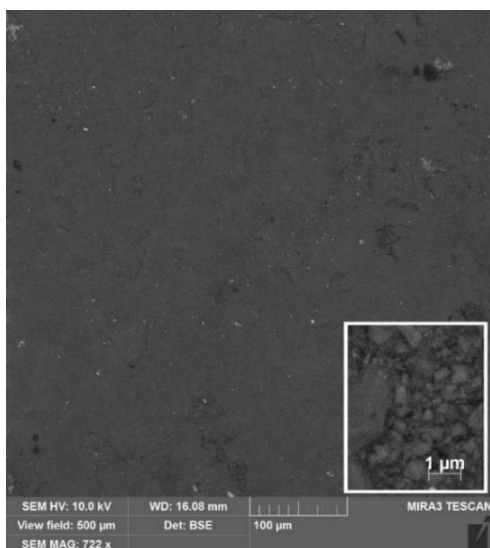
Це відбувається завдяки відносно широкому діапазону розмірів втілених частинок оксиду алюмінію та їх нерівномірному подрібненню у процесі інтенсивного ударного впливу. Оскільки під час УЗУО вихідні порошинки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  досягають розмірів  $\sim 200\text{ нм}–500\text{ нм}$ , то сформоване оксидне покриття можна віднести до класу наноструктурованих.

Комбінований деформаційний та тепловий вплив обумовлює лише незначне  $\sim 15\%$  додаткове збільшення шорсткості поверхні зразка до значень  $R_a = 0,806\text{ мкм}$ ,  $R_z = 3,643\text{ мкм}$  (рис. 3.10, б). Суттєва розбіжність значень  $R_a$ , порівняно із окисненим станом вихідного зразку, ймовірно, викликана набагато повільнішою кінетикою окиснення цього зразка, що забезпечується захисним ефектом синтезованого композитного покриття.

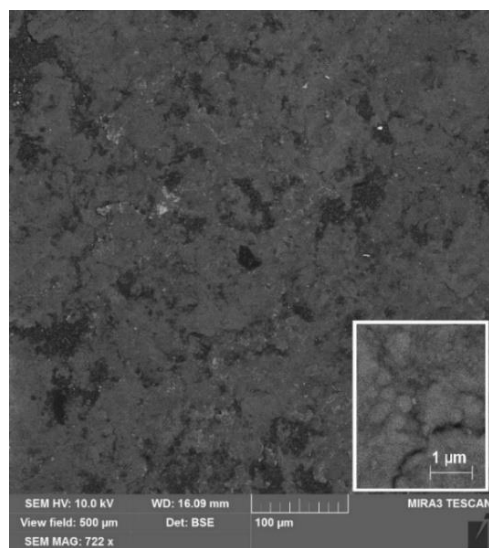
Відомо, що зменшена шорсткість поверхні мінімізує кількість концентраторів поверхневих напружень [38, 129, 134–138], і, таким чином, позитивно впливає на втомну довговічність та зносостійкість матеріалів.

Мікроструктурні зміни, що спостерігаються на поверхні зразків ВТ6 внаслідок механічного легування порошками нітриду кремнію –  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  та  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (рис. 3.11 та рис. 3.12, а) та подальшого відпалу за температури  $650^\circ\text{C}$  (рис. 3.11 та рис. 3.12, б), загалом досить подібні до попереднього випадку.

Аналіз мікроструктури поверхні зразків свідчить про формування композиційних шарів із досить однорідно розподіленими зміцнюючими частинками (вкладки на рис. 3.11, а та рис. 3.12, а). Варто відмітити, що циклічний відпал сприяє суттєвому збільшенню шорсткості поверхні зразку після УЗУО, що імовірно обумовлюється перебігом дифузійних процесів, частковим спіканням складових компонентів новоутвореного покриття та титанової матриці за достатньо високої температури. Іншою причиною може бути локальне викришування/відлущування поверхневих прошарків композиційного покриття за рахунок термічних напружень (рис. 3.11 та рис. 3.12).



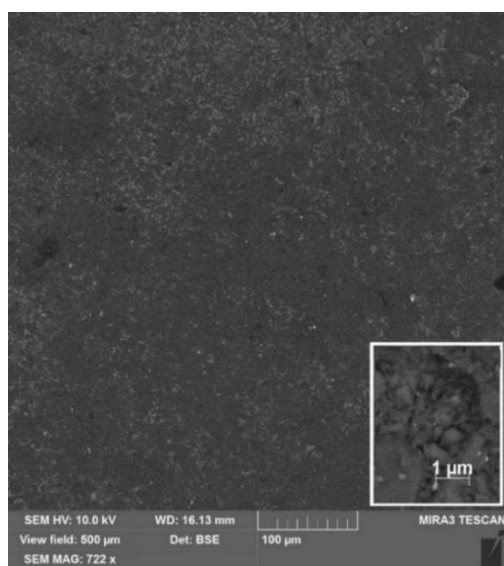
а)



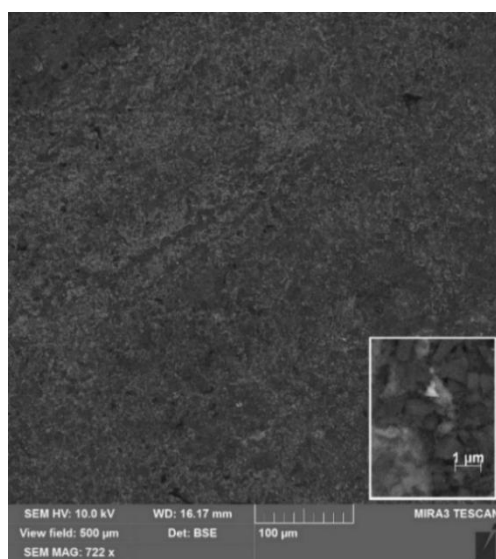
б)

а – УЗУО із порошком  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; б – УЗУО із порошком  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  та подальший відпал за температури 650 °C

Рисунок 3.11 – Мікроструктура модифікованої поверхні сплаву ВТ6



а)



б)

а – УЗУО із порошком  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; б – УЗУО із порошком  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  та подальший відпал за температури 650 °C

Рисунок 3.12 – Мікроструктура модифікованої поверхні сплаву ВТ6

Під час УЗУО порошинки  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  помітно подрібнюються до розмірів  $\sim 0,3$  мкм– $2,5$  мкм, а порошинки  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  – до розмірів  $\sim 0,2$  мкм– $2$  мкм. Це не так суттєво, як для випадку  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оскільки порошок нітриду кремнію є менш крихким.

Варто підкреслити, що внаслідок відпалу/окиснення відбувається заліковування тріщин для усіх синтезованих покриттів, не залежно від типу використаного порошку.

### 3.3 Товщина модифікованого шару та його термічна стабільність

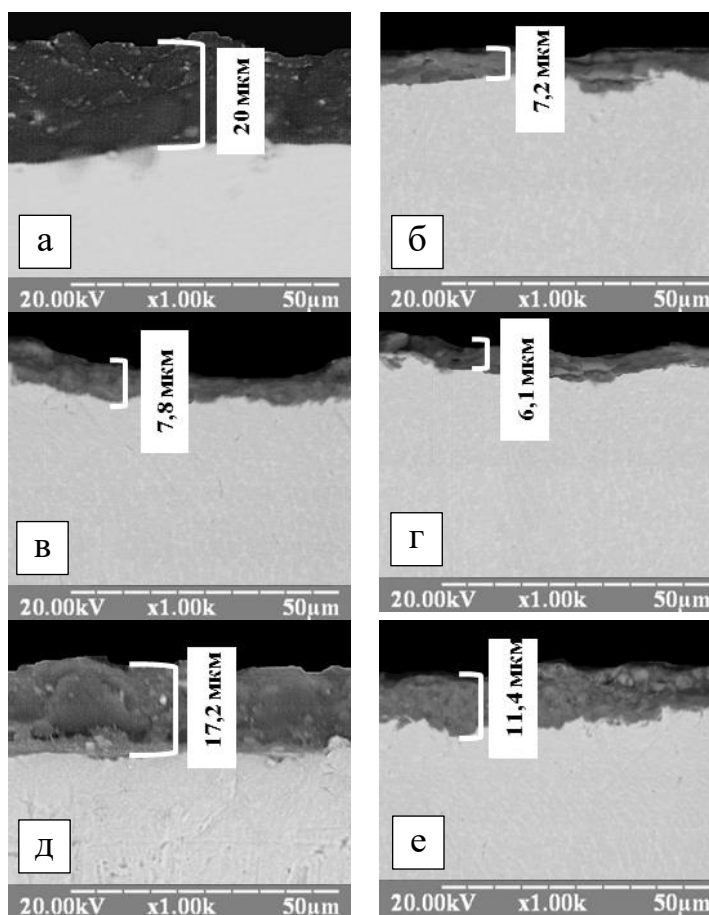
Одними з основних параметрів, які становлять практичний інтерес, є товщина та щільність синтезованих покриттів. Поперечні перерізи дослідних зразків після обробки представлені на рис. 3.13. УЗУО з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3.13, а) обумовлює утворення на поверхні сплаву ВТ6 суцільного захисного композиційного покриття із різнорозмірними частинками порошку, які розташовуються у матричному сплаві. Відповідний сформований приповерхневий шар характеризується відносно незначними відхиленнями за такими показниками, як рівномірність та товщина, що знаходяться в межах  $\sim 16$  мкм– $22$  мкм.

Варто зазначити, що у процесі термоциклічної обробки за температури  $650^\circ\text{C}$  (рис. 3.13, б) відбувається значне потоншення синтезованого покриття до значення товщини  $\sim 8$  мкм, тобто майже вдвічі. Це можна пояснити частковим відшаруванням частини оксидних прошарків під дією термічних напружень, що виникають внаслідок різниці КТР складових покриття та сплаву, у процесі відпалювання і перебігу окисних явищ, а також механічним руйнуванням під час виготовлення поперечних зрізів.

Використання нітридних порошоків приводить до кращих результатів та значно вищої термічної стабільності: для композиційного покриття з порошком  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (рис. 3.13, в) характерні мінімальні відхилення його рівномірності та товщини ( $\sim 15$  мкм– $19$  мкм), котрі після відпалу (рис. 3.13, е) зменшуються лише до  $\sim 9$  мкм– $14$  мкм.

Покриття, що синтезоване УЗУО з порошком  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (рис. 3.13, г), характеризується дещо меншими значеннями товщини  $\sim 6$  мкм– $10$  мкм та

більшими відхиленнями рівномірності, аніж для попереднього випадку. Проте подальший процес термічної обробки (рис. 3.13, з) майже не впливає на товщину покриття, котра залишається на рівні  $\sim 6$  мкм–7 мкм, що свідчить про задовільну термічну стабільність.



а, в, д – після УЗУО сплаву ВТ6; б, г, е – після УЗУО з подальшим відпалом за температури 650 °С; а, б – з використанням порошку  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
в, г – з використанням порошку  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ;  
д, е – з використанням порошку  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

Рисунок 3.13 – Товщина синтезованих покриттів

Порівняння отриманих результатів та детальний аналіз кожного окремого випадку дозволяє констатувати, що сформовані покриття мають високу суцільність, а це, в свою чергу, може свідчити про задовільний рівень адгезії

використаних порошків до титанової матриці сплаву ВТ6. Уточнення товщини та рівномірності синтезованих методом УЗУО покриттів проведено шляхом аналізу відповідних електронно-мікроскопічних зображень за допомогою спеціалізованого програмного забезпечення (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Товщина синтезованих покриттів

Порошок	Товщина покриття, мкм		Зміна товщини покриття	
	До термічної обробки	Після термічної обробки	мкм	%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20	8	12	60
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	9	7	2	22
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	16	12	4	25

Із представлених результатів добре видно, що всі отримані покриття мають тенденцію до потоншення внаслідок термічного впливу, проте використання порошків  $\text{Si}_3\text{N}_4$  забезпечує кращі результати стосовно термічної стабільності. З цього випливає, що окрім важливої близькості значень КТР матричного сплаву ВТ6 та зміцнюючих порошків, як для випадку використання  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , слід враховувати і низку інших факторів задля забезпечення високого рівня протидії високотемпературному окисненню синтезованого покриття. Серед таких факторів, перш за все, розмір і тріщиностійкість вихідних порошків, котрі безпосередньо впливають на процеси їх подрібнення та, відповідно, механічного легування матеріалу-матриці під час УЗУО.

Формування великої кількості тріщин у втілених частинках впродовж процесу УЗУО, як це спостерігається для випадку застосування порошків  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , може призводити до їх полегшеного викришування під впливом подальшого циклічного нагрівання/охолодження і, як наслідок, – до помітного зменшення товщини покриття.

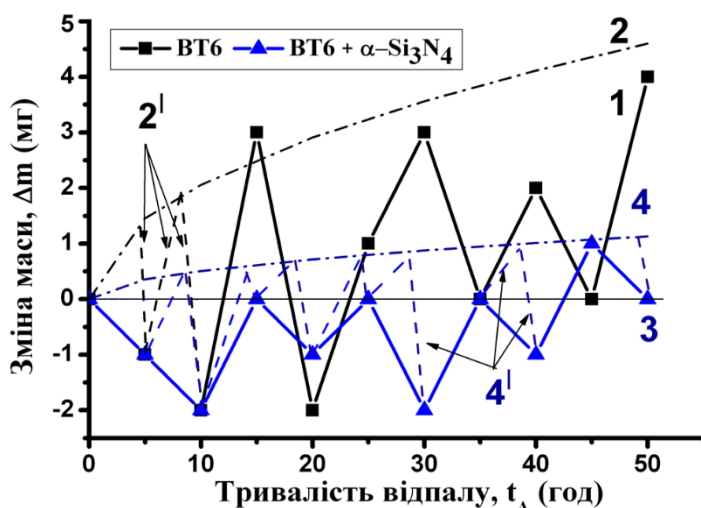
Однак, оскільки значення КТР для порошку нітриду кремнію  $\text{Si}_3\text{N}_4$  є меншим, аніж для матричного сплаву, то під час нагрівання поверхні вони будуть

утримуватися за рахунок генерування в матриці термічних напружень стиснення, котрі виникають завдяки її пришвидшеному розширенню із зростанням температури, порівняно із частинками  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , або  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

### 3.4 Вплив УЗУО із різними порошками на високотемпературне окиснення

Найбільш інформативною методикою для дослідження термічної стабільності металевих матеріалів та оцінки ефективності протидії окисненню синтезованих покриттів є гравіметрія.

Отримані результати гравіметричних досліджень для кожної серії зразків сплаву ВТ6 після відпалу за температури  $650^\circ\text{C}$  наведені в табл. 3.4 (вихідний стан та УЗУО з порошками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  і  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  після десяти циклів нагрівання-витримки-охолодження), також на рис. 3.14 показано характер зміни маси для зразку із покриттям  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  на кожному етапі термоциклювання.



1, 3 – експериментальні; 2, 4 – теоретичні дані

Рисунок 3.14 – Зміна маси на кожному етапі термоциклювання

Кількісні дані, що характеризують зростання маси за рахунок формування оксидів або втрати внаслідок їх відшарування під впливом термічних напружень у процесі охолодження, наведено в таблиці 3.4.



Таблиця 3.4 – Результати гравіметричних досліджень

Назва покриття	Сумарний приріст маси, г	Сумарна втрата маси, г
BT6 (вихідний)	0,016	0,012
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,009	0,008
α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,007	0,007
β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,004	0,006

За загальною втратою маси усіх дослідних зразків (табл. 3.4) можна стверджувати, що синтезовані композиційні покриття суттєво покращують опір матеріалу до окиснення за умов термоциклічного впливу. На противагу необробленому зразку сплаву BT6, зміна маси зразків із покриттям Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та різними модифікаціями нітриду кремнію Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> є значно меншою.

На ряду із цим варто вказати, що втрата маси дослідних зразків відбувається нерівномірно (рис. 3.14). Можливо за умов нагрівання та витримки за високої температури маса зразка зростає внаслідок окиснення приповерхневих ділянок матричного сплаву та, відповідно, утворення оксидних шарів-плівок, у той же час упродовж охолодження спостерігається тенденція до втрати маси внаслідок відлущування/відшарування частини новоутворених оксидних плівок та армуючих частинок. Дане явище пояснюється нерівномірною динамікою зміни геометричних розмірів складових системи “композиційне покриття↔основа” та високим рівнем термічних напружень.

На рис. 3.14 представлені експериментальні (1, 3) та теоретичні криві (2, 4) зміни маси зразків сплаву BT6 у вихідному стані (1, 2) та із композиційним шаром, сформованим на базі порошку α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (3, 4). Теоретично зміна маси зразків за умов неперервного окиснення (а саме її зростання) має відбуватися за параболічним законом [131] (штрих-пунктирні криві 2, 4 на рис. 3.14, б). Експериментально отримано дещо інакший результат, адже під час фази охолодження (термоциклічного режиму) найменш стабільні частини оксидних прошарків можуть відколюватися, а під час подальшої фази нагрівання – наростати (повторюваний процес). Даний прогноз стосовно зміни маси впродовж кожного

циклу, що включає фази нагрівання та охолодження, продемонстровано штриховими лініями (2' і 4'). Загалом процеси відшарування та руйнування новоутворених оксидних шарів ймовірно залежать і від їхньої товщини, що безпосередньо пов'язано із співвідношенням термічних напружень і напружень руйнування.

Взагалі явище втрати маси пов'язане із низкою факторів, а саме, – механічним відколюванням та погіршенням зчеплення частинок у процесі виготовлення зразків для дослідження, досить слабкою хімічною взаємодією армуючих частинок оксидів та нітридів із металом-матрицею сплаву ВТ6 та, безпосередньо, між собою, а також в результаті руйнування частини покриття спричиненого виникненням термічних напружень, що генеруються у композиційному матеріалі в процесі термічної обробки, як результат досить суттєвої відмінності лінійних коефіцієнтів термічного розширення основних компонентів покриття та титанового сплаву, а також неможливості когерентної взаємодії через відмінність періодів і типів ґратки.

Також можна додатково виокремити суттєвий параметр, котрий опосередковано характеризує термічну стабільність та довговічність матеріалу під час високотемпературного впливу. Таким параметром є загальна різниця між збільшенням маси вихідного зразка сплаву ВТ6 та її безпосередньою втратою під час фази охолодження внаслідок відлущування/руйнування оксидних прошарків утвореного покриття.

Для наочної демонстрації ефективності запропонованого методу синтезу композиційних покриттів проведено аналіз вищевказаного параметру для серії зразків. Встановлено, що для вихідного сплаву ВТ6 він складає близько 28 мг (що узгоджується з літературними даними), а для зразків із синтезованими покриттями – 17 мг ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 14 мг ( $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) та 10 мг ( $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ). Отже, можна стверджувати про значне покращення опору промислового титанового сплаву ВТ6 високотемпературному окисненню внаслідок УЗУО його поверхні із додаванням порошків (до 1,6 разів для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , удвічі для порошку  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  та практично у 2,5 рази для випадку  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ).

Достатньо ефективно покращення протидії окисненню забезпечується за рахунок механічного легування подрібненими частинками порошку до глибини  $\sim 16$  мкм, прискореному масопереносу та частковому спіканню компонентів синтезованого покриття. Варто відмітити, що найкращі показники опору окисненню притаманні зразку, який армувався порошком нітриду кремнію  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Ця сполука має гексагональний тип ґратки, як і метал-матриця, та близькі значення періодів (для  $\text{Ti}$  параметр  $a = 2,951$  Å, а для  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  –  $c = 2,909$  Å). До того ж дана модифікація нітриду  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  характеризується досить високою стійкістю до теплових ударів, що може забезпечувати низький рівень термічних напружень під час термоциклічного відпалу.

### 3.5 Кінетика окиснення приповерхневих шарів внаслідок УЗУО

Випробування матеріалу за умов високотемпературного окиснення дозволяють проаналізувати його стійкість та спрогнозувати придатність для виробництва специфічних деталей та конструкцій авіаційної чи космічної галузей.

На рис. 3.15 продемонстровано емпірично отриману залежність приросту маси від часу окиснення упродовж відпалу за температури  $650^\circ\text{C}$  методом зважування дослідних зразків після кожного циклу нагрів-охолодження. Літературні дані стосовно приросту маси внаслідок процесу окиснення сплаву ВТ6 для цієї температури, також наведено на рис. 3.15 [133, 139, 140].

Кінетичні криві окиснення (суцільні лінії чорного кольору) для кожного випадку також показані на рис. 3.15. Вони були отримані за допомогою рівняння (3.1), яке успішно використовується для опису кінетики та дозволяє визначити швидкість окиснення матеріалів [140]:

$$M = Kt^{1/n}, \quad (3.1)$$

де  $M$  – приріст маси,  $t$  – час окиснення,  $n$  – індекс реакції ( $n = 1$  і  $0,5$  для лінійної та параболічної кінетики відповідно),  $K = K_0 \exp(-Q/RT)$  – константа швидкості реакції,  $K_0$  – частотний фактор,  $Q$  – енергія активації,  $R = 8,3143$  кДж/моль – газова стала,  $T$  – абсолютна температура.

Можна стверджувати, що швидкість окиснення вихідного титанового зразка ВТ6 описується параболічним законом та є дуже близькою до літературних даних [133, 139, 140]. Відомо, що приріст маси титану та його сплавів під впливом високих температур (понад  $\sim 650^\circ\text{C}$ ) відбувається за рахунок дифузії кисню через високу спорідненість даних елементів, тоді як азот та інші елементи, що містяться в атмосфері, за цих умов є суттєво менш активними. Варто відмітити, що зареєстровані залежності приросту маси  $M$  характеризуються незначними коливаннями, котрі у свою чергу можуть бути спричинені відколами деяких верхніх лусочок оксиду під час кожного наступного циклу нагрів-охолодження.

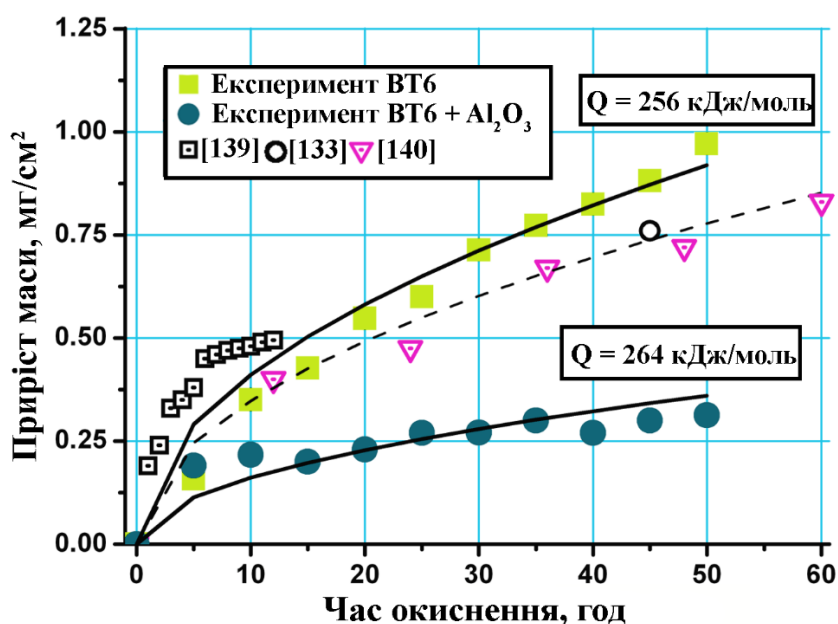


Рисунок 3.15 – Залежність зміни маси від часу упродовж високотемпературного окиснення титанового сплаву ВТ6

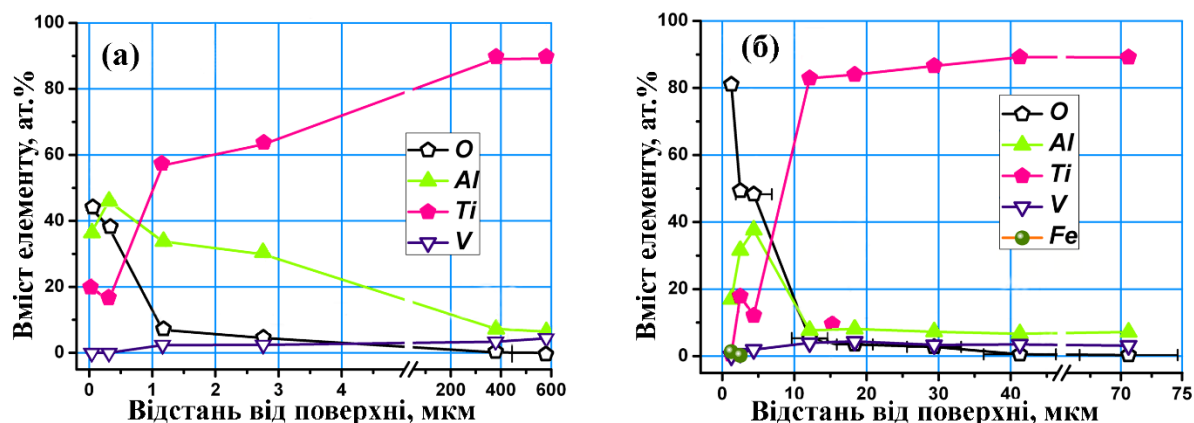
На противагу, швидкість та ступень окиснення синтезованого за допомогою УЗУО композитного шару (зелена крива), значно менші. Видно, що упродовж перших 5 годин (після першого циклу нагрівання) відбувається різке збільшення маси, що свідчить про активне насичення киснем на початковій стадії. Надалі, для модифікованого УЗУО зразка, характерне незначне насичення після кожного наступного циклу випробувань. Даний процес аналогічно до попереднього випадку може бути описаний параболічним законом за рівнянням (3.1), але з дещо більшою енергією активації дифузійних та окисних процесів ( $Q = 264 \text{ кДж/моль}$ ), аніж для

вихідного стану ВТ6 ( $Q = 256$  кДж/моль) (рис. 3.15). Енергії активації окисних процесів, що оцінені в цьому дослідженні, добре корелюють з літературними даними [131, 133, 140], і знаходяться в діапазоні між лінійною кінетикою окиснення ( $192$  кДж/моль), що властива для дещо вищих температур та тривалостей термічного впливу, та параболічною кінетикою ( $Q = 276$  кДж/моль).

Можна вважати, що активне насичення киснем поверхневого композитного шару впродовж першого циклу термічного впливу імовірно сприяє утворенню досить щільного захисного покриття оксиду алюмінію  $Al_2O_3$  із вельми ефективною протидією окисненню. Загалом на початкових стадіях окиснення можна виділити ряд факторів, що впливають на його швидкість, – наявність міжфазних границь, що утворилися внаслідок втілення численної кількості дрібних частинок  $Al_2O_3$  до приповерхневих шарів сплаву ВТ6 (внаслідок подрібнення під час інтенсивної пластичної деформації) та великої кількості новоутворених меж зерен внаслідок пластичної деформації матричних компонентів сплаву під час УЗУО-насичення частинками оксиду.

Незначне зменшення маси зразка (після 3-го, 6-го і 8-го циклів) може бути пов'язане з відколюванням окалини та композитних прошарків. Однак, дане явище все одно не зменшує захисну ефективність синтезованого оксидного композитного покриття.

Довжину дифузійного шляху атомів кисню до приповерхневих шарів визначено шляхом аналізу хімічного складу поверхневої оксидної плівки для відпалених зразків вихідного сплаву ВТ6 та модифікованого УЗУО із порошком  $Al_2O_3$  (рис. 3.16). Для вихідного зразка після відпалу (рис. 3.16, а) характерний підвищений вміст кисню на глибині  $\sim 0,5$  мкм–1 мкм, що підтверджує формування на його поверхні тонких оксидних плівок  $TiO_2$  та  $Al_2O_3$ . Основною складовою цих плівок є оксид алюмінію, проте деяка кількість оксиду титану також наявна. Варто відмітити, що глибина проникнення кисню у даному випадку сягає близько 380 мкм. Інша ситуація спостерігається для випадку термоіндукованого формування оксидного композиційного шару після УЗУО поверхні сплаву ВТ6 з порошком  $Al_2O_3$  (рис. 3.16, б).



а – вихідний стан; б – УЗУО із порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Рисунок 3.16 – Хімічний склад за товщиною приповерхневого шару сплаву ВТ6 після відпалу за температури  $650\text{ }^\circ\text{C}$

Аналіз вмісту елементів у приповерхневих шарах (до 7 мкм–10 мкм) дозволяє припустити, що утворена поверхнева оксидна плівка має двошарову структуру, яка складається із зовнішнього тонкого шару оксиду алюмінію та внутрішнього шару анатазу. При цьому особливо важливо, що застосований метод обробки забезпечує утворення захисного оксидного композиційного покриття (рис. 3.16)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , котре сприяє зменшенню довжини дифузійного шляху атомів кисню до десяти разів порівняно із вихідним сплавом (42 мкм проти 400 мкм, відповідно).

Аналіз мікроструктури, хімічного та фазового складу дозволяє припустити, що утворене поверхнєве оксидне покриття має шарувату структуру – зовнішній тонкий шар оксиду алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та внутрішній товстий шар анатазу  $\text{TiO}_2$  (схематично показані на рис. 3.17). Подібна шарувата структура оксидної плівки властива окисненому на повітрі сплаву ВТ6, що пояснюється почерговим збідненням Ti та Al сусідніх приповерхневих шарів під час росту багатошарової окалини  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [131, 133, 139, 141, 142].

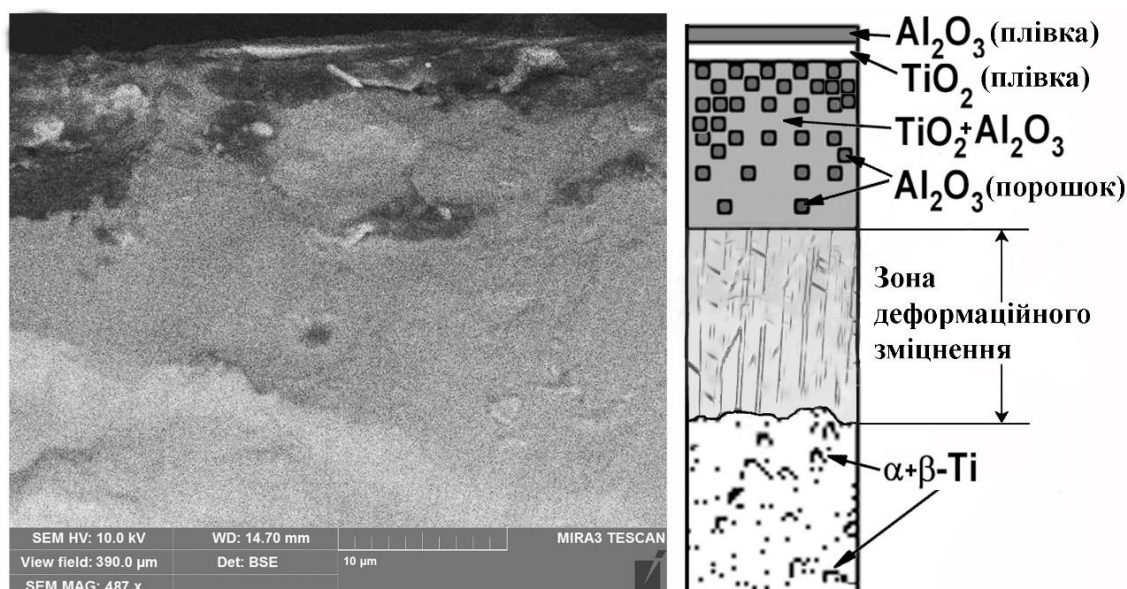


Рисунок 3.17 – Мікроструктура поперечного перерізу та схематична будова композиційного покриття на поверхні сплаву ВТ6 після окиснення

Варто відмітити, що для випадку УЗУО під даною плівкою знаходиться композиційне покриття значної товщини, що представлене сумішшю оксидів  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  та втілених частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 3.6 Корозійна стійкість деформаційних композитів, синтезованих комбінованим деформаційним та тепловим впливом

Досить важливою характеристикою з точки зору довговічності та надійності матеріалу є корозійна стійкість, оскільки виникнення поверхневих дефектів та, зокрема корозійних пошкоджень, може значно збільшувати кількість концентраторів внутрішніх напружень за умов циклічних навантажень, що можуть викликати раптовий та передчасний вихід із ладу відповідальних елементів пристрою [143, 144].

Корозійні випробування деформаційних композитів, синтезованих комбінованим деформаційним та тепловим впливом, проведено у 3,5% водному розчині  $\text{NaCl}$  за стандартною трьохелектродною схемою з використанням каломельного та платинового електродів. Отримані поляризаційні криві для досліджуваних зразків сплаву ВТ6 наведені на рис. 3.18 та рис. 3.19. Окиснення

поверхні вихідного зразка ВТ6 за температури 650 °С сприяє зменшенню густини струму корозії  $i_k$  та підвищенню потенціалу корозії  $E_k$  до більш позитивних значень (крива червоного кольору на рис. 3.18, табл. 3.5) порівняно з вихідним зразком ВТ6 (крива чорного кольору на рис. 3.18, табл. 3.5).

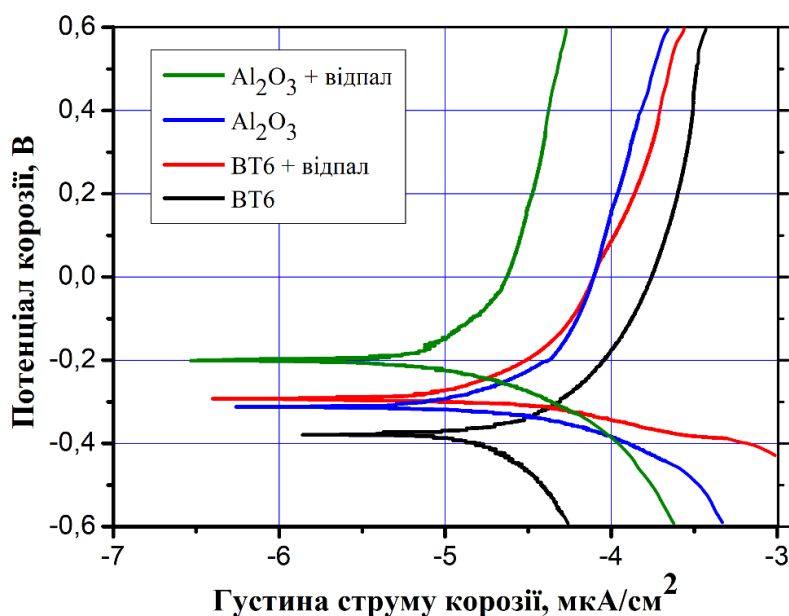


Рисунок 3.18 – Залежності потенціалу корозії від густини струму для зразків ВТ6 у вихідному стані та після відпалу за температури 650 °С, після УЗУО з порошком  $Al_2O_3$  та комбінованого впливу

Зразки сплаву ВТ6 після УЗУО з порошками  $Al_2O_3$  та  $Si_3N_4$  (рис. 3.18 та рис. 3.19) характеризуються схожими значеннями густини струму корозії (а отже, і швидкості корозії) та більш негативними значеннями потенціалу корозії (що свідчить про дещо меншу стійкість у агресивному середовищі), аніж для попереднього випадку (табл. 3.5). Отже, внесок корозійного розчинення для даних зразків може бути дещо підвищеним в результаті виникнення великої частки мікрогальванічних комірок, що утворюються на межах зерен та міжфазних границях оксидних чи нітридних включень/матриці. Це особливо помітно для випадку нітридних покриттів  $Si_3N_4$ , адже на кривих поляризації (зелена та червона лінії на рис. 3.19) спостерігається наявність ламаних ділянок (ділянок піттингу), які безпосередньо відповідають мікрогальванічному кородуванню.



Таблиця 3.5 – Корозійні характеристики дослідних зразків сплаву ВТ6  
 ( $E_k$  – потенціал корозії,  $i_k$  – густина струму корозії,  $R_p$  – опір кородуванню,  
 $P_{\text{еф}}$  – ефективність захисту від корозії)

Зразок	$E_k$ , В	$i_k$ , мкА/см <sup>2</sup>	$R_p$ , кΩсм <sup>2</sup>	$P_{\text{еф}}$ , %
ВТ6 вихідний	-0,379	-5,87	1,302	-
ВТ6+відпал	-0,293	-6,44	3,492	168
ВТ6+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0,312	-6,29	3,303	154
ВТ6+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +відпал	-0,204	-6,56	9,787	651
ВТ6+α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-0,337	-6,15	2,941	164
ВТ6+α-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +відпал	-0,303	-5,93	5,588	428
ВТ6+β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-0,329	-6,26	3,128	183
ВТ6+β-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> +відпал	-0,298	-5,79	5,513	421

Після високотемпературного відпалу зразок, що захищений композитним шаром оксиду алюмінію Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (зелена лінія на рис. 3.18), характеризується найкращими корозійними параметрами серед досліджуваних зразків: найнижчою густиною струму корозії та найбільш позитивним потенціалом корозії (рис. 3.18, табл. 3.5). Добре відомо, що чим нижче значення щільності струму корозії  $i_k$ , тим меншою є швидкість корозії зразка взагалі, а більш електропозитивне значення потенціалу корозії матеріалу  $E_k$  означає високу корозійну стійкість [143, 144, 145].

Наведені результати свідчать, що щільність покриття на базі оксиду алюмінію Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> набагато вища ніж для інших випадків, оскільки втілені оксидні включення Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> виконують роль зародків для формування суцільного композиційного покриття внаслідок термічно-активованого масоперенесення. Також варто відмітити, що практично однофазне покриття Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (вміст TiO<sub>2</sub> дуже малий) сприяє покращенню корозійної стійкості за рахунок менш інтенсивного формування локальних мікрогальванічних пар-комірок між різними фазами (наприклад, TiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

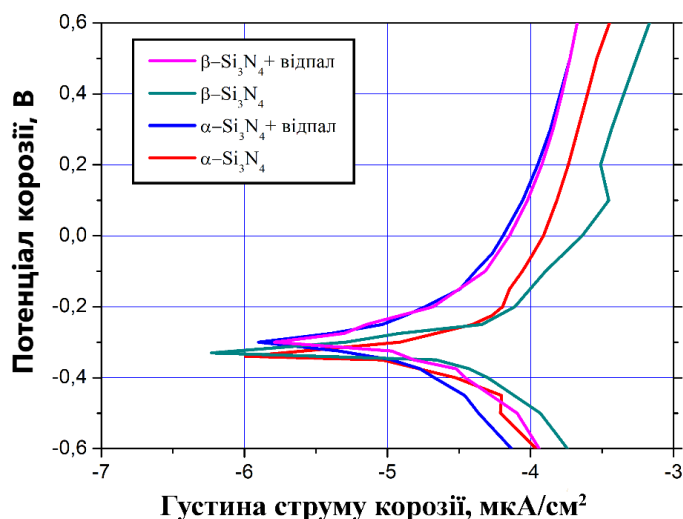


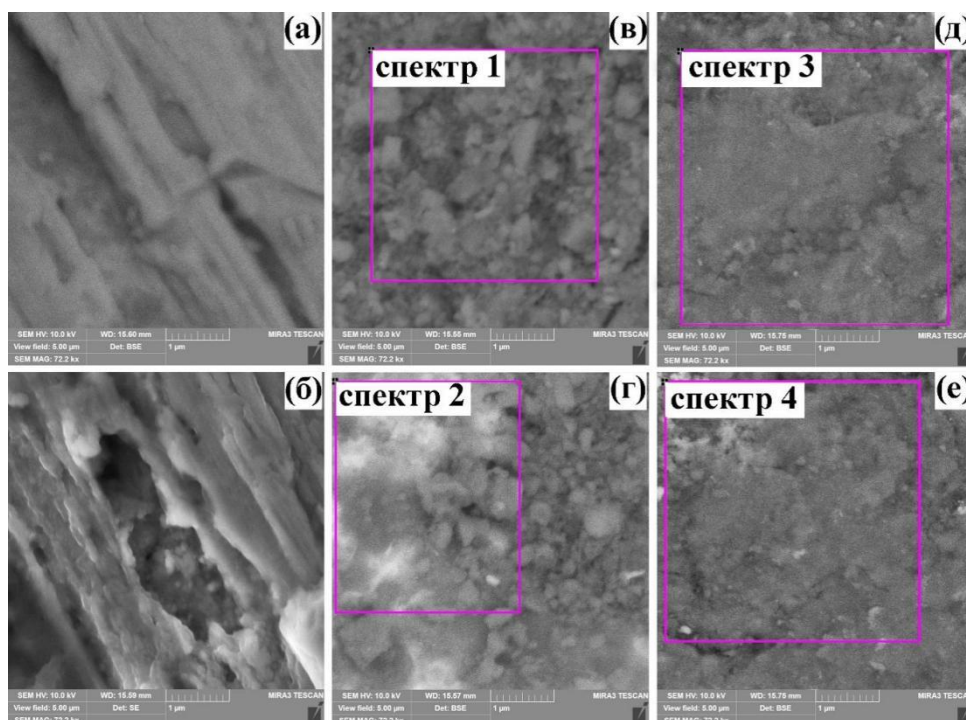
Рисунок 3.19 – Залежності потенціалу корозії від густини струму для зразків ВТ6 після УЗУО з порошками  $\text{Si}_3\text{N}_4$  та відпалу за температури  $650\text{ }^\circ\text{C}$

Що стосується зразків модифікованих порошком  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (рис. 3.19), то порівняно з необробленим зразком ВТ6, вони характеризуються покращенням корозійної стійкості – потенціал корозії збільшується в бік більш позитивних значень з одночасним зменшенням густини струму корозії, що свідчить про зменшення швидкості корозії. За умов застосування  $\alpha$ - чи  $\beta$ -модифікацій  $\text{Si}_3\text{N}_4$  досягається приблизно однаковий результат (табл. 3.5). Після додаткового відпалу спостерігається збільшення густини струму корозії (табл. 3.5), а отже і швидкості кородування, що може бути пов'язане із утворенням оксидних включень  $\text{TiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  внаслідок окиснення оголених/приповерхневих ділянок матричного сплаву під впливом високих температур. Дані включення у поєднанні із частинками нітриду кремнію  $\text{Si}_3\text{N}_4$  можуть формувати мікрогальванічні комірки на міжфазних межах оксид/нітрид, котрі у свою чергу можуть грати роль локальних корозійних ділянок, і таким чином, пришвидшувати процес корозії поверхні загалом.

Величина опору кородуванню  $R_p$ , розрахована для усіх досліджуваних зразків на початкових етапах анодної поляризації, наведена в табл. 3.5. У порівнянні з вихідним станом ( $1,302\text{ к}\Omega\text{см}^2$ ), значення  $R_p$  для інших дослідних зразків свідчать про те, що окиснення титанового зразку на повітрі ( $3,492\text{ к}\Omega\text{см}^2$ ) та УЗУО-синтез композитних шарів (оксиду на нітридів) сприяють збільшенню опору

кородуванню у 2–3 рази, тоді як подальша термообробка обумовлює його 4-кратне збільшення для випадку нітриду  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\sim 5,5 \text{ к}\Omega\text{см}^2$ ). Для композитного покриття з оксиду алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$  характерне збільшення цього параметру в  $\sim 6,5$  разів до величини  $9,787 \text{ к}\Omega\text{см}^2$ .

Окрім того, проведено оцінки ефективності захисту від корозії  $P_{\text{еф}}$  [128, 130], які також представлено в табл. 3.5. З аналізу цих даних можна зробити висновок, що для оксидного композиційного покриття  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , синтезованого комбінованим деформаційним та тепловим впливом, характерні найкращі антикорозійні властивості. Потенціал корозії стає більш електропозитивним порівняно з початковим та окисненим станом сплаву ВТ6 на  $\sim 175 \text{ мВ}$  та  $\sim 89 \text{ мВ}$ , відповідно. Тому додатково досліджено морфологію поверхні вихідного та модифікованого зразків після корозійних випробувань (рис. 3.20).



а, в, д – до корозійних досліджень; б, г, е – після корозійних досліджень;

а, б – ВТ6 у вихідному стані; в, г – після армування порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

д, е – після синтезу композитного покриття  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Рисунок 3.20 – СЕМ-зображення поверхні зразків та ділянки енергодисперсійного аналізу

Видно, що на поверхні зразків, які зазнали анодної поляризації (рис. 3.20, б, г, е), спостерігається багато яскраво-сірих ділянок, які відсутні на вихідних поверхнях (рис. 3.20, а, в, д). Результати енергодисперсійного аналізу підтверджують, що в цих ділянках підвищений вміст важчих хімічних елементів (Ті та V) матричного сплаву (табл. 3.6).

Таблиця 3.6 – Хімічний склад ділянок поверхні сплаву ВТ6 після корозійних випробувань (ат. %)

Рисунок	Спектр	Ti	Al	V	O	Na	Cl	Fe	C
3.20, в	1	4,39	37,21	1,11	54,46	-	-	0,04	1,87
3.20, г	2	12,22	26,79	2,14	56,38	0,61	0,48	-	0,4
3.20, д	3	0,78	38,83	-	58,71	-	-	-	0,34
3.20, е	4	1,71	36,61	0,2	58,83	0,30	0,29	-	0,12

Це може пояснюватися корозійним розчиненням тонких оксидних плівок та деяких частинок оксиду алюмінію  $Al_2O_3$ , і як наслідок, – формуванням оголених матричних шарів із високим вмістом Ті та їх вторинним корозійним окисненням (рис. 3.20, б, г). Особливо важливо, що для композиційного покриття оксиду алюмінію характерні найменші зміни морфології поверхні та хімічного складу, а також найкращі значення опору кородуванню  $R_p$  та ефективності захисту  $P_{ef}$  від корозії у 3,5% водному розчині NaCl (табл. 3.5).

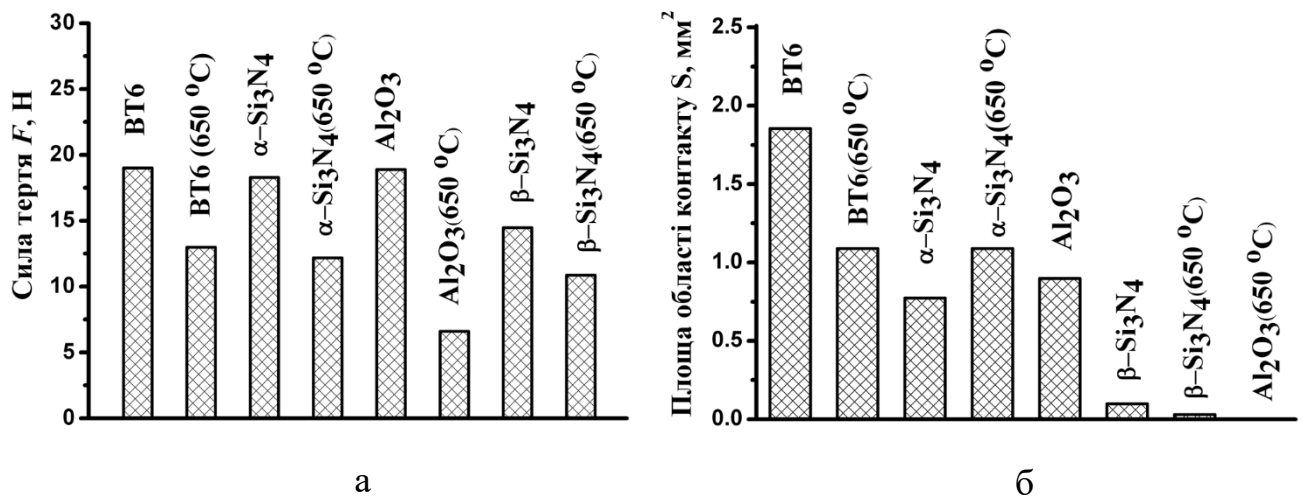
### **3.7 Характеристики та механізми зношування поверхневих шарів після УЗУО з порошками, відпалу та комбінованої обробки**

#### **3.7.1 Макротрибологічні характеристики**

Під час створення захисних покриттів на промислових сплавах слід передбачати подальші умови експлуатації даних матеріалів та виробів із них (до прикладу, лопаток турбінних двигунів). Тому досліджено зносостійкість зразків після УЗУО та подальшого термічного впливу при сухому терті за умов зворотно-

поступального руху напівсферичного індентора з корунду (діаметром 8 мм та твердістю 15,5 ГПа). Довжина доріжки тертя складала 4 мм, навантаження на індентор – 20 Н, частота його зворотно-поступального руху та швидкість ковзання – 1 Гц і 0,013 м/с відповідно. Величина зносостійкості визначалася за глибиною доріжок зношування, які вимірювалися профілометром.

На рис. 3.21 наведено величину сили тертя  $F$  та площу контакту на контртілі для різних синтезованих покриттів.



а – сила тертя; б – площа контакту на контртілі

Рисунок 3.21 – Характеристики зносостійкості зразків сплаву ВТ6 з різними синтезованими покриттями

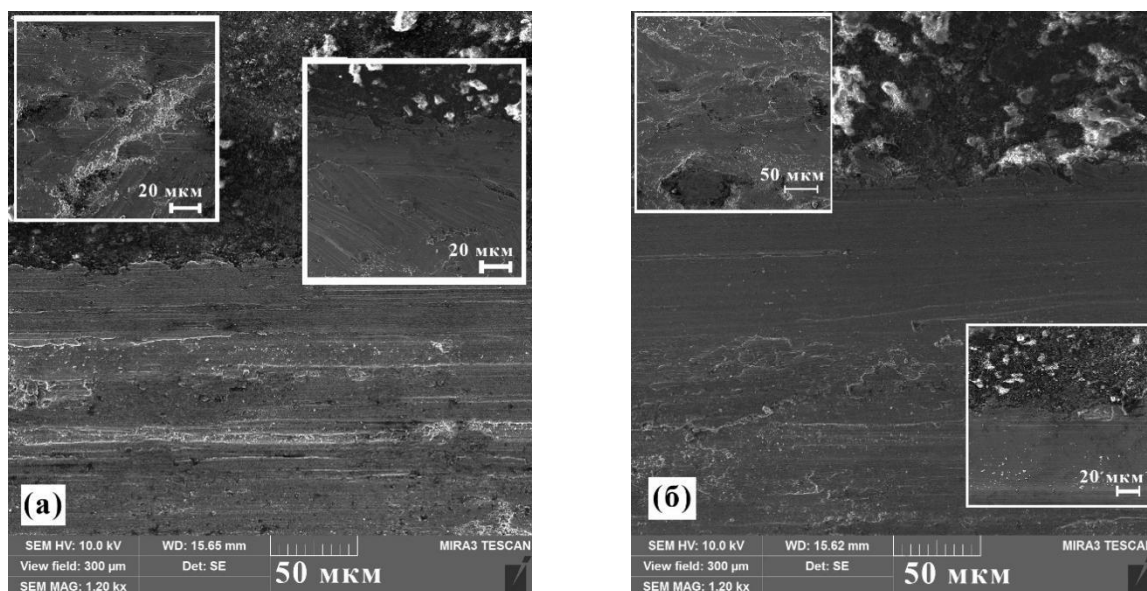
Значення сили тертя  $F$  природним чином залежить від механізмів зношування, а отже, дозволяє з'ясувати внесок різних механізмів до процесу руйнування поверхневих шарів матеріалу. Встановлено, що сила тертя  $F$  зареєстрована для зразків, модифікованих порошком Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, є дещо нижчою, ніж для вихідного сплаву ВТ6. Це може бути спричинене формуванням рельєфного нітридного покриття з кращими антифрикційними властивостями та частковим викришуванням його складових, котрі можуть грати роль твердої змазки. Після високотемпературної обробки для даних зразків характерне додаткове зменшення сили тертя, що може бути показником часткового спікання складових покриття та формування і подальшого руйнування тонких оксидних плівок TiO<sub>2</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що

були утворені після високотемпературного окиснення приповерхневих шарів матричного сплаву.

Найкраща антифрикційна поведінка з низькими та постійними значеннями сили тертя спостерігається для випадку композитного покриття, синтезованого УЗУО з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , після його термічної обробки.

Усталеною практикою для встановлення механізмів зношування (зокрема, адгезивного та абразивного) є огляд контртіла після кожного проведеного випробування. У більшості випадків зафіксовано залишки матричного матеріалу та встановлено площу зони контакту (рис. 3.21, б), який утворюється на контртілі за рахунок налипання матеріалу зразка після випробувань. Це свідчить про значне пошкодження відповідних захисних покриттів, проте існує виключення – композиційний шар, механічно легований частинками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , після термічної обробки.

Морфологія поверхні зразків після УЗУО з порошком  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (різних модифікацій) та подальшого відпалу, які піддавалися випробуванням на зношування упродовж 15 годин, має дуже схожий характер (рис. 3.22).



а – після УЗУО з порошком  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ; б – після УЗУО з порошком  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  відпалені за температури  $650^\circ\text{C}$

Рисунок 3.22 – Доріжки зношування для зразків сплаву ВТ6

Виявляються неперервні ділянки ковзання із глибокими канавками (що свідчить про значну пластичну деформацію), виступами, змащеними ділянками, численними хвилеподібними кратерами та подряпинами. Окрім того, також можна спостерігати ознаки абразивного зношування, що може бути результатом викришування нітридних частинок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  і утворених у процесі відпалу оксидних лусочок та частинок матеріалу, котрі були вилучені з матричного сплаву, а отже, могли повторно втискатись та дряпати поверхню.

Результатом відкришування твердих нітридних та оксидних лусочок/частинок з поверхні, які можуть грати роль жорстких та твердих абразивів, є утворення великої кількості подряпин у місці контакту з контртілом на поверхні зразка під час випробування на зношування. Явище інтенсивної пластичної деформації під час процесу зношування обох зразків проявляється у вигляді незначних накопичень матеріалу на межі ділянок зношування та неушкодженої поверхні, при чому вони мають хвилястий та зубчастий характер (рис. 3.22).

Загалом, для зразків із сформованими покриттями нітриду кремнію  $\text{Si}_3\text{N}_4$  величина зношування складає 8 мкм–16 мкм (рис. 3.23) за доволі високих значень сили тертя ( $F = 10\text{ Н}–20\text{ Н}$ ) (рис. 3.21, а).

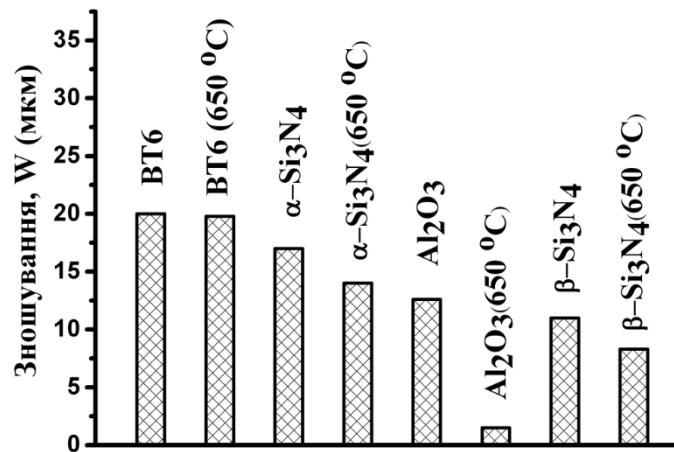


Рисунок 3.23 – Порівняння величини зношування зразків сплаву ВТ6 після синтезу різних покриттів

Причому найнижчими значеннями зношування характеризується зразок після комбінованого деформаційного та теплового впливу з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Саме тому цей випадок буде розглянуто набагато детальніше. На рис. 3.24 наведено



залежності сили тертя  $F$  від тривалості випробувань на зносостійкість у квазістатичному (рис. 3.24, а) та динамічному (рис. 3.24, б) режимах.

Значення сили тертя  $F$ , зареєстроване для окисненого вихідного зразка ВТ6, різко збільшується після  $\sim 3$  годин ковзання (рис. 3.24), що є показником руйнування тонких оксидних плівок  $\text{TiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , які утворюються після високотемпературного відпалу.

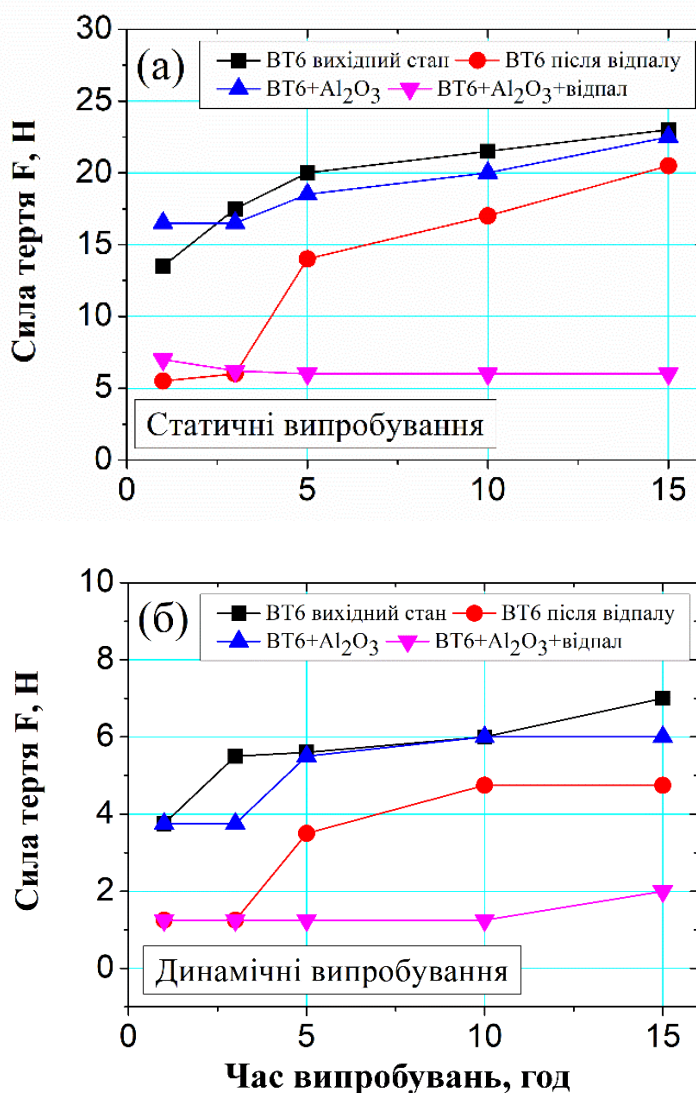


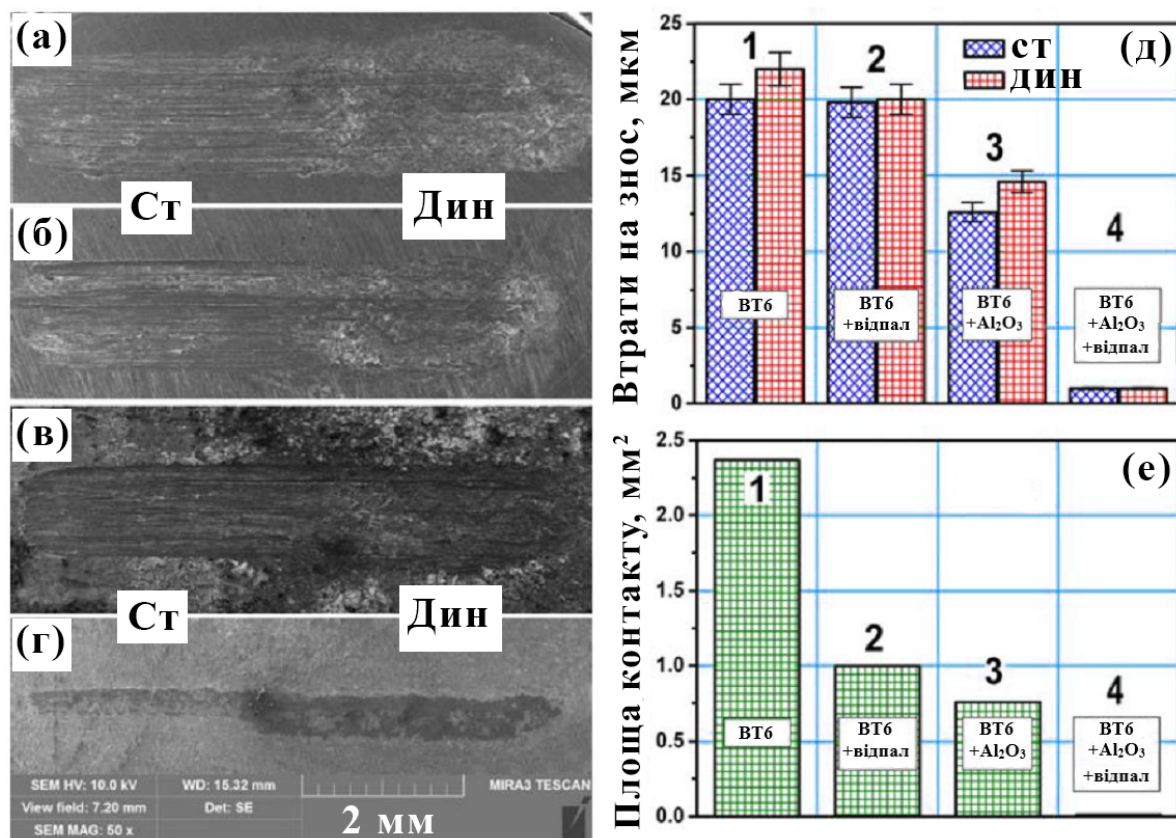
Рисунок 3.24 – Часові залежності сили тертя у процесі випробувань на зносостійкість синтезованих покриттів

Найкращі характеристики (найнижче та постійне значення сили тертя) як для випадку статичного, так і динамічного випробувань, спостерігаються для композиційного покриття з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  після комбінованого деформаційного та теплового впливу. Можна бачити, що лише на завершальному етапі динамічних



випробувань відбувається незначне збільшення сили тертя (рис. 3.24, б), очевидно, за рахунок відшарування приповерхневих плівок оксиду та викришування армуючих частинок  $Al_2O_3$ . Величина сили тертя, зареєстрована під час випробувань, проведених у квазістатичному (рис. 3.24, а) та динамічному (рис. 3.24, б) режимах, дуже різниться, причому в другому випадку реєструються значно менші значення. Це може бути пов'язано із захисним ефектом утворених композиційних оксидних покриттів, зокрема, поверхневих плівок, яким притаманна підвищена зносостійкість за умов динамічних випробувань.

Величину зношування поверхневих шарів зразків під час зворотно-поступального ковзання корундового контртіла наведено на рис. 3.25.



а, 1 – вихідний стан; б, 2 – після відпалу; в, 3 – після УЗУО-армування  $Al_2O_3$ ; г, 4 – після синтезу композитного покриття  $Al_2O_3$ ; а-г – доріжки зношування; д – втрати на зношування; е – площа контакту

Рисунок 3.25 – Результати статичних та динамічних випробувань на зносостійкість зразків BT6

Порівняння канавок зношування, що утворились внаслідок ковзання (рис. 3.25, *а-г*), свідчить, що як для випадку статичних, так і динамічних умов навантаження, розмір цих канавок є досить великим для всіх зразків, за винятком зразку на поверхні якого було синтезовано покриття з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  комбінованим деформаційним та тепловим впливом. Саме для цього випадку канавка зношування характеризується найменшим розміром  $\sim 2$  мкм, що свідчить про суттєве підвищення зносостійких властивостей (рис. 3.25, *г*). Для інших зразків канавки зношування мають велику товщину (рис. 3.25, *а-в*) і глибину (втрати на зношування) (рис. 3.25, *д*), які на порядок більші, аніж для попереднього випадку (табл. 3.7).

Таблиця 3.7 – Характеристики зношування за різних умов досліджень  
( $W$  – величина зношування,  $I_{WR}$  – показник покращення опору зношуванню)

ВТ6 (стан)	Склерометрія		Зношування корундовим контр-тілом			
			Статичний режим		Динамічний режим	
	$W$ , мкм	$I_{WR}$ , %	$W$ , мкм	$I_{WR}$ , %	$W$ , мкм	$I_{WR}$ , %
Вихідний	5	—	20	—	22	—
Відпал	5.5	–10	19.5	2.5	20	9.1
$\text{Al}_2\text{O}_3$	8	–60	12.5	37.5	14.5	34.1
$\text{Al}_2\text{O}_3$ +відпал	9	–80	1	95	1	95.5

Для різних видів випробувань розраховано показник покращення опору зношуванню  $I_{WR}$  (табл. 3.7) за наступним виразом:

$$I_{WR} = \{(W_0 - W_M)/W_0\} \cdot 100\%, \quad (3.2)$$

де  $W_0$  – величина зношування вихідного сплаву,  $W_M$  – величина зношування для сплаву після обробки.

З аналізу даних таблиці 3.7 видно, що для випадку макровипробувань відбувається покращення показника  $I_{WR}$  після всіх видів обробки, проте

застосування комбінованої обробки дозволяє підвищити  $I_{WR}$ , а отже й ефективність протидії зношуванню за різних умов випробувань порівняно із вихідним станом сплаву ВТ6 до ~96%.

Дані мікротрибологічних випробовувань/склерометрії наведено у даній таблиці для наочності порівняння, вони будуть докладно розглянуті у наступному підрозділі 3.7.2.

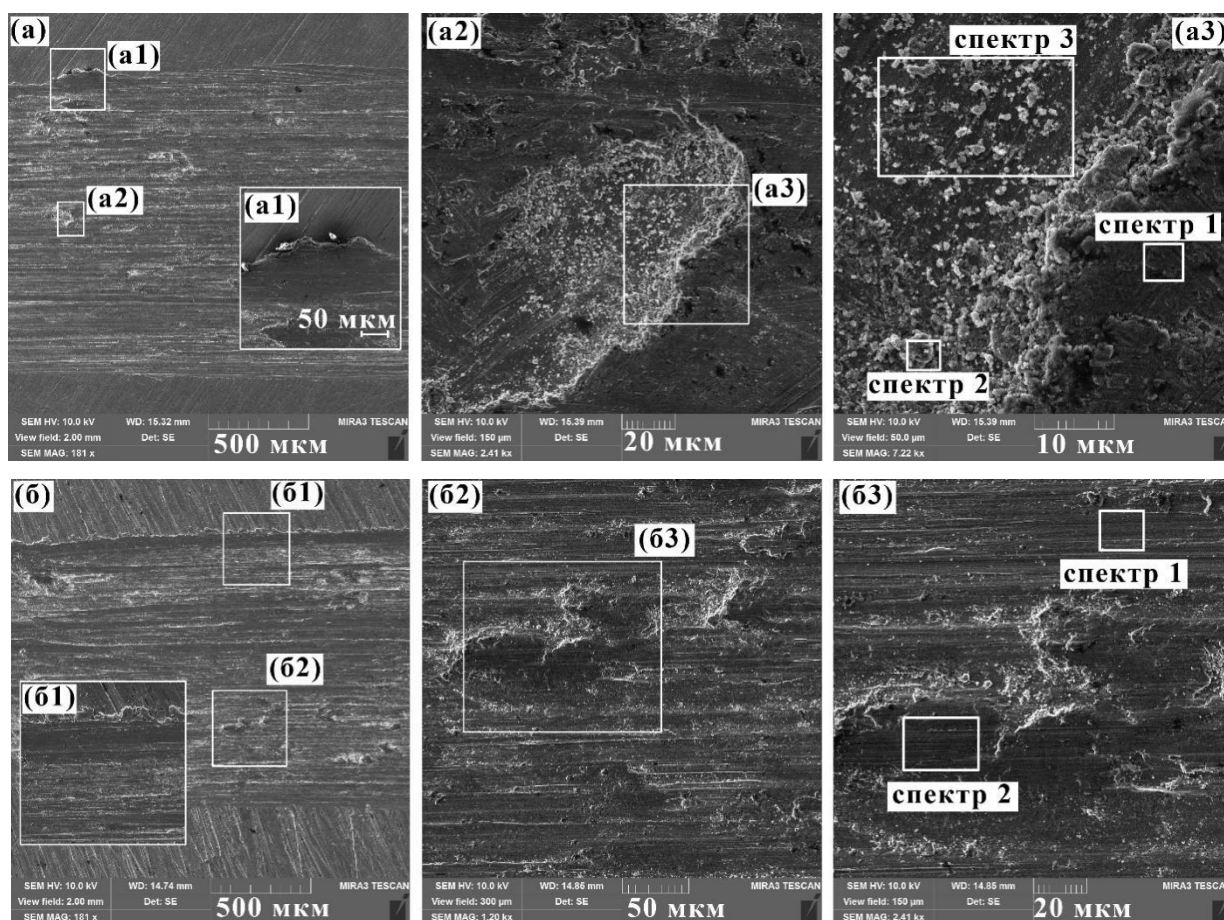
Після всіх випробувань на зношування відбувається масоперенесення матеріалу матричного сплаву на корундову кулю, за винятком зразку із синтезованим композитним покриттям оксиду алюмінію (рис. 3.25, е). Цікаве спостереження, що втрати маси на зношування мають подібну величину для обох режимів випробування (статичного та динамічного) і всіх дослідних зразків (особливо окиснених). Це підтверджує високу зносостійкість утворених щільних оксидних плівок на поверхні сплаву ВТ6.

Лише для вихідного стану та для деформаційно синтезованого композиту, втрати на зношування після динамічних випробувань є дещо більшими, ніж зареєстровані за статичних умов (табл. 3.7). Дане явище може бути пов'язане із можливим викришуванням частинок  $Al_2O_3$  із матриці сплаву ВТ6 внаслідок динамічних напружень, що виникають під час випробувань за даного режиму. Ці викришені порошинки в подальшому можуть відігравати роль абразивних середовищ, змінюючи механізм зношування на мікроподрібнення/стирання, що призводить до збільшення втрат маси на зношування (рис. 3.25, д).

Морфологію поверхні та ділянок зношування зразків сплаву ВТ6 у початковому стані і після високотемпературного окиснення показано на рис. 3.26, а для синтезованих оксидних покриттів за різних величин збільшення – на рис. 3.27. Хімічний склад виділених ділянок на доріжках зношування наведено в табл. 3.8. Аналіз цих результатів дозволяє більш детально проаналізувати механізми руйнування покриттів.

Морфологія поверхонь зразків, які піддавалися зношуванню упродовж 15 годин, має дуже схожий характер (рис. 3.26). На зношених поверхнях можна легко

виявити суцільні ділянки ковзання з пластично деформованими канавками, виступами, змащеними ділянками та численними точковими кратерами.



а – вихідний стан; б – відпал за температури 650 °С

Рисунок 3.26 – Зображення доріжок зношування для зразків сплаву ВТ6

Окрім того, також можна виявити ознаки абразивного зношування, що для випадку вихідного зразка може бути результатом того, що лусочки та частинки матеріалу, котрі були вилучені з матричного сплаву, повторно втискаються та прошкрябують поверхню контакту та грають роль абразиву.

Поверхня зношування окисненого зразка ВТ6 також містить досить велику кількість відокремлених мікро-канавок зношування, які є результатом відкришування твердих оксидних лусочок/частинок з поверхні. Явище інтенсивної пластичної деформації під час процесу зношування обох зразків проявляється у вигляді нагромаджень на межі ділянок зношування та неушкодженої поверхні, при

чому вони дещо відрізняються, і мають хвилястий (рис. 3.26, *a1*) та, відповідно, зубчастий характер (рис. 3.26, *б1*) для вихідного та окисненого зразків.

Також можна бачити, що на деяких ділянках відбувається значне пошкодження із великою кількістю викришених та втиснених уламків (рис. 3.26, *a2*, *a3*, *б2*, *б3*), що може свідчити про ймовірний внесок окисного зношування. Відповідно до даних енергодисперсійного аналізу, наведених у табл. 3.8, можна стверджувати, що певна доля абразивного зношування може спричинятися навіть внаслідок окиснення, що викликане контактом контртіла та матеріалу-матриці (можливе утворення оксидної плівки та оксидних абразивних часточок  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  – див. спектр 3 на рис. 3.26, *a3* та спектр 2 на рис. 3.26, *б3*).

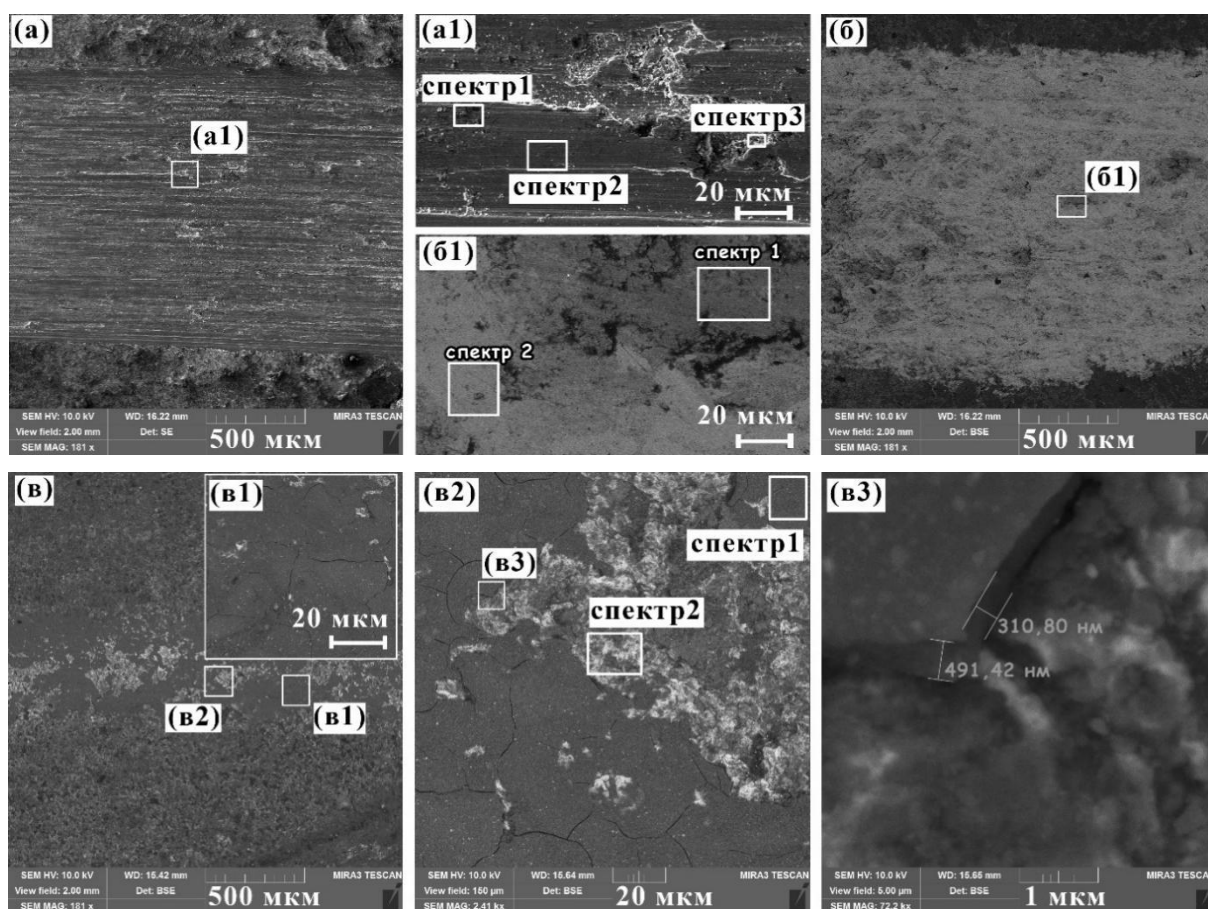
Таблиця 3.8 – Хімічний склад виділених зон на доріжках зношування в ат.%

Рисунок	Спектр	O	Al	Ti	V	C	Fe
3.26, <i>a3</i>	1	19,75	12,53	65,12	2,73	0,07	0,16
	2	45,73	15,92	36,48	1,18	0,62	0,06
	3	32,37	16,10	49,25	1,78	0,45	0,05
3.26, <i>б3</i>	1	2,44	7,39	84,97	3,37	0,05	0,09
	2	49,75	19,81	29,21	0,91	0,32	-
3.27, <i>a1</i>	1	36,59	13,16	42,98	1,75	1,42	0,1
	2	6,07	8,75	81,27	3,11	0,65	0,16
	3	46,26	17,55	32,14	1,46	2,59	-
3.27, <i>б1</i>	1	51,19	20,15	26,54	1,03	1,09	-
	2	9,72	12,36	73,80	3,11	0,91	0,11
3.27, <i>в2</i>	1	60,86	36,07	2,41	0,11	0,50	0,06
	2	48,82	11,92	36,15	1,07	1,32	0,72

Таким чином для даних зразків є досить реальними принаймні три механізми зношування: пластична деформація, що супроводжується деформаційним зміцненням, котра індукована розрізанням/надрином частини поверхневого матеріалу; відшарування лусочок матеріалу в зоні контакту, що також

підтверджується появою плям на контр-тілі; та окисдно-абразивний знос, за рахунок повторної взаємодії поверхні із видаленими частинками оксидів тощо. Ці механізми добре узгоджуються з тими, що були описані раніше для сплаву ВТ6 та його окисдно-модифікованого аналога [146, 147].

Морфологію поверхні та доріжок зношування зразків ВТ6, на поверхні яких було синтезовано композитний оксидний шар (методом УЗУО) та композитне покриття оксиду алюмінію (комбінація УЗУО та термічної обробки), показано на рис. 3.27, а хімічний склад окремих ділянок на доріжках зношування – в табл. 3.8.



а, б – УЗУО з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; в – УЗУО з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та відпал за температури 650 °С

Рисунок 3.27 – Зображення доріжок зношування для зразків сплаву ВТ6

Спираючись на результати вимірювання швидкості зносу (рис. 3.25, *д*), а саме велику різницю цього значення між даними зразками, слід розглянути детальніше діючі механізми зношування та можливу різницю між ними.

Зношена поверхня композиційного шару, синтезованого методом УЗУО, є досить схожою для зразків ВТ6 у вихідному та окисненому станах. Проте, у даному випадку жодних накопичень/нагромаджень матричного матеріалу вздовж канавок зносу не спостерігається. Поверхня зношування даного зразка характеризується оголенням титанової матриці та численною кількістю розмазаних подряпин та кратерів на ній (рис. 3.27, *a*), однак, їхній розмір значно менший, аніж для вихідного стану, що показаний на рис. 3.26. Внесок пластичного зносу виявляється набагато меншим, а абразивного – навпаки. Це підтверджується наявністю деяких коротких глибоких слідів, котрі були спричинені відривом, прошкрябуванням та повторним втіленням армуючих частинок  $Al_2O_3$ , вбудованих УЗУО до приповерхневого шару і виламаних під час випробування, причому розмазані ділянки поблизу межі канавки зношування майже не спостерігаються (рис. 3.27, *a1, б1*). Енерго-дисперсійний аналіз показує підвищений вміст кисню та алюмінію в спектрах 1 і 3 (рис. 3.27, *a1*) та спектрі 1 (рис. 3.27, *б1*), що підтверджує вищевказане твердження стосовно абразивного ефекту зношування частинками оксиду алюмінію  $Al_2O_3$ .

На противагу, морфологія канавки зношування та поверхні зразка ВТ6 із композитним покриттям, синтезованим комбінованим деформаційним та тепловим впливом (з на порядок нижчими втратами на знос (рис. 3.25, *д*)), суттєво відрізняється (рис. 3.27, *в-в3*). У цьому випадку очікувано не відбувається адгезивних ефектів – налипання композитного матеріалу на поверхню корундового контр-тіла (внаслідок низького коефіцієнту тертя між композитним покриттям та поверхнею контр-тіла), що підтверджується відсутністю плями зі зношеного матеріалу на поверхні контр-тіла (рис. 3.25, *е*). Подібна поведінка спостерігається і для випадку зношування окисненого титану сталевими та керамічними контр-тілами [148].

Логічно, що у даному випадку доріжка зношування має значно менші розміри (рис. 3.25, *г* та рис. 3.27, *в*). Спостерігаються два типи областей: області, котрі повністю вкриті тонкою плівкою оксиду алюмінію  $Al_2O_3$  (рис. 3.27, *в2* і табл. 3.8, спектр 1), та області глибших/серединних прошарків композитного

покриття, котрі піддавались впливу контр-тіла після руйнування/відшарування поверхневих плівок оксидів  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (рис. 3.27, в2, табл. 3.8, спектр 2). Видно, що після випробування на зношування тривалістю близько 15 годин, тонка плівка оксиду  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що залишилася, містить зони із розгалудженими тріщинами (рис. 3.27, в1), а ділянки із її частковим відшаруванням/руйнуванням все ще виконують захисну роль, що дозволяє в результаті запобігти подальшому значному зношуванню.

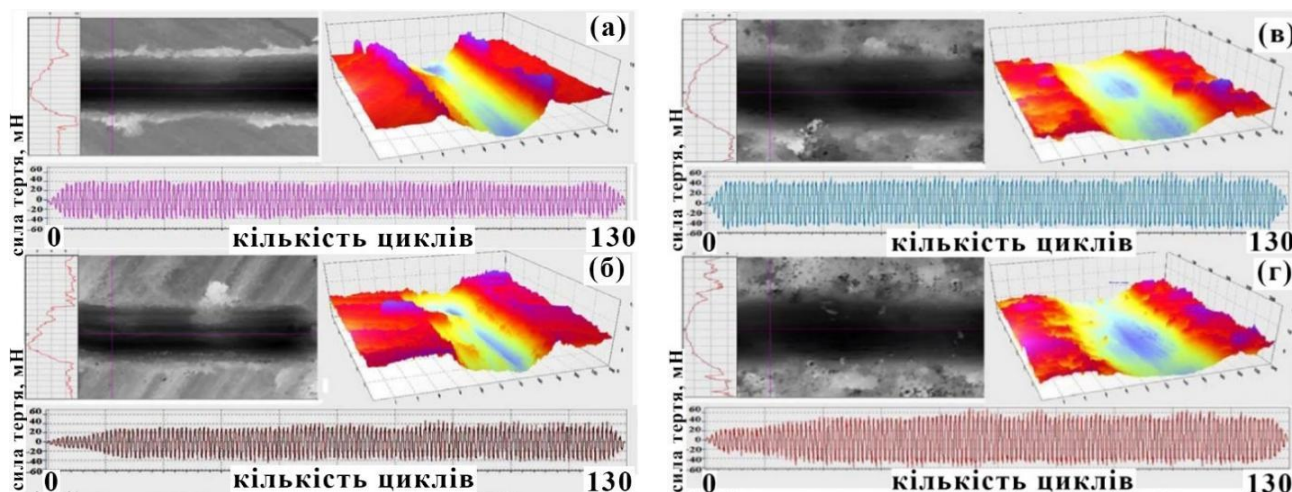
Отже, навіть ті області, які втрачають верхню оксидну плівку під час випробувань, продовжують захищати поверхню зразка від зношування, внаслідок зміцнювального ефекту від численних оксидних частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що були спечені та вбудовані до окисненого матричного сплаву (рис. 3.27, в2, таблиця 3.8, спектр 2). Адгезійний та абразивний механізми зношування для даного покриття ефективно пригнічуються завдяки переважній об'ємній частці щільних та спечених фаз  $\text{TiO}_2$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у складі композитного покриття оксиду алюмінію, яке покриває титановий сплав ВТ6, а також надзвичайно низькому коефіцієнту тертя у контактній парі кераміка – кераміка. За оцінками товщина верхньої оксидної плівки знаходиться на рівні близько 0,3 мкм–0,5 мкм (рис. 3.27, в3).

### 3.7.2 Мікротрибологічні характеристики

Результати вимірювання мікротрибологічних характеристик за методикою зворотньо-поступального ковзання конічного алмазного індентора (склерометрія) поверхнею сплаву ВТ6, отримані для різних серій досліджуваних зразків за нормального навантаження 0,49 Н, наведені в табл. 3.7.

Для усіх досліджуваних зразків зареєстровані та побудовані 2D та 3D топографії поверхні (рис. 3.28), які демонструють доріжки зношування, причому реєстрація сили тертя  $F$  відбувається неперервно безпосередньо під час випробувань. Із аналізу поперечних перерізів доріжок зносу можна кількісно оцінити мікротрибологічні характеристики та ефективність різних видів обробки. Виміряні втрати на зношування ( $W$ ) і показник покращення опору зносу ( $I_{WR}$ ) для модифікованих зразків наведено в табл. 3.7.





а – вихідний стан; б – відпал за температури 650 °С; в – УЗУО з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; г – УЗУО з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та відпал за температури 650 °С

Рисунок 3.28 – Двовимірні та тривимірні топографії доріжок зношування та сила тертя впродовж склерометричних випробувань сплаву ВТ6

Видно, що навколо канавок зношування вихідного титанового сплаву ВТ6 утворюються величезні безперервні нагромадження, при чому вони зберігаються уздовж усієї доріжки (рис. 3.28, а). Цікаво, що для інших зразків таких нагромаджень значно менше, особливо для покриття з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  після термічної обробки (рис. 3.28, б-г), що добре корелює з іншими даними (рис. 3.26 та рис. 3.27, табл. 3.7). Варто вказати, що глибина зношених доріжок для усіх дослідних зразків знаходиться приблизно на одному рівні, причому для випадку покриття, синтезованого за допомогою УЗУО з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3.28, в), а також після термічної обробки такого покриття (рис. 3.28, г), ця величина є дещо більшою. Проте, і величина прикладених навантажень для цих зразків вища. Загалом, за надзвичайно жорстких умов такого випробування: високого контактного тиску та високого напруження зсуву, що прикладається до тонкого поверхневого шару, суттєвого покращення зносостійкості не зафіксоване.

Відомо, що наявність високих напружень зсуву під час випробувань на зношування дозволяє проаналізувати міцність зчеплення (адгезію) між покриттям та матричним матеріалом підкладки. Її можна оцінити за допомогою аналізу сили

тертя  $F$ , яка реєструється під час випробувань (рис. 3.28). Часові залежності сили тертя мають дуже подібний характер, а значення амплітуди  $F$  ( $\sim 40$  мН) для вихідного стану сплаву ВТ6 (рис. 3.28, а) та композитного шару, синтезованого УЗУО (рис. 3.28, в), практично не відрізняються та майже постійні. Досить цікаво, що вихідний зразок демонструє незначне зменшення значення  $F$  на завершальних етапах випробування (близько 100 циклів), що може бути пов'язано із окисненням зношених ділянок матричного сплаву спричиненого високочастотним ковзанням.

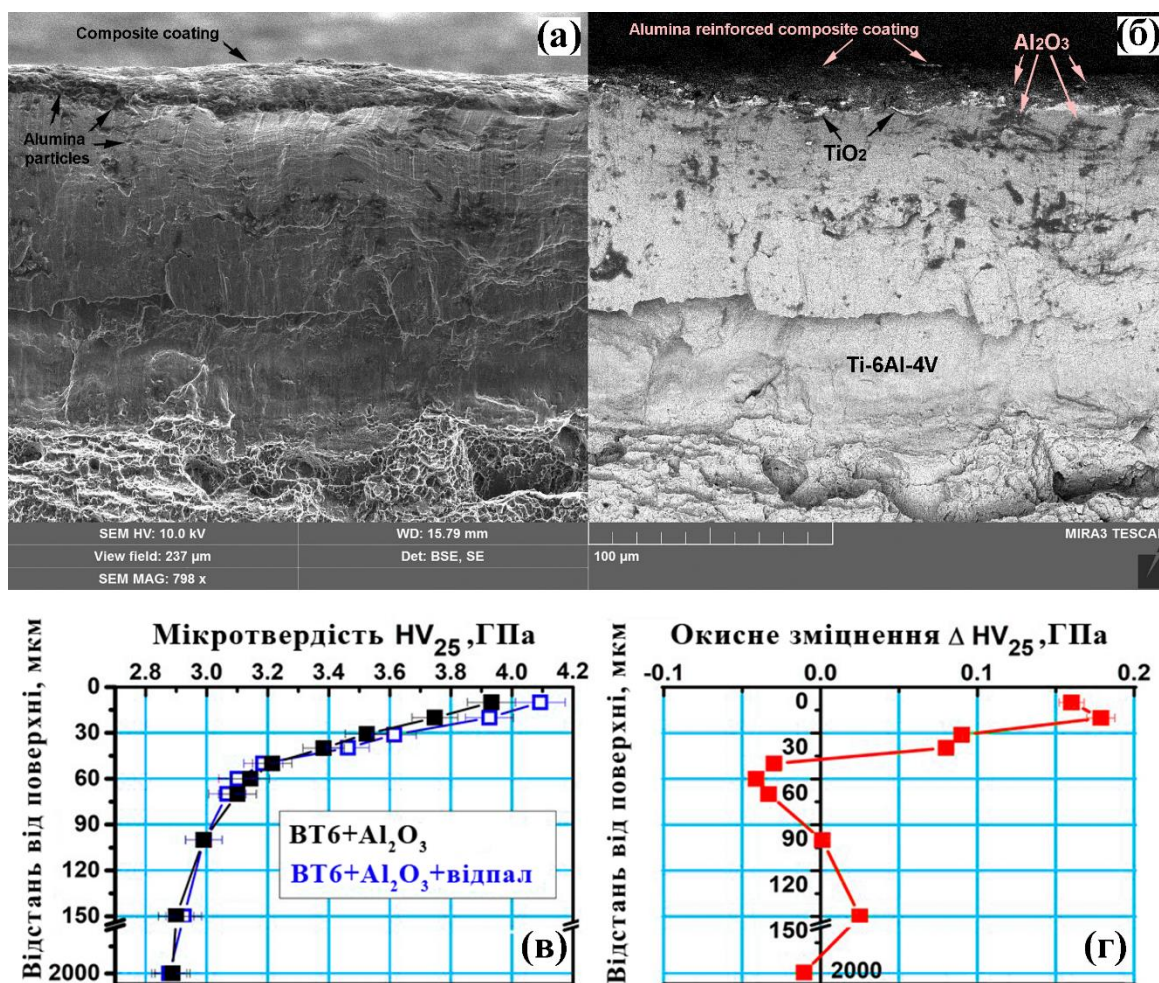
Утворення оксидного шару під час процесу високотемпературного окиснення обумовлює зменшення амплітуди  $F$  до  $\sim 25\%$  за незначної кількості циклів випробувань. Для зразків, які подавалися відпалу за температури  $650^\circ\text{C}$ , на початковій стадії випробувань амплітуда  $F$  менша:  $\sim 10$  мН і  $\sim 20$  мН для окисненого вихідного зразка (рис. 3.28, б) та композитного покриття оксиду алюмінію (рис. 3.28, г), відповідно, порівняно із вихідним станом сплаву ВТ6. Із збільшенням циклів випробувань амплітуда  $F$  досягає значень, котрі близькі до рівня вихідного зразка, що може бути спричинене руйнуванням/відшаруванням синтезованої оксидної плівки та оксидних включень.

Однак, для композиційного покриття оксиду алюмінію, що синтезоване комбінованим деформаційним та тепловим впливом, спостерігається удвічі довший період ( $\sim 30$  циклів випробувань) низьких значень сили тертя, ніж для випадку окисненого вихідного зразка ( $\sim 15$  циклів випробувань). Це може свідчити про кращу ефективність захисту та, відповідно, вищий рівень адгезивних властивостей сформованого покриття.

### **3.8 Особливості зміни механічних властивостей, вплив процесів окиснення на поверхневе зміцнення**

Синтезовані захисні композиційні покриття можуть запобігти процесам надмірного високотемпературного окиснення та загальмувати перебіг  $\beta \rightarrow \alpha$  перетворення внаслідок дифузії кисню до матеріалу-матриці під впливом високих температур та, відповідно, запобігти надмірному накопиченню  $\alpha$ -фази у приповерхневих шарах титанових сплавів.

Дане явище підтверджене за допомогою вимірювання мікротвердості  $HV$  із навантаженням 25 г за поперечним перерізом зразків (рис. 3.29, а, б) на різній відстані від поверхні (рис. 3.29, в). Визначено також відхилення  $\Delta HV$  між деформаційним та окисненим покриттям (рис. 3.29, г) на основі значень мікротвердості, виміряних до та після процесу високотемпературної обробки.



а, б – морфологія поперечного перерізу покриття; в – мікротвердість до та після відпалу на різній відстані від поверхні; г – окисне зміцнення

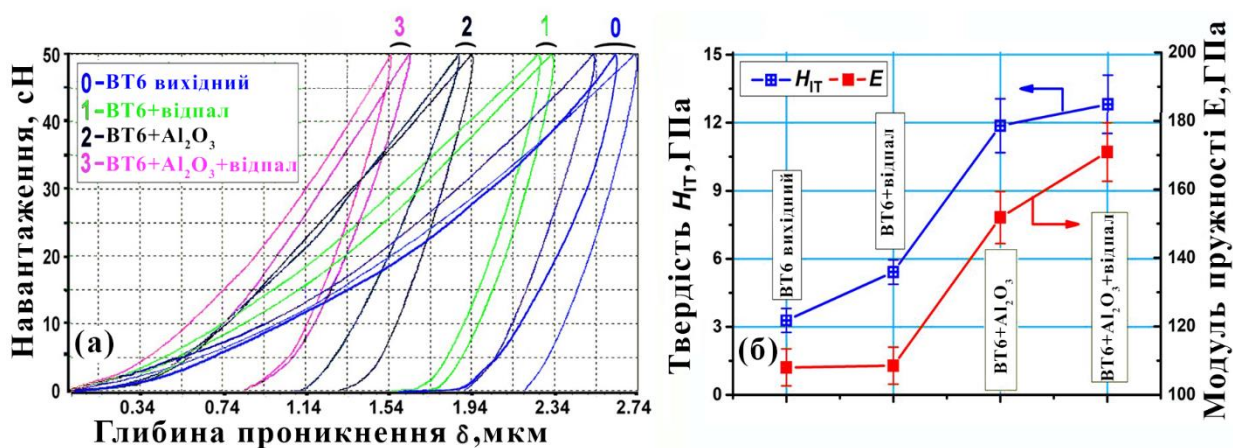
Рисунок 3.29 – Морфологія та мікротвердість покриття, синтезованого УЗУО з порошком  $Al_2O_3$

Отже, деформаційно сформований композитний поверхневий оксидний шар обумовлює значне зміцнення приповерхневих шарів матеріалу. Проте, після термічної обробки за температури 650 °C спостерігається незначне додаткове

зростання мікротвердості  $HV$ , що проявляється лише для самих верхніх шарів до глибини 30 мкм. Саме в цих шарах відбуваються явища окиснення, утворення оксидних прошарків та перебіг структурно-фазових перетворень. Через той факт, що в даному випадку зміцнений внаслідок окиснення шар набагато тонший, ніж для випадку зразка ВТ6, який зазнав виключно окиснення під час відпалу на повітрі, можна зробити висновок, що частинки  $Al_2O_3$  уповільнюють швидкість окиснення титанової матриці, що знаходиться під композитним покриттям.

Значення мікротвердості  $HV$  ( $\Delta HV$ ) на різній відстані від поверхні дослідних зразків (рис. 3.29, а) демонструють градієнтний характер міцності покриття, що добре корелює із утворенням багатшарової структури на поверхні сплаву ВТ6. Верхні прошарки покриття мають найвищу твердість (близько 4,1 ГПа), адже складаються із тонких шарів оксидів  $Al_2O_3$  і  $TiO_2$ . Далі знаходиться механічно легований оксидом алюмінію композитний шар з дещо меншою мікротвердістю, щільно з'єднаний із матричним сплавом, котрий також зазнає певного деформаційного зміцнення.

На рис. 3.30, а наведено порівняння величини інструментальної твердості дослідних зразків, зареєстрованих методом наноіндентування за допомогою індентора Берковича.



а – криві навантаження; б – розраховані значення інструментальної твердості та модулю пружності; 0 – вихідний стан; 1 – ВТ6 після відпалу; 2 – після УЗУО з порошком  $Al_2O_3$ ; 3 – після синтезу композитного покриття  $Al_2O_3$

Рисунок 3.30 – НанодюрOMETричні тести зразків ВТ6



Даний метод дозволяє реєструвати криві “навантаження-глибина проникнення”, визначати інструментальну твердість  $H_{IT}$  та модуль Юнга  $E$  (рис. 3.30, б). Значення  $H_{IT}$  для вихідного зразка титанового сплаву ВТ6 (3,285 ГПа) є досить близьким до літературних даних. Внаслідок високотемпературного окиснення твердість вихідного зразка зростає до 5,4 ГПа за рахунок утворення оксидної плівки. Найвище значення  $H_{IT}$  порівняно із вихідним станом спостерігається для випадку УЗУО-синтезованого покриття з порошком  $Al_2O_3$  (~11,9 ГПа) та після його подальшої високотемпературної обробки (~12,8 ГПа). Такі значні розбіжності із значеннями мікротвердості (рис. 3.29) пояснюються більшою чутливістю та локальністю методу наноіндентування, адже композитне покриття, що сформоване поєднанням оксидних плівок з механічно втіленими оксидними нано- та мікрочастинками  $Al_2O_3$ , характеризується певною неоднорідністю (метод наноіндентування дозволяє визначити твердість навіть окремих включень). Визначена експериментально величина  $E$  є підвищеною, відповідно, у 1,5 рази та 1,7 разів, порівняно із вихідним станом сплаву ВТ6.

### Висновки до розділу 3

Синтезовані шляхом ультразвукової ударної обробки поверхні титанового сплаву ВТ6 із використанням порошків  $\alpha$ - $Si_3N_4$ ,  $\beta$ - $Si_3N_4$  та  $Al_2O_3$  захисні покриття товщиною ~ 8 мкм–20 мкм мають високу суцільність та відповідний фазовий і хімічний склад, тобто складаються із подрібнених та ущільнених порошків. В процесі циклічного відпалу за температури 650 °С відбувається значне потоншення синтезованих покриттів до ~7 мкм–11,5 мкм внаслідок часткового відшарування частини оксидних прошарків під дією термічних напружень, що виникають внаслідок різниці КТР складових покриття та сплаву у процесі відпалу і перебігу окисних явищ.

Ультразвукова ударна обробка із використанням порошків  $\alpha$ - $Si_3N_4$ ,  $\beta$ - $Si_3N_4$  та  $Al_2O_3$  гальмує високотемпературне окиснення поверхні сплаву ВТ6 за рахунок механічного легування подрібненими частинками до значної глибини, перебігу дифузійних процесів під час термічної обробки та часткового спікання компонентів

покриття. Найбільш суттєвий ефект за даними гравіметричного аналізу спостерігається за умови використання порошку  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  завдяки однаковому типу кристалічної ґратки з матрицею та досить високої стійкості до теплових ударів – втрата маси після 50 годин циклічного нагрівання/охолодження на повітрі за температури 650 °C зменшується вдвічі, порівняно із вихідним станом.

Після двоетапної модифікації поверхні сплаву ВТ6 – УЗУО з додаванням порошку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для синтезу деформаційно зміцненого поверхневого шару композиту з наступною його термічною обробкою на повітрі для окиснення та консолідації – синтезоване покриття має градієнтну структуру: щільна плівка  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  на поверхні; композиційний шар, зміцнений частинками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; область деформаційного зміцнення.

Термостійкість захисного композиційного покриття з оксидом алюмінію, оцінена циклічним нагріванням/охолодженням, у 1,5 рази вища, ніж для вихідного сплаву ВТ6. Швидкість окиснення вихідного та модифікованого УЗУО зразків ВТ6 описується параболічним законом з енергією активації 256 кДж/моль та 264 кДж/моль, відповідно; довжина дифузійного шляху атомів кисню зменшується на порядок величини (42 мкм проти 400 мкм, відповідно).

За результатами поляризаційних випробувань в середовищі 3,5% NaCl захисне композиційне покриття з оксиду алюмінію характеризується нижчою швидкістю корозії та більш позитивним потенціалом корозії, ніж вихідний сплав ВТ6, що вказує на вищу стійкість до корозії; опір корозії такого покриття зростає при цьому в ~6,5 разів.

Комбінований деформаційний та тепловий вплив із використанням порошків  $\text{Si}_3\text{N}_4$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  забезпечує покращення зносостійких характеристик титанового сплаву ВТ6 на 15%–55% для  $\text{Si}_3\text{N}_4$  та на порядок величини для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; більш ніж трикратне збільшення інструментальної твердості (до ~12,8 ГПа); зменшення коефіцієнту тертя упродовж ~30 циклів випробувань та втрат матеріалу на зношування до ~20 разів.

## **РОЗДІЛ 4 ФАЗОВІ І СТРУКТУРНІ ЗМІНИ ВНАСЛІДОК УЗУО ПОВЕРХНІ ЛАТУНІ ЛС 59-1 З ПОРОШКАМИ SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ТА ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ**

У даному розділі наведено результати, що доводять доцільність застосування ультразвукової ударної обробки поверхні латуні ЛС59-1 із додаванням армувальних порошків Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC для синтезу композиційних покриттів із покращеними властивостями. Досліджено мікроструктуру, фазовий та хімічний склад, а також механічні властивості синтезованих покриттів [1, 4, 9, Додаток А]. Проведене порівняння із результатами, отриманими для латуні після УЗУО без застосування порошків. Проаналізовано вплив подальшої термічної обробки на повітрі за температури 550 °С упродовж 5 годин.

### **4.1 Зміцнення поверхні латуні ЛС59-1 після УЗУО і комбінованих впливів, товщина модифікованих шарів**

Сплав ЛС59-1 має наступний хімічний склад (мас. %): Cu–58,9; Zn–39,6; Pb–1,04. Після рекристалізаційного відпалу за температури 500 °С латунь ЛС59-1 у вихідному стані має двофазну структуру  $\alpha + \beta$  з кількісним співвідношенням цих фаз ~55:45. Вихідну поверхню зразків циліндричної форми (висота 8 мм, діаметр 15 мм) після точіння не піддавали шліфуванню. Ультразвукову ударну обробку поверхні з використанням армувальних частинок здійснювали за методикою, що аналогічна використаній для обробки сплаву ВТ6 (Розділ 3). Оброблення проводили циліндричним бойком зі сталі ШХ15 з амплітудою торця концентратора  $\cong 25$  мкм. Тривалість обробки становила 150 с у дискретному режимі, тобто 5 циклів обробки тривалістю 30 с кожний із повторною подачею порошку до зони обробки. Термічна обробка проводилась на повітрі за температури 500 °С упродовж 5 годин.

Розмір порошинок складав 35 мкм–50 мкм для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, та 28 мкм–40 мкм/160 мкм–200 мкм для SiC (табл. 4.1). Оскільки частинки оксиду алюмінію та карбіду кремнію мають набагато вищу мікротвердість за латунь (табл. 4.1), це

повинно забезпечувати високий ступень подрібнення приповерхневих зерен матричного металу та механічне легування частинками на досить значну глибину за рахунок деформаційного впливу.

Таблиця 4.1 – Властивості матеріалів [67–70, 101]

Матеріал	Мікротвердість $H_\mu$ , ГПа	Коеф. тріщиностійкості $K_{IC}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	Фракція порошку, мкм
ЛС59-1	1,25	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22	2,8–3,9	35–50
SiC	30	3,5–4,5	28–40/160–200

Встановлено, що мікротвердість одержаних композиційних покриттів (рис. 4.1) для всіх випадків суттєво перевищує значення, котрі характерні для вихідного стану латуні (~1,25 ГПа) та після її обробки за аналогічних режимів УЗУО без використання порошоків (~2,9 ГПа).

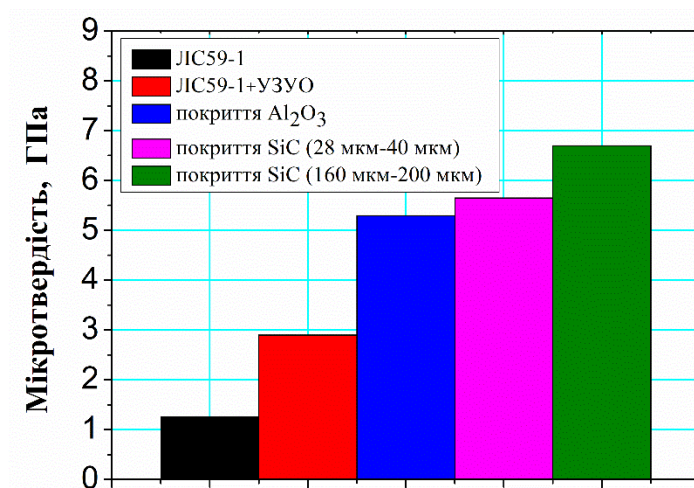


Рисунок 4.1 – Значення мікротвердості поверхні латуні ЛС59-1 у вихідному стані, після УЗУО та УЗУО з порошками Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і SiC

УЗУО-синтез покриття з порошком Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дозволяє збільшити мікротвердість до ~5,3 ГПа, при цьому ефект зміцнення досягає ~2,5 разів, порівняно із аналогічним режимом УЗУО без порошку. УЗУО з порошками SiC обумовлює зростання мікротвердості до значень ~5,65 ГПа та ~6,7 ГПа для фракцій 28 мкм–



40 мкм та 160 мкм–200 мкм, відповідно. Тобто, у даному випадку ефект зміцнення досягає  $\sim 5$  разів. Такі результати є опосередкованим свідченням суттєвої модифікації мікроструктури та фазового складу приповерхневих шарів сплаву ЛС59-1.

МікродюрOMETричні дослідження дозволяють визначити ряд важливих фізико-механічних характеристик – пластичність  $\delta_H$ , межу плинності  $\sigma_{0,2}$  та межу міцності  $\sigma_s$  (табл. 4.2). За цими даними можна зробити висновок, що застосований метод обробки дозволяє суттєво зміцнити поверхневий шар матеріалу із відносно мінімальною зміною локальної пластичності, яка на макрорівні залишається досить близькою до вихідного стану.

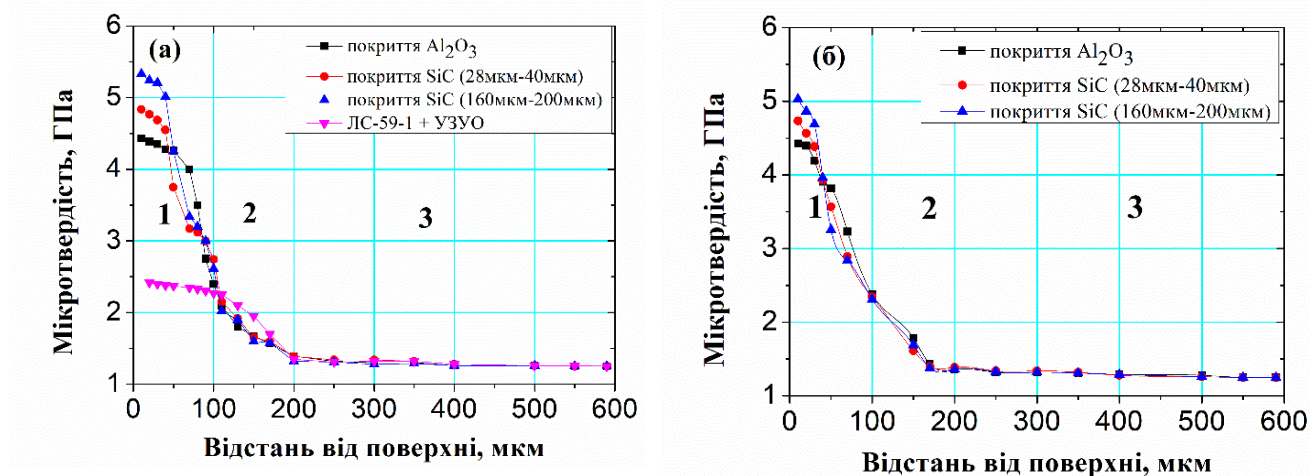
Таблиця 4.2 – Характеристика пластичності, межа плинності і межа міцності досліджених матеріалів

Матеріал/порошок	$\delta_H$	$\sigma_{0,2}$ , ГПа	$\sigma_s$ , ГПа
Вихідний стан	0,94	3,66	0,58
УЗУО (150 с)	0,85	8,4	1,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,72	15,82	4,32
SiC	0,7	16,93	4,78

Досить важливою характеристикою будь-якої обробки є товщина модифікованого шару. На рис. 4.2 представлено зміни мікротвердості за товщиною приповерхневого шару латуні ЛС59-1 після УЗУО з порошками та без них порівняно із вихідним станом. Аналіз отриманих результатів підтверджує суттєвий позитивний ефект УЗУО з порошками і формування деформаційно-зміцненої зони значної товщини. Також утворені композиційні покриття характеризуються високою однорідністю зміцненої структури.

Після УЗУО латуні без порошків (рис. 4.2, а) спостерігається декілька областей, що мають різний характер змін мікротвердості за глибиною зміцненого шару.

Область 1 простягається до глибини близько 125–130 мкм – це область інтенсивного деформаційного зміцнення, мікротвердість приймає значення від 2 ГПа до 2,4 ГПа. Як правило, такий ефект забезпечується внаслідок інтенсивного подрібнення зерен у приповерхневих шарах та, відповідного збільшення кількості границь зерен.



а – після УЗУО з порошками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та SiC; б – після додаткової термічної обробки за температури 500 °С на повітрі упродовж 5 годин

Рисунок 4.2 – Зміна мікротвердості зразків латуні ЛС59-1 за товщиною модифікованого шару

Перехідна область 2 знаходиться на глибині від 130 мкм до 185 мкм, головною відмінністю є відносно плавне зменшення мікротвердості. Остання 3-тя область простягається до глибини близько 600 мкм і характеризується поступовим зменшенням мікротвердості до вихідного значення.

Якщо під час УЗУО сплаву ЛС59-1 використовувати додаткове армування поверхневих шарів порошками оксиду алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та карбіду кремнію SiC, то на різній відстані від поверхні можна умовно виділити декілька характерних областей (рис. 4.2, а, криві чорного, червоного та синього кольорів). Для 1-ої області, котра простягається до глибини ~45 мкм, характерні високі значення мікротвердості (майже вдвічі та втричі вищі, ніж для УЗУО-модифікованого та вихідного станів), які плавно змінюються від 4,4 ГПа до 4,15 ГПа та від 5,3/4,8 ГПа до 5/4,5 ГПа для випадку застосування порошків  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та SiC (40 мкм/200 мкм),

відповідно. Порівняно із УЗУО без порошків у цьому випадку спостерігається суттєве зменшення товщини інтенсивно деформованого шару внаслідок того, що частина енергії витрачається на процеси подрібнення та втілення порошкових компонентів покриття. Примітно, що протяжність 2-ої області різкої зміни мікротвердості від 5 ГПа до 1,8 ГПа є значно меншою, ніж для УЗУО без порошків, і знаходиться ця область на глибині від 45 мкм до 125 мкм. Це пояснюється зменшенням інтенсивності процесів пластичної деформації та кількості армуючих частинок на даній глибині. Загалом ефект зміцнення досягає глибини  $\sim 420$  мкм– $450$  мкм (область 3).

Подальша термічна обробка на повітрі модифікованих зразків (рис. 4.2, б) за температури  $550^\circ\text{C}$  упродовж 5 годин не суттєво впливає на значення мікротвердості, проте товщина зміцненого шару дещо зменшується (до 20%) за рахунок термічного повернення та зняття внутрішніх напружень.

Порівняння отриманих результатів дозволяє зробити висновок щодо ефективності комбінованого впливу УЗУО з використаними порошками та термічної обробки на мікротвердість поверхневих шарів латуні ЛС59-1. Це пояснюється утворенням деформаційних композиційних покриттів на основі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiC}$  товщиною в діапазоні від 30 мкм–100 мкм, що забезпечує ефект зміцнення поверхні до  $\sim 5$  разів порівняно із вихідним станом латуні ЛС59-1. Значення мікротвердості поверхні латуні за методом Вікерса цілком задовільно корелюють зі значеннями інструментальної твердості, отриманими за допомогою методу наноіндентування з використанням індентора Берковича (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Механічні характеристики латуні ЛС59-1 (середнє значення твердості  $H_{\text{IT}}$ , пластичність  $\delta_A$  та контактний модуль пружності  $E$ )

Поверхня	$H_{\text{IT}}$ , ГПа	$H_{\text{IT}}$ , %	$E$ , ГПа	$E$ , %	$\delta_A$	$\delta_A$ , %
ЛС59-1	1,625	5,8	107,2	5,7	0,879	0,8
УЗУО	2,505	0,162	94,95	6,196	0,774	0,015
УЗУО+ $\text{Al}_2\text{O}_3$	4,42	2,787	132,98	21,75	0,769	0,074
УЗУО+ $\text{SiC}$	4,25	1,854	135,62	57,48	0,781	0,051

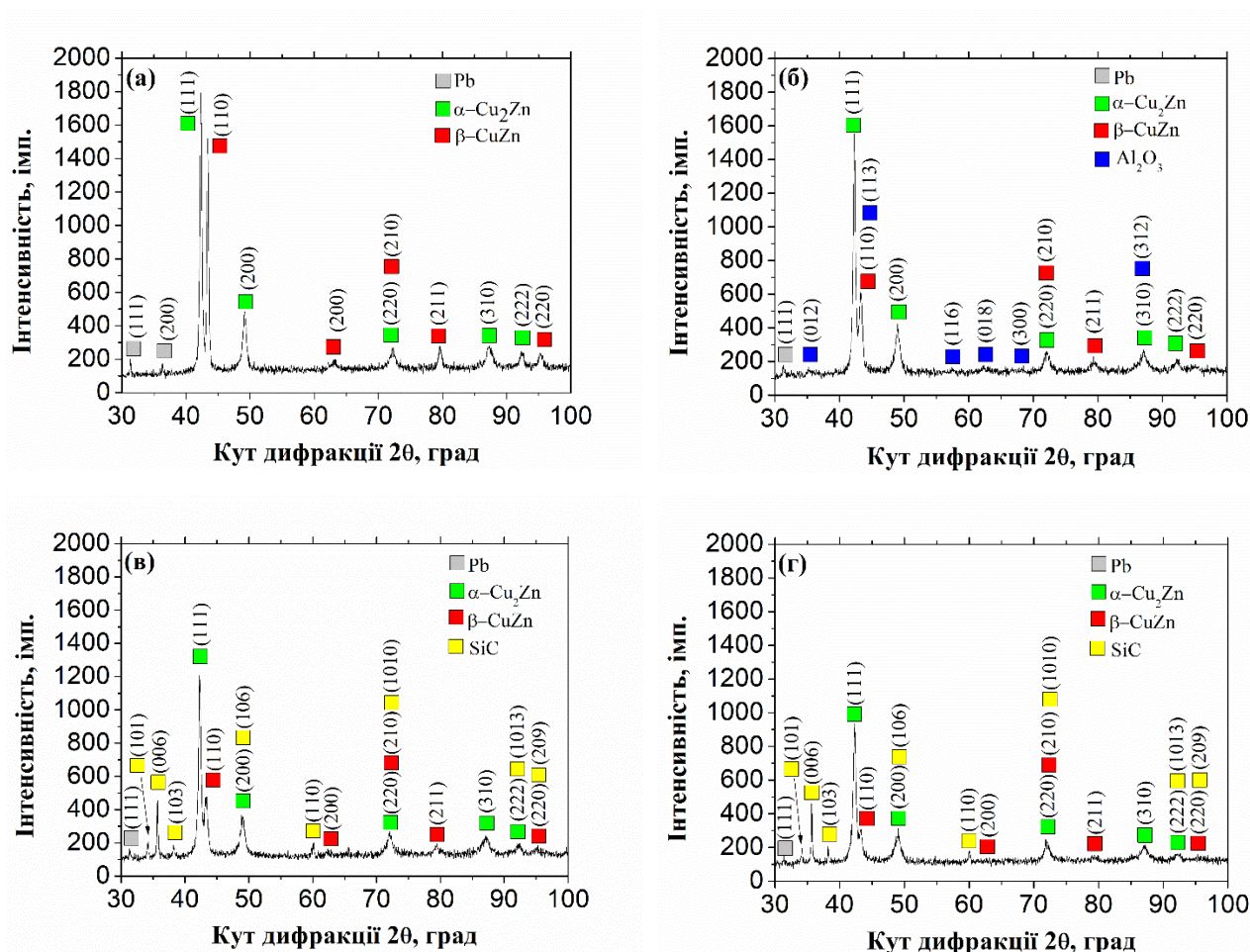
Задля виключення похибок та формулювання достовірних висновків було проведено, щонайменше, по десять вимірювань у різних зонах із подібними значеннями шорсткості. Ймовірно, високий рівень розвиненості поверхні та відносно незначна нерівномірність покриття чинитимуть ключовий вплив на фрикційні властивості сплаву, адже значення інструментальної твердості цілком задовільно корелюють зі значеннями мікротвердості (двократне підвищення порівняно з УЗУО без порошків та трикратне – порівняно з вихідним станом). Будь-яка незначна розбіжність між ними може бути викликана різною геометрією інденторів та ускладненням вимірювань внаслідок неідеальності поверхні. Примітно, що насичення порошками сприяє помітному збільшенню модулю Юнга на величину близько 20%–25%.

#### 4.2 Особливості фазового складу модифікованих шарів

Рентгенофазові дослідження латуні ЛС59-1 до та після обробки проведено за схемою фокусувальної геометрії (рис. 4.3). У вихідному стані та після УЗУО на повітрі (рис. 4.3, *а*) фіксуються рефлекси від наступних фаз:  $\alpha(\text{Cu}_2\text{Zn})$ ,  $\beta(\text{CuZn})$  та свинцю, причому внаслідок УЗУО відбувається певний перерозподіл їхньої інтенсивності.

Після УЗУО з порошком оксиду алюмінію (рис. 4.3, *б*) з'являються додаткові рефлекси від  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Аналогічна ситуація із порошками SiC різної фракції (рис. 4.3, *в-г*) – після УЗУО з'являються рефлекси від SiC.

За даними рентгенофазового кількісного аналізу (рис. 4.4) відсотковий вміст оксидних включень  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у приповерхневій області товщиною до 30 мкм–35 мкм, знаходиться на рівні  $\sim 19,5\%$  ваг. Отримані результати задовільно узгоджуються зі значеннями мікротвердості поверхневих шарів латуні ЛС59-1 після модифікації (рис. 4.1). Тобто, механічне легування порошком оксиду алюмінію і забезпечує досить високу мікротвердість (рис. 4.2, крива чорного кольору). Вміст порошку SiC (рис. 4.3, *в-г*) за аналогічних умов обробки є вищим і складає  $\sim 34\%$  та  $28\%$  ваг. для меншої та більшої фракцій, відповідно (рис. 4.4).



а – після УЗУО; б – після УЗУО з порошком Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; в – після УЗУО з порошком SiC (28 мкм–40 мкм); г – порошком SiC (160 мкм–200 мкм)

Рисунок 4.3 – Дифрактограми зразків латуні ЛС59-1 за фокусуючої геометрії

Порошок SiC має більшу мікротвердість (табл. 4.1) і втілюється до приповерхневих шарів латуні у більшій кількості (рис. 4.4). Відповідно, у цьому випадку модифікований шар також має вищу мікротвердість (рис. 4.2, криві червоного та синього кольорів). Слід зважати і на суттєвий перерозподіл інтенсивностей рефлексів матричних фаз латуні (α та β) та, відповідно, зміни її кількісного фазового складу. За умов використання порошку SiC з найменшою серед застосованих фракцією (28 мкм–40 мкм) спостерігається зменшення кількості α-фази порівняно із вихідним станом. Для випадку застосування порошків Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та SiC більших фракцій кількість цієї фази суттєво збільшується. Кількість β-фази зменшується в усіх випадках. Після подальшої ТО за температури 500 °С упродовж 5 годин з'являються додаткові рефлекси ZnO (рис. 4.5, табл. 4.4).



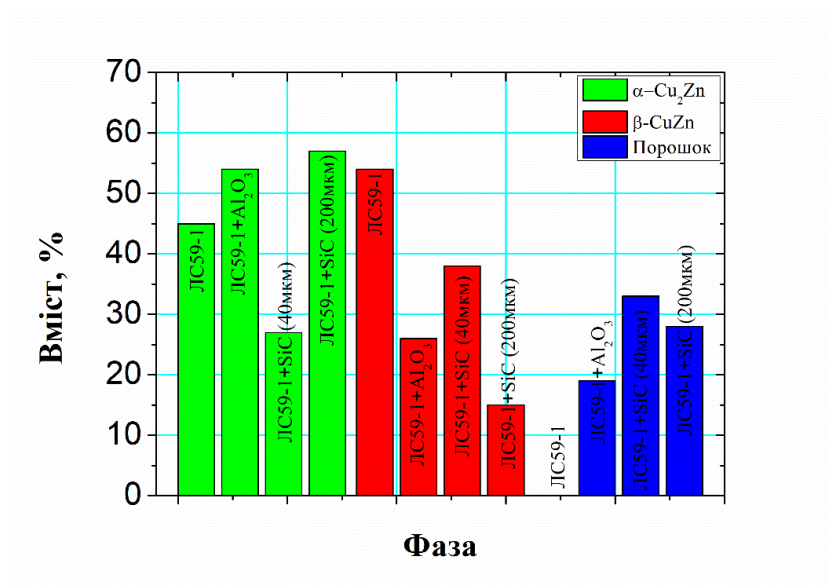
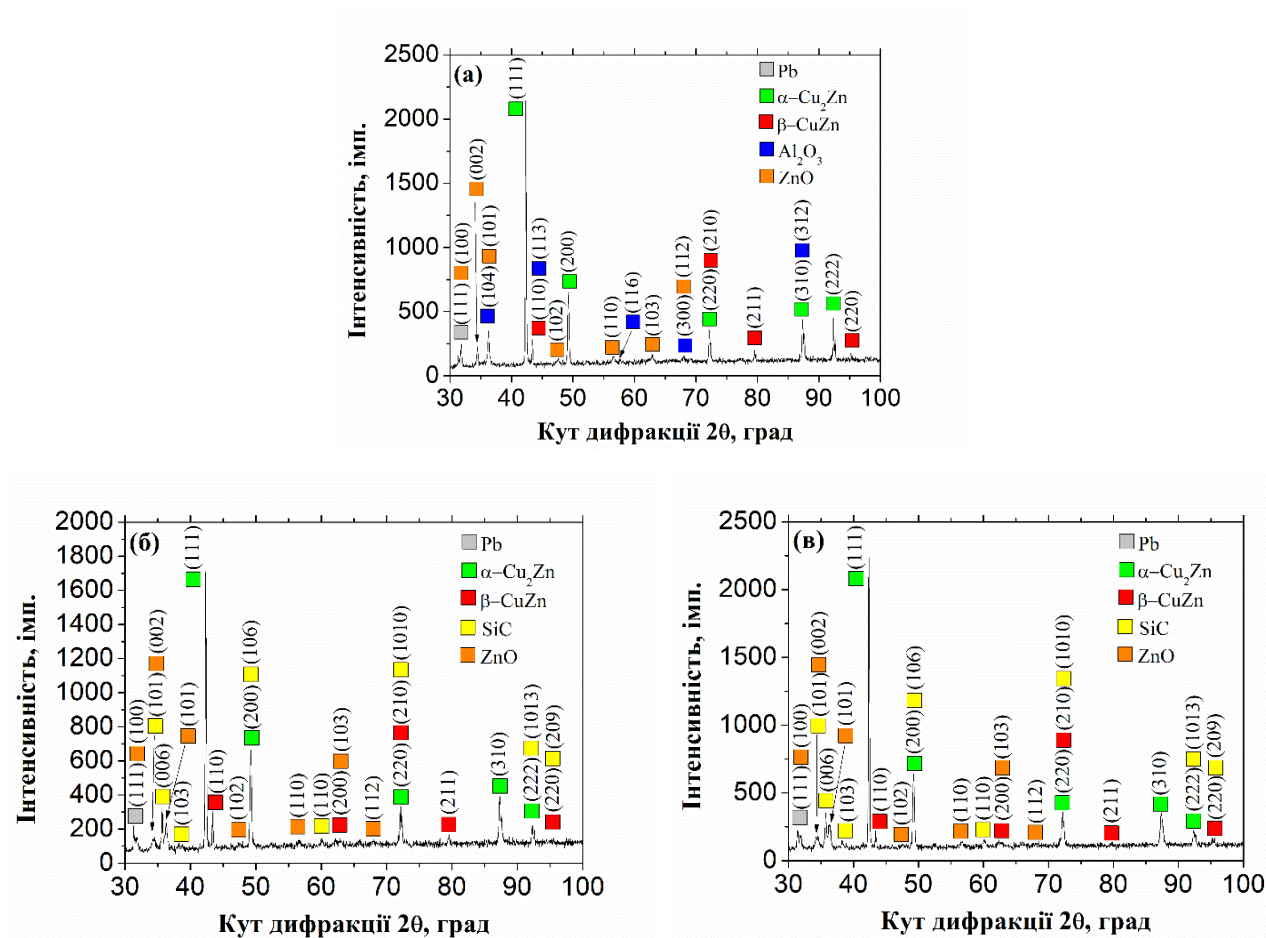


Рисунок 4.4 – Кількісний фазовий склад латуні ЛС59-1 у вихідному стані та після УЗУО з використанням порошків  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiC}$  (різних фракцій) у ваг. %



а – після УЗУО+ТО з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; б – після УЗУО+ТО з порошком  $\text{SiC}$  (28 мкм–40 мкм); в – після УЗУО+ТО з порошком  $\text{SiC}$  (160 мкм–200 мкм)

Рисунок 4.5 – Дифрактограми зразків латуні ЛС59-1 за фокусуючої геометрії

Раніше встановлено, що УЗУО поверхневих шарів латуні ЛС59-1 на повітрі є рушійною силою до перебігу фазового переходу  $\beta \rightarrow \alpha$ , причому кількість останньої може сягати близько 92,5% [22]. Дане явище імовірно пояснюється розігріванням приповерхневих шарів матричного сплаву в процесі інтенсивної пластичної деформації.

В окисних процесах активну участь приймає саме  $\beta$ -фаза, оскільки після термічної обробки спостерігається значне зменшення її кількості (табл. 4.4).

Таблиця 4.4 – Результати кількісного фазового аналізу

Обробка	Фазовий склад, ваг. %					ОКР, нм		
	$\alpha$ - Cu <sub>2</sub> Zn	$\beta$ - CuZn	Порошок	Pb	ZnO	$\alpha$ - Cu <sub>2</sub> Zn	$\beta$ - CuZn	Порошок
вихідний стан	45	54	–	1	–	250	270	-
УЗУО+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (35–50 мкм)	54	26	19	1	–	54	24	22
УЗУО+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (35–50 мкм) +ТО	50	3	20	1	25	54,7	107,3	41,2
УЗУО+SiC (28–40 мкм)	34	38	34	1	–	86	126	81
УЗУО+SiC (28–40 мкм) +ТО	45	8	23	1	23	424	464	174
УЗУО+SiC (160–200 мкм)	57	15	28	1	–	69	56	126
УЗУО+SiC (160–200 мкм) +ТО	52	7	30	1	10	204	536	341

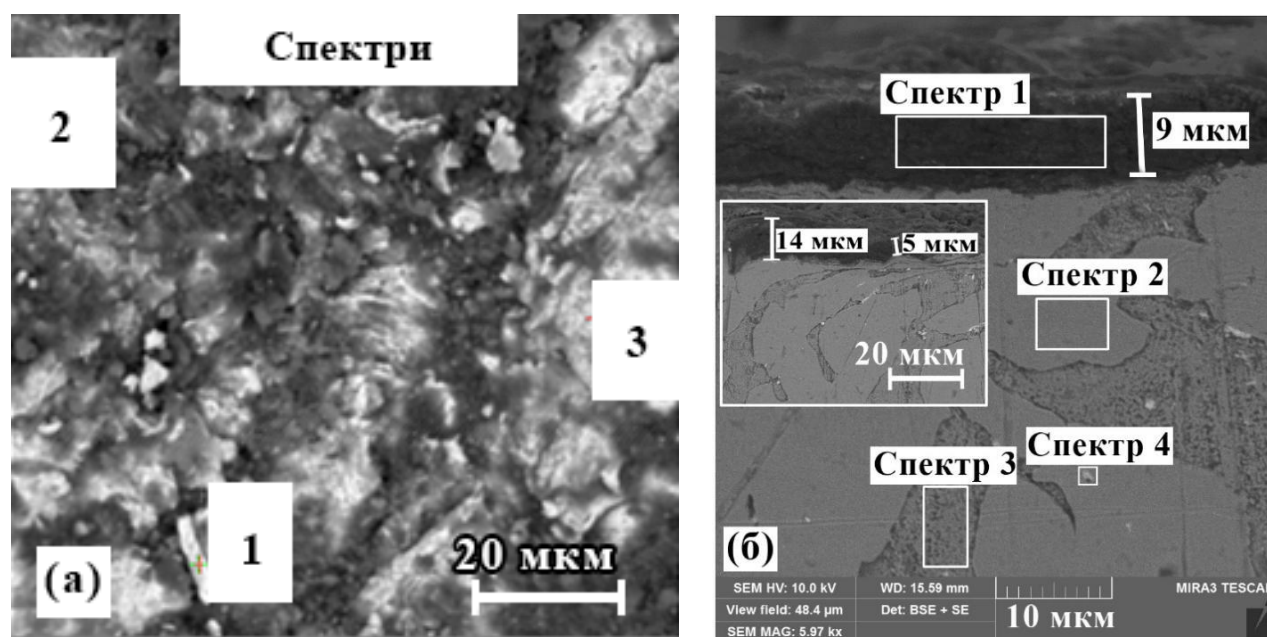
Варто відмітити, що нанесення композиційних покриттів додатково сприяє зменшенню ступеню окиснення порівняно із вихідним сплавом, для якого за

літературними даними кількість  $\text{ZnO}$  може сягати 40%. Найбільший захисний ефект зафіксовано для випадку УЗУО з порошком  $\text{SiC}$  (160 мкм–200 мкм), адже кількість оксиду цинка не перевищує 10%.

Після УЗУО з порошками відбувається суттєве зменшення розміру ОКР, наприклад, для випадку  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\alpha$ -фази у  $\sim 4,6$  разів, а для  $\beta$ -фази у  $\sim 11$  разів. Після наступної термічної обробки розмір ОКР збільшується внаслідок рекристалізації.

### 4.3 Мікроструктура та хімічний склад сформованих покриттів

Особливості мікроструктури поверхні та приповерхневих шарів латуні ЛС59-1, деформованих ультразвуковою ударною обробкою на повітрі із порошками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiC}$  (рис. 4.6 та рис. 4.7), досліджені за допомогою растрової електронної мікроскопії.



а – поверхня; б – поперечний переріз

Рисунок 4.6 – Морфологія та хімічний склад композиційного шару, синтезованого УЗУО з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на поверхні латуні ЛС59-1

Спостерігається значне зростання шорсткості поверхні після УЗУО з оксидними частинками  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що проявляється у вигляді висококонтрастних областей (рис. 4.6, а). Дані мікро-рентгеноспектрального аналізу (табл. 4.5) свідчать про механічне легування поверхні латуні ЛС59-1 оксидним порошком



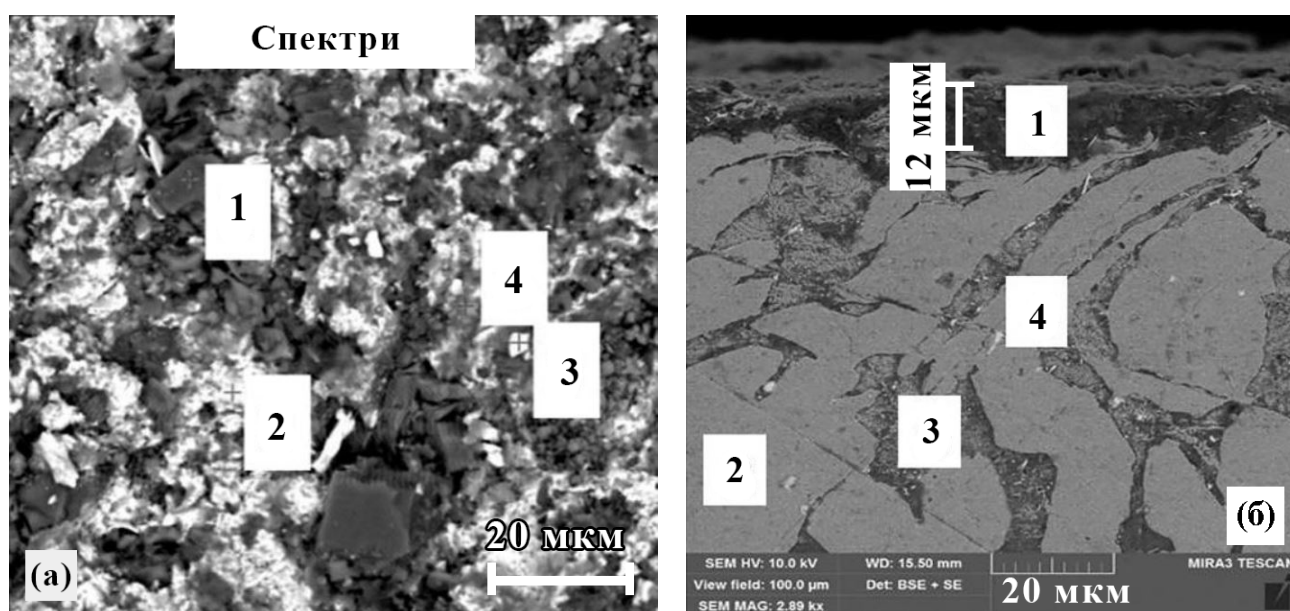
$\text{Al}_2\text{O}_3$  і синтез композиційного покриття на його основі. Характерною ознакою є часткове перемішування матричного сплаву із оксидними включеннями.

До подібного висновку можна дійти аналізуючи РЕМ-зображення поперечного перерізу відповідних зразків (рис. 4.6, б). Загалом можна бачити, що на поверхні сплаву утворюється досить суцільний шар високої контрастності (імовірно впроваджених до металевої матриці сплаву оксидних частинок) із середнім значенням товщини  $\sim 9$  мкм.

Таблиця 4.5 – Хімічний склад різних областей дослідження латуні ЛС59-1 із композиційним шаром  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Спектр	Концентрація елементів, ат.%				
	Cu	Zn	Pb	Al	O
Рис 4.6, а, 1	61,08	34,68	0,2	3,04	-
Рис 4.6, а, 2	12,21	6,46	0,18	79,15	-
Рис 4.6, а, 3	57,03	36,26	0,5	3,21	-
Рис 4.6, б, 1	3,06	2,29	-	33,8	58,9
Рис 4.6, б, 2	64,47	35,53	-	-	-
Рис 4.6, б, 3	60,33	30,82	-	-	8,85
Рис 4.6, б, 4	60,06	24,84	11,62	-	3,48

Електронно-мікроскопічні зображення поверхні зразків після УЗУО з порошком SiC (28 мкм–40 мкм) (рис. 4.7, а) свідчать про певні порушення рівномірності синтезованого шару/покриття, що є більш помітними у порівнянні зі зразком УЗУО+ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . У даному випадку спостерігаються локально розподілені на поверхні глобулярні темні області, котрі досить ймовірно є втіленими за рахунок УЗУО відносно великими порошинками SiC.



а – поверхня; б – поперечний переріз

Рисунок 4.7 – Морфологія та хімічний склад композиційного шару SiC на поверхні латуні LC59-1

За результатами енергодисперсійного аналізу, тобто кількісними даними щодо хімічного складу поверхневих шарів латуні (табл. 4.6), ця гіпотеза повністю підтверджується.

Таблиця 4.6 – Хімічний склад різних областей дослідження латуні LC59-1 із композиційним шаром SiC

Спектр	Концентрація елементів, ат.%					
	Cu	Zn	Pb	Si	O	C
Рис 4.7, а, 1	0,88	1,09	0,31	97,72	-	-
Рис 4.7, а, 2	64,63	33,79	0,18	1,4	-	-
Рис 4.7, а, 3	65,94	34,67	0,37	0,02	-	-
Рис 4.7, а, 4	46,14	25,82	0,39	27,65	-	-
Рис 4.7, б, 1	25,06	14,83	-	25,36	7,34	27,41
Рис 4.7, б, 2	61,97	33,32	-	-	0,57	4,14
Рис 4.7, б, 3	55,33	29,43	-	-	7,97	7,27
Рис 4.7, б, 4	47,07	18,61	26,86	-	2,21	5,25

Також варто відмітити, що композиційне покриття після УЗУО з порошком SiC (рис. 4.7, б) характеризується хвилястою морфологією/структурою перехідного шару між покриттям та металом-матрицею, причому максимальна товщина цього шару досягає 12 мкм–13 мкм.

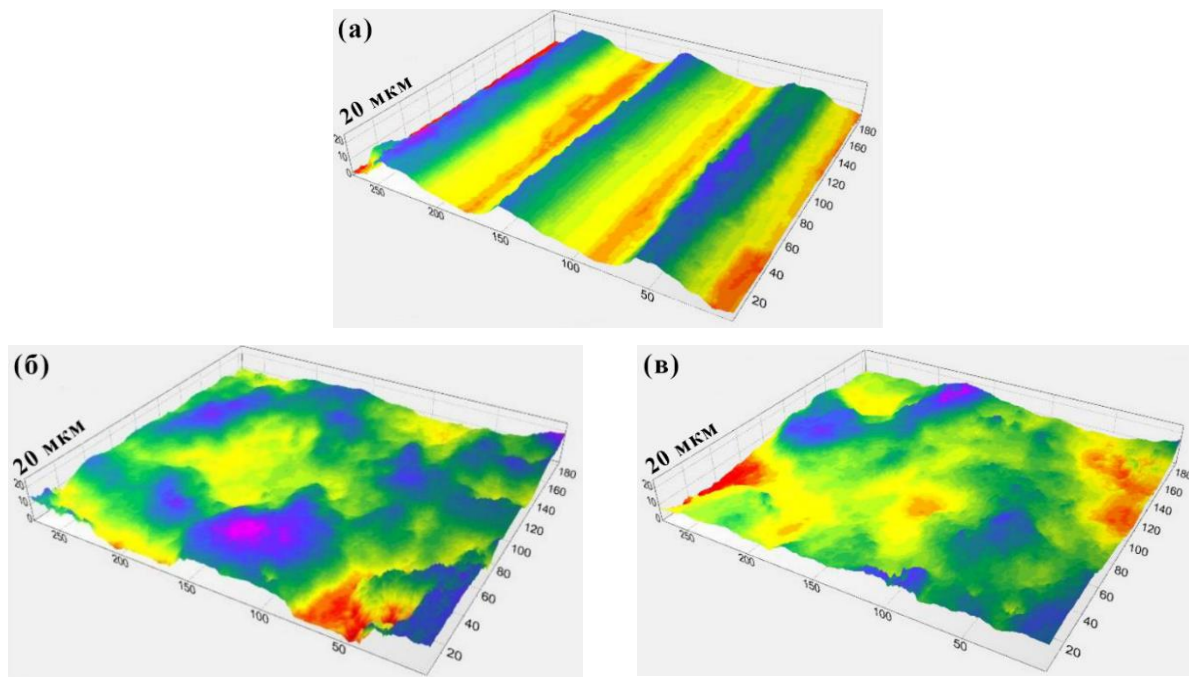
Достеменно відомо, що УЗУО поверхневих шарів латуні на повітрі за кімнатної температури може призводити до інтенсивного деформаційного зсуву приповерхневих зерен за рахунок ІПД. Дане явище проявляється суттєвим нахилом границь зерен по відношенню до перпендикулярного поверхні напрямку. Причому розподіл пластичної деформації має градієнтний характер [22]. Подібний ефект спостерігається також і після УЗУО латуні із порошками/армувальними частинками. Причому розсіяння частини енергії, котра необхідна для перебігу інтенсивної пластичної деформації, на процеси подрібнення оксидних чи карбідних частинок та механічного легування приповерхневих шарів латуні, не заважає цьому ефекту.

#### **4.4 Морфологія поверхні композиційних покриттів**

Хвилеподібний характер рельєфу поверхні має сприяти суттєвому покращенню адгезії синтезованого покриття до матричної основи, тому УЗУО проводили одразу після токарної обробки поверхні виготовлених зразків латуні. Отже, мікрорельєф поверхні у вихідному стані мав періодичний характер із чергуванням виступів та западин однакової висоти (за модулем) та симетричної форми (рис. 4.8, а).

Після УЗУО з порошками (рис. 4.8, б, в) спостерігаються значні зміни морфології поверхні за рахунок процесів інтенсивної пластичної деформації.

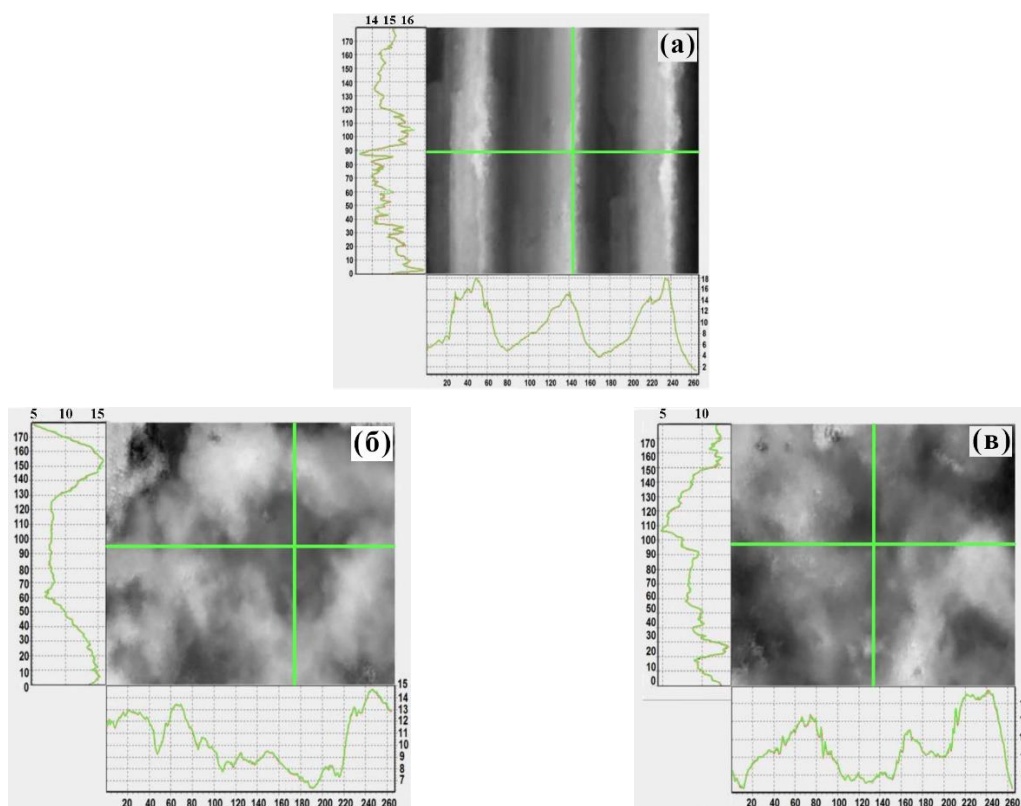
На рис. 4.9 наведено двовимірні топографії поверхні зразків латуні ЛС59-1 як до, так і після армування порошками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та SiC, а також відповідні профілограми.



а – вихідний стан; б – після УЗУО з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

в – після УЗУО з порошком SiC

Рисунок 4.8 – Тривимірні зображення топографії поверхні зразків ЛС59-1



а – у вихідному стані; б – після УЗУО з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

в – після УЗУО з порошком SiC

Рисунок 4.9 – Двомірні зображення топографії поверхні зразків ЛС59-1

Шорсткість поверхні зразків після синтезу покриттів суттєво змінюється порівняно із вихідним станом поверхні латуні (табл. 4.7). Для наочності – шорсткість вихідного зразка знаходиться в середньому в межах:  $R_a - 3,54$  мкм,  $R_z - 11,75$  мкм, а геометричні параметри становлять: площа поверхні  $S_s - 53991,3$  мкм<sup>2</sup> та відносна площа  $S_r - 1,14$  мкм<sup>2</sup>. Процес УЗУО сприяє інтенсивному пластичному деформуванню вихідних дефектів та мікронерівностей, а також різноманітних виступів, саме тому спостерігається ефективне згладжування поверхні –  $R_a = 0,18$  мкм,  $R_z = 0,93$  мкм. Додатковим фактором є заповнення западин та насичення поверхневих шарів армувальними частинами. Встановлено, що після УЗУО з порошком  $Al_2O_3$ :  $R_a - 2,404$  мкм та  $R_z - 4,946$  мкм, тобто це відповідає зменшенню шорсткості майже вдвічі порівняно з вихідним станом.

Важливо, що мінімальні значення параметрів шорсткості після модифікації спостерігаються для випадку використання порошку SiC ( $R_a = 1,76$  мкм,  $R_z = 4,53$  мкм). Загалом сформований рельєф поверхні характеризується значним розвитком поверхні – великою кількістю виступів та западин, до того ж площа модифікованої поверхні становить  $S_s = 56068,5$  мкм<sup>2</sup>, а відносна площа  $S_r$  складає  $1,18$  мкм<sup>2</sup>, що є дещо більшими порівняно з вихідним станом.

Таблиця 4.7 – Параметри шорсткості поверхні сплаву ЛС59-1

Зразок	$R_a$ , мкм	$R_z$ , мкм	$S_s$ , мкм <sup>2</sup>	$S_r$ , мкм <sup>2</sup>
ЛС59-1	3,541	11,75	53991,3	1,14
УЗУО	0,179	0,923	48682,9	1,02
$Al_2O_3$	2,404	4,946	58243,5	1,23
SiC	1,759	4,528	56068,5	1,18

Імовірними факторами, котрі впливають на встановлені розбіжності параметрів шорсткості поверхні загалом (тобто, не лише локальні), можуть бути особливості перебігу фазових перетворень у приповерхневих шарах латуні ( $\beta \rightarrow \alpha$ ) під впливом інтенсивної пластичної деформації, вихідний стан/морфологія

поверхні армувальних порошків, нерівномірність глибини їх проникнення та різний ступінь подрібнення порошинок.

#### Висновки до розділу 4

УЗУО-синтез покриття з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  дозволяє збільшити мікротвердість поверхні латуні ЛС59-1 до  $\sim 5,3$  ГПа, тобто у  $\sim 4$  рази, порівняно із вихідним станом. Використання порошку SiC дозволяє досягти максимального ефекту зміцнення у  $\sim 5$  разів, значення мікротвердості складають  $\sim 5,65$  ГПа та  $\sim 6,7$  ГПа для фракцій 28 мкм–40 мкм та 160 мкм–200 мкм, відповідно. Значення мікротвердості за методом Вікерса задовільно узгоджуються зі значеннями інструментальної твердості за Мейєром.

Зростання мікротвердості поверхні латуні ЛС59-1 після УЗУО з порошком SiC обумовлюється комплексним впливом процесів армування високоміцними карбідними частинками, диспергування зеренної структури матричних складових (до  $\sim 70$  нм та  $\sim 50$  нм для  $\alpha$ -та  $\beta$ -фаз, відповідно) та фазовим перетворенням  $\beta \rightarrow \alpha$  (із зменшенням втрчі кількості  $\beta$ -фази).

Часткове подрібнення та втілення порошків до приповерхневих шарів латуні внаслідок інтенсивної пластичної деформації, спричиненої УЗУО, обумовлюють градієнтну структуру синтезованих покриттів: ущільнений шар порошку товщиною близько 100 мкм; матричний сплав, зміцнений частинками порошку, товщиною до 150 мкм; область деформаційного зміцнення товщиною до 500 мкм.

Внаслідок УЗУО з порошками змінюється морфологія поверхні латуні за рахунок пластичного деформування вихідних мікронерівностей, виступів та заповнення западин матеріалом армувальних частинок. Мінімальне значення параметру шорсткості ( $R_a = 1,76$  мкм) спостерігається після УЗУО з порошком SiC і є вдвічі меншим за вихідний стан ( $R_a = 3,54$  мкм).

Збільшення фракції порошку SiC сприяє не тільки зростанню мікротвердості модифікованих під час УЗУО приповерхневих шарів латуні до  $\sim 6,7$  ГПа, але і покращенню опору до окисного руйнування з утворенням ZnO (відсотковий вміст останнього зменшується з 23% до 10%).

## РОЗДІЛ 5 СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ СПЛАВУ АМГ6 ПІСЛЯ ЕЛЕКТРОІСКРОВОГО ЛЕГУВАННЯ ТИТАНОМ ТА УЛЬТРАЗВУКОВОЇ УДАРНОЇ ОБРОБКИ

У даному розділі проаналізовано мікроструктуру, фазовий стан, хімічний склад та мікротвердість поверхневих шарів алюмінієвого сплаву АМг6 після комбінованого впливу електроіскрового легування титаном і ультразвукової ударної обробки [2, Додаток А]. Особлива увага приділяється корозійним властивостям. Проведено порівняльний аналіз з результатами УЗУО сплаву АМг6 без додаткового застосування електроіскрового легування.

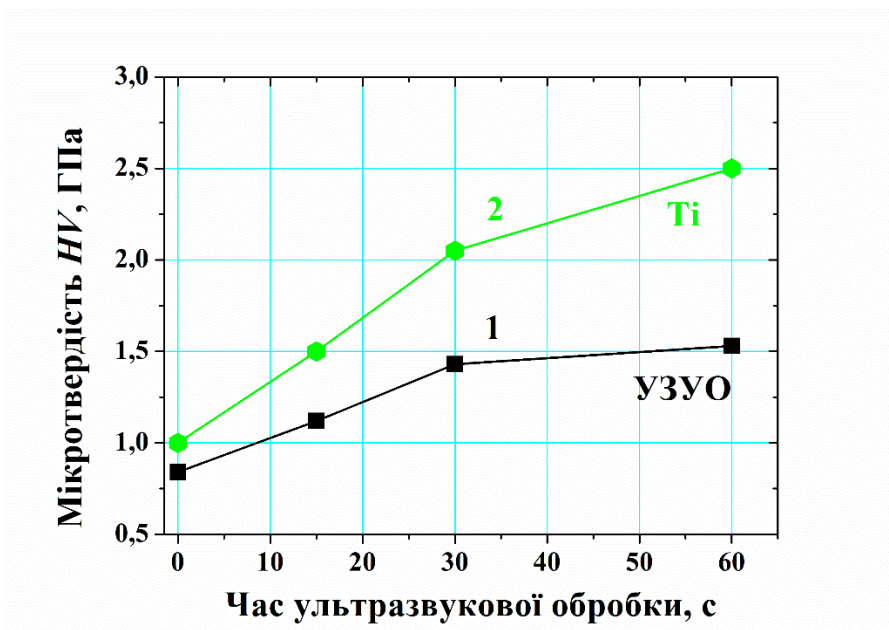
### 5.1 Характер змін мікротвердості під дією УЗУО та комбінованої обробки

Об'єктом дослідження є конструкційний алюмінієвий сплав АМг6 наступного хімічного складу (об. %): Al–92,5; Mg–6,5; Mn до 0,8. Дослідні зразки циліндричної форми (діаметром 18 мм та висотою 10 мм) виготовлено шляхом різання прута перпендикулярно до напрямку вальцювання. Після чого проведено відпал до температури 320 °С та витримку за температури 250 °С впродовж години із подальшим охолодженням до кімнатної температури разом з піччю для зняття внутрішніх напружень. ЕІЛ дослідних зразків проводили на відкритому повітрі із питомою тривалістю обробки 1 хв/см<sup>2</sup> із тривалістю, енергією та частотою проходження електричних імпульсів – 200 мкс, 1 Дж і 50 Гц, відповідно.

За легувальний елемент обрано Ті, оскільки передбачалось, що під час ЕІЛ можуть формуватися інтерметаліди із Al та оксидні фази типу TiO<sub>2</sub>. Використовували титановий анод у формі дроту діаметром 0,5 мм–1 мм. Ультразвукову ударну обробку проводили із використанням семибойкової ударної голівки з амплітудою 15 мкм упродовж 15 с–60 с.

МікродюрOMETричні дослідження засвідчують суттєве підвищення мікротвердості поверхні сплаву до ~ 2,5 разів внаслідок застосування комбінації ЕІЛ<sub>Ті</sub> + УЗУО (рис. 5.1, крива 2). Після УЗУО (рис. 5.1, крива 1) зростання

мікротвердості не перевищує 80% (1430 МПа і 1520 МПа за тривалості УЗУО 30 с та 60 с, відповідно), що значно менше у порівнянні із комбінованою обробкою.



1 – після УЗУО; 2 – після комбінованої обробки ЕІЛ<sub>Ti</sub> + УЗУО

Рисунок 5.1 – Залежність мікротвердості від часу УЗУО

За отриманими даними розраховано ряд параметрів, таких як ступінь зміцнення  $I_{\text{зміц}}$  та інтенсивність зміцнення  $k_{\text{зміц}}$  поверхневих шарів (табл. 5.1) сплаву АМг6 внаслідок як деформаційного впливу УЗУО, так і комбінованої обробки ЕІЛ<sub>Ti</sub> + УЗУО.

Використано методику [100], за якою ступінь деформаційного зміцнення  $k_{\text{зміц}}$  визначається як співвідношення між середнім значенням мікротвердості  $H_{\mu}^{\text{зміц}}$  зміцненого/модифікованого шару та мікротвердості вихідного сплаву  $H_{\mu}^{\text{вих}}$ :

$$k_{\text{зміц}} = H_{\mu}^{\text{зміц}} / H_{\mu}^{\text{вих}}. \quad (5.1)$$

Інтенсивність зміцнення приповерхневих шарів розраховано за наступною формулою [100]:

$$I_{\text{зміц}} = (H_{\mu}^{\text{зміц}} - H_{\mu}^{\text{вих}}) / h_{\text{зміц}}, \quad (5.2)$$

де  $h_{\text{зміц}}$  – товщина модифікованого шару (обрано значення 50 мкм).



Аналіз розрахованих значень свідчить про істотне збільшення параметрів  $k_{\text{зміц}}$  та  $I_{\text{зміц}}$  як для першого, так і для другого випадків (більш, ніж удвічі). Причому насичення поверхні сплаву титаном під час попереднього електроіскрового легування сприяє більш інтенсивному зміцненню. Це може пояснюватися утворенням щільного високоадгезивного покриття за участі титану з подальшим суттєвим деформаційним зміцненням у процесі УЗУО за рахунок наноструктуризації поверхневих зерен. Не менш важливими факторами, що можуть опосередковано впливати на вищезгадане явище, є підвищення густини дислокацій у модифікованому шарі, різке зростання кількості субмеж та їх поступове розорієнтування, звідси, що не можна виключити і вплив новоутворених, внаслідок термічного та деформаційного впливу, інтерметалідних фаз алюмінію та магнію.

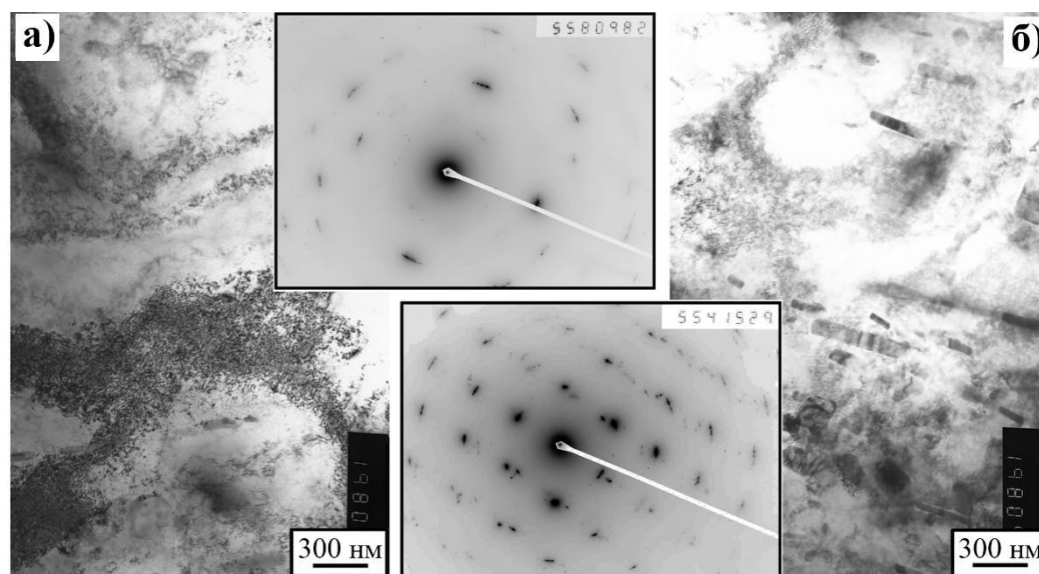
Додаткове покращення фізико-механічних властивостей, яке викликане комбінацією методів  $\text{EIL}_{\text{Ti}}$  + УЗУО, імовірно забезпечується утворенням твердого розчину Ti-Al. При цьому інтерметалідні фази на основі алюмінію–титану, що зазвичай виникають на границях розділу зерен та субзерен, можуть грати роль армуючих частинок. До того ж, за механізмом Орована – нанорозмірні інтерметалідні включення обумовлюють додаткове суттєве зміцнення матеріалів [149, 150].

Таблиця 5.1 – Властивості поверхні сплаву АМг6 після різної обробки

Матеріал / обробка	Мікротвердість $HV$ , ГПа	Ступінь зміцнення $k_{\text{зміц}}$	Інтенсивність зміцнення $I_{\text{зміц}}$ , МПа/мкм
АМг6 / до обробки	0,84	1	0
АМг6 / УЗУО (60 с)	1,52	1,8	13,6
АМг6 / $\text{EIL}_{\text{Ti}}$ + УЗУО (60 с)	2,5	2,97	33,2

## 5.2 Особливості впливу комбінованої обробки на мікроструктуру поверхневих шарів

Задля дослідження структурних особливостей модифікованого шару та виявлення механізмів деформаційного впливу застосовано метод трансмісійної електронної мікроскопії на просвіт (ТЕМ).



а – після УЗУО; б – після ЕІЛ<sub>Ti</sub> + УЗУО

Рисунок 5.2 – ТЕМ-зображення мікроструктури і картини електронної дифракції поверхневого шару алюмінієвого сплаву АМг6

Аналіз зображень мікроструктури, а також мікроелектронограм зразків сплаву АМг6 після УЗУО (рис. 5.2, а) та двостадійної обробки ЕІЛ<sub>Ti</sub> + УЗУО (рис. 5.2, б) показує, що комбінований підхід (ЕІЛ→УЗУО) обумовлює суттєве збільшення кількості рефлексів, котрі найбільш імовірно можуть належати оксидним та інтерметалідним фазам (на основі алюмінію-титану). Що стосується мікроструктури, то спостерігається значне подрібнення зерен у приповерхневій області, навіть до нанорозмірного діапазону. Причому безпосередній деформаційний вплив ультразвукової ударної обробки обумовлює утворення областей фрагментованої мікроструктури у поверхневих шарах сплаву АМг6, де кожен фрагмент характеризується високим значенням середньої густини дислокацій.

Загалом отриману внаслідок комбінованої обробки ЕІЛ<sub>Ti</sub> + УЗУО мікроструктуру можна назвати бімодальною, оскільки вона представлена сумішшю досить великих субзерен та ультрадисперсних зерен, густина дефектів у яких є досить нерівномірною. Така структура, як відомо, забезпечує високі характеристики міцності із збереженням задовільної пластичності.

Вищевказані ефекти можна пояснити інтенсивною пластичною деформацією та нагріванням поверхневих шарів під час багатократної ударної дії та безпосереднім термічним впливом під час електроіскрового легування титаном.

### **5.3 Характеристика хімічного складу та товщина модифікованого шару**

Дослідження структури модифікованого шару проведене також за допомогою растрової електронної мікроскопії поперечних перерізів дослідних зразків сплаву АМг6 (рис. 5.3) після різних видів обробки. Разом із тим рентгенівський мас-аналізатор дозволив встановити прецизійний розподіл компонентів за глибиною синтезованого покриття (рис. 5.3), який наочно представлений за допомогою відповідних зображень у вторинних електронах (рис. 5.4).

Наявність певної кількості мікротріщин можна пояснити утворенням оксидних та інтерметалідних включень під час електро-іскрового легування. Такі включення мають менший коефіцієнт тріщиностійкості, аніж метал-матриця, і під час подальшої ПДП ця відмінність безпосередньо проявляється появою тріщин.

Варто вказати, що товщина модифікованого/синтезованого шару на краях зразка дещо зменшується за рахунок того, що максимальна інтенсивність обробки спостерігається в епіцентрі ударної дії бойкового інструменту. Загалом товщина шару, насиченого титаном та киснем, становить близько 11 мкм, а загальна глибина інтенсивного проникнення кисню перевищує 30 мкм.

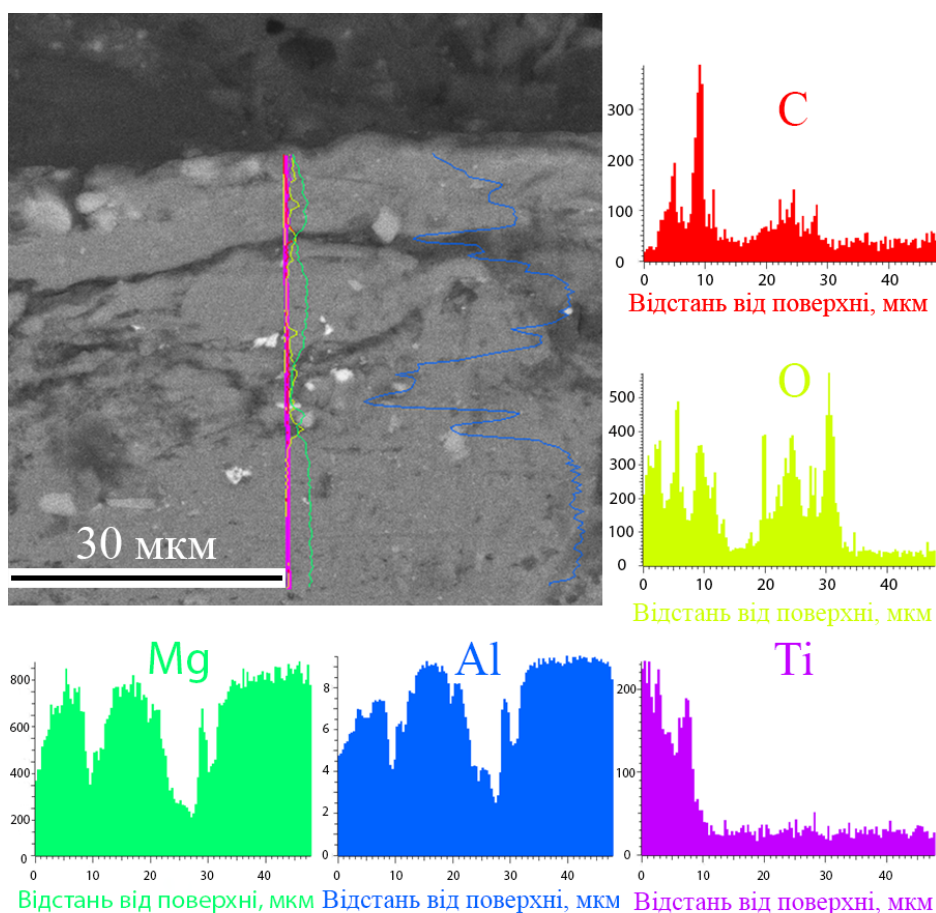


Рисунок 5.3 – REM-зображення поперечного перерізу та розподіл компонентів алюмінієвого сплаву АМг6 після  $EL_{Ti}$  + УЗУО

Дане явище можна пояснити процесами активного окиснення алюмінію та титанового електроду за рахунок нагрівання під час електроіскрового легування (через високу спорідненість до кисню та низьку жаростійкість даних елементів) та явищами аномального масоперенесення.

Не виключено й вплив деформаційного розігрівання за умов подальшої УЗУО. Отже, можна дійти того ж самого висновку, що процеси, котрі відбуваються у поверхневих шарах сплаву АМг6, збільшують швидкість окиснення і сприяють формуванню оксидних плівок/оксидних композитів Ti та Al із незначною кількістю інтерметалідних включень, що якісно підтверджується даними енерго-дисперсійного аналізу.

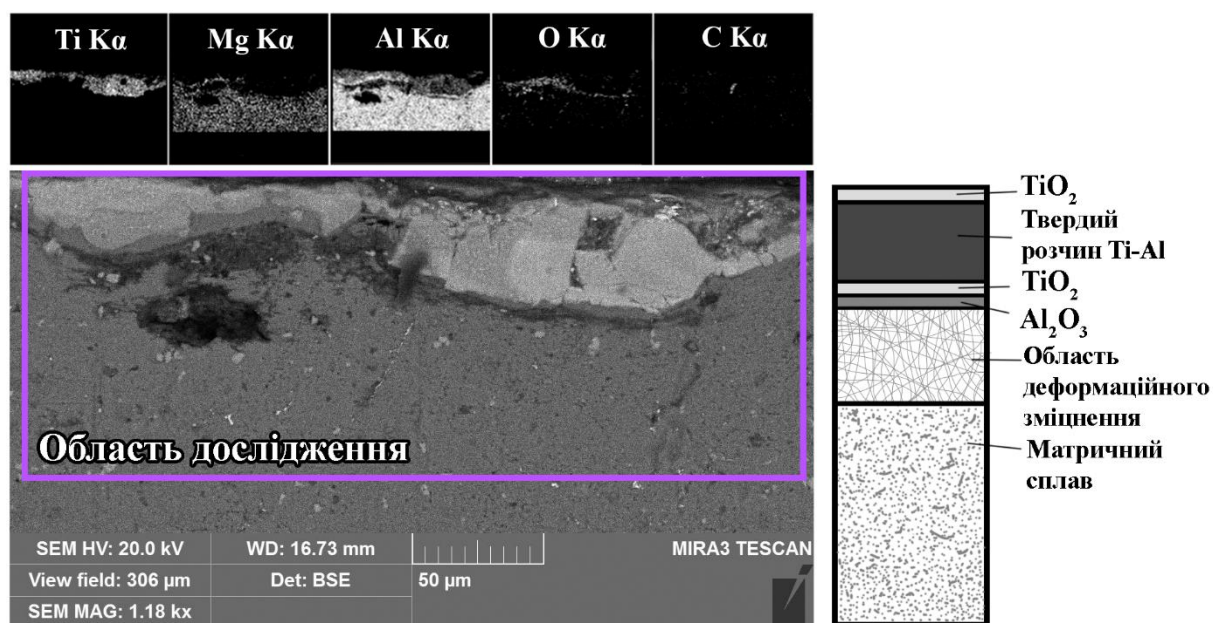


Рисунок 5.4 – РЕМ-зображення поперечного перерізу, мапи розподілу компонентів сплаву АМг6 та схема синтезованої внаслідок ЕІЛ<sub>Ti</sub> + УЗУО градієнтної структури покриття

Аналіз мікроструктури та елементного розподілу за глибиною дозволяє припустити, що утворене внаслідок комбінованої обробки покриття має градієнтну структуру: 1) оксидна плівка, що представлена анатазом  $\text{TiO}_2$  або близьким за стехіометрією оксидом, 2) твердий розчин  $\text{Ti-Al}$ , 3) шарувата плівка з оксидів алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та анатазу  $\text{TiO}_2$ , 4) область деформаційного зміцнення. Подібна шарувата структура оксидної плівки взагалі властива окисненням на повітрі титановим сплавам. Товщина деформаційно зміцненого шару складає близько 40 мкм–50 мкм [75, 76]. Схематично градієнтна структура синтезованого композиційного покриття представлена на рис. 5.4.

#### 5.4 Формування інтерметалідних фаз у приповерхневих шарах

Дифузія матеріалу електрода до поверхневих шарів матричного матеріалу, локальні зони високотемпературного зварювання/оплавлення (легувального елементу з матеріалом основи), різке охолодження та високі значення залишкових напружень можуть забезпечувати синтез інтерметалідних фаз за значно нижчих температур (порівняно із діаграмами фазової рівноваги).

Задля підтвердження чи спростування даної гіпотези проведено рентгенофазові дослідження поверхневих шарів сплаву АМг6. Встановлено, що синергетичного впливу різноманітних чинників достатньо для синтезу інтерметалідів на основі Ti, Al та Mg, проте їх кількість є досить малою (рис. 5.5, а), що навряд чинитиме суттєвий ефект на фізико-механічні властивості матеріалу. Наряду із цим для зразка, який легований Ti, характерний перерозподіл інтегральних інтенсивностей рефлексів наявних фаз (збільшення інтенсивності рефлексів від оксидних фаз порівняно із матричними та легуючим компонентами).

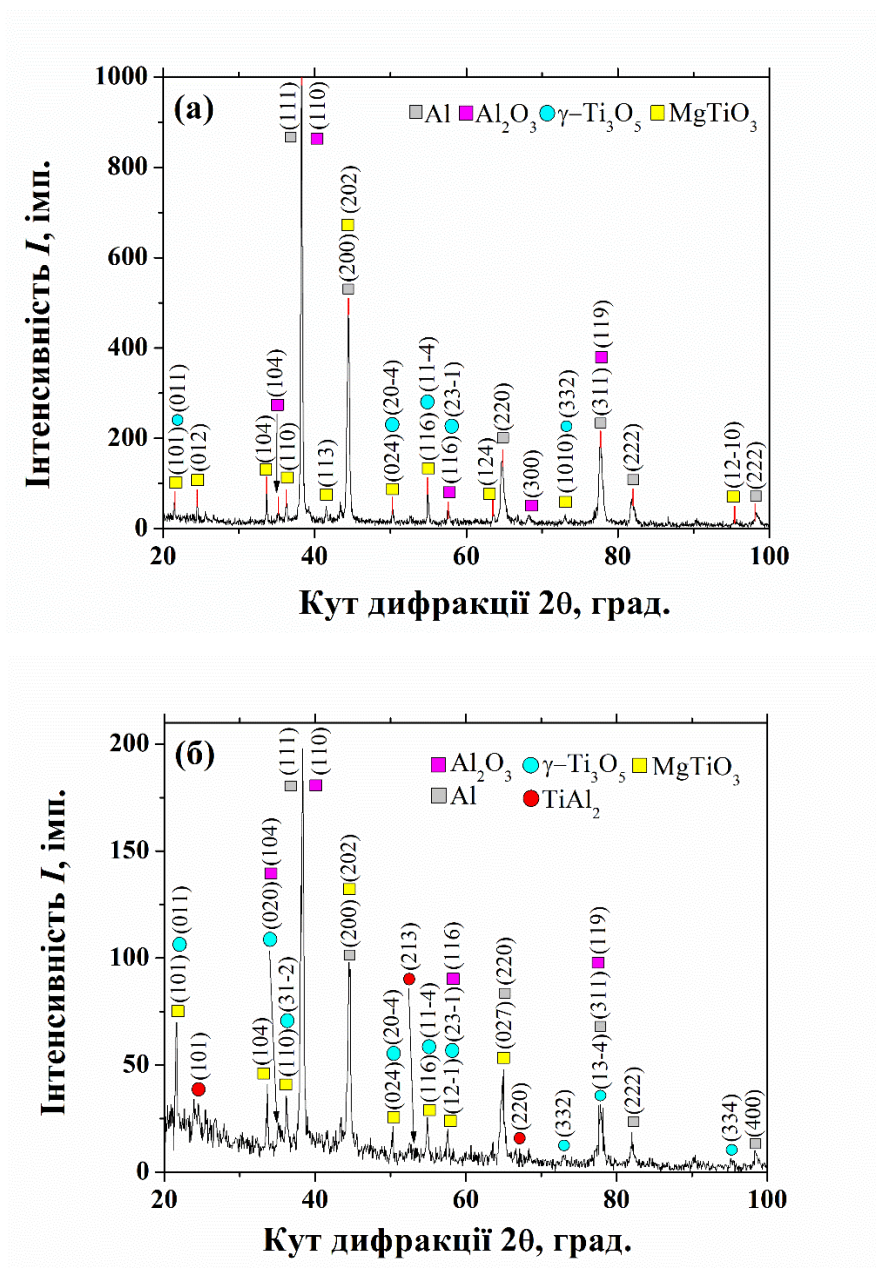
Отже, процеси інтенсивного насичення поверхні сплаву киснем та утворення оксидних включень  $\text{MgTiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  є домінуючими і саме вони забезпечують основний ефект зміцнення синтезованого покриття.

Для більш прецизійного визначення співвідношення інтерметалідних та оксидних включень у модифікованому шарі проведено рентгенівський фазовий аналіз за геометрією ковзного променя. Встановлено, що інтенсивність рефлексів від інтерметалідних фаз, насамперед  $\text{TiAl}_2$  (рис. 5.5, б), у поверхневих шарах матеріалу значно зростає порівняно із оксидними фазами. Фаза  $\text{TiAl}_2$  може існувати за кімнатних температур за рахунок розпаду високотемпературної фази  $\text{Ti}_5\text{Al}_{11}$ .

Одночасно із цим фаза  $\text{TiAl}_2$  є досить нестабільною і більш імовірно зазнає перетворення на фазу іншої стехіометрії –  $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$ . Це чинить вплив на розширення відповідних максимумів на дифрактограмі. Даний висновок також підтверджується результатами [151], які свідчать, що інтерметалідні включення (у композиціях на основі порошків Ti та Al) у процесі інтенсивної холодної деформації піддаються процесам обернених фазових перетворень, до прикладу, спостерігається розпад  $\text{Ti}_3\text{Al}$  до  $\text{TiAl}$ .

Загалом, співставлення отриманих результатів з літературними даними свідчить, що утворення інтерметалідних включень типу  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  за даних умов обробки малоімовірно, адже ця сполука має низьку стабільність, тому інтерметалідний склад представляється більш стабільними фазами на основі титану та алюмінію –  $\text{TiAl}_2$  та ймовірно  $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$ .





а – фокусувальна геометрія; б – геометрія ковзного променя

Рисунок 5.5 – Дифрактограми сплаву АМг6 після ЕІЛ<sub>Ті</sub> + УЗУО

Можна підсумувати, що рентгенівський фазовий аналіз частково підтверджує перебіг фазових перетворень під час комбінованої обробки алюмінієвого сплаву АМг6 методами ЕІЛ<sub>Ті</sub> та УЗУО, тобто модифікований шар є твердим розчином  $\text{Ti-Al}$ , який містить суміш значної кількості оксидних та незначної кількості інтерметалідних фаз.

## 5.5 Ефект покращення корозійних властивостей поверхневих шарів

Достеменно відомо, що рівень корозійних властивостей матеріалу може залежати від стану поверхні, її мікроструктурних особливостей та фазового чи хімічного складу. У даній роботі ефективність синтезованих багатофазних композиційних покриттів оцінювалася шляхом корозійних випробувань у 3,5% водному розчині NaCl за двома схемами: визначення потенціалу відкритої комірки в залежності від часу витримки в електроліті (рис. 5.6) та визначення потенціалу поляризації за стандартною триелектродною схемою із використанням каломельного та платинового електродів (рис. 5.7).

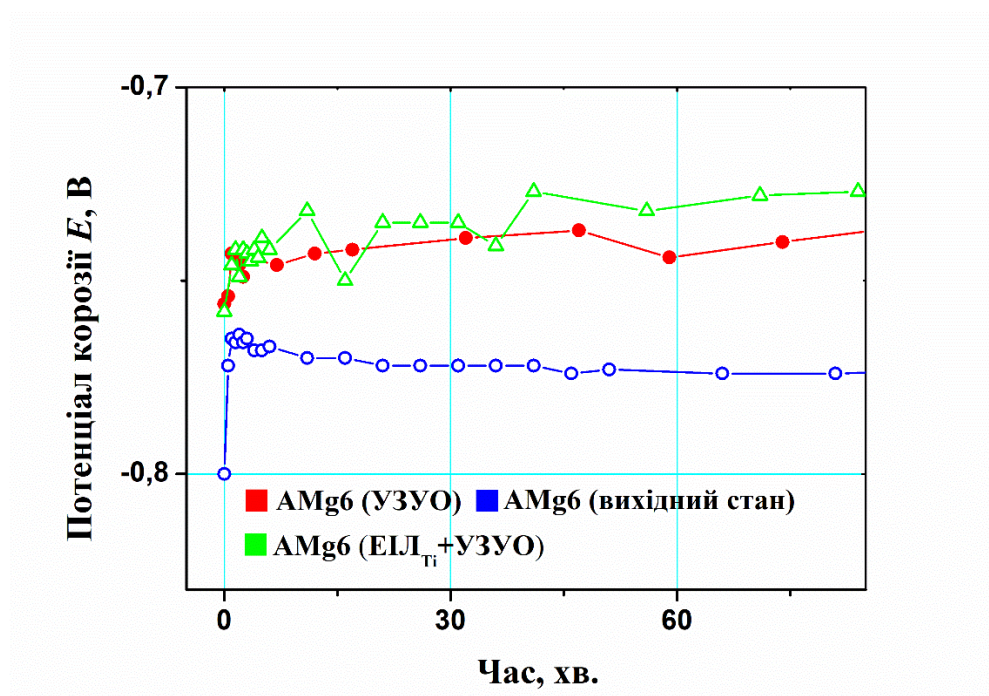


Рисунок 5.6 – Залежності потенціалу корозії відкритої комірки від часу корозійних випробувань зразків сплаву АМгб

Аналіз отриманих результатів для сплаву АМгб після УЗУО та комбінованої обробки ЕІЛ<sub>Ті</sub> + УЗУО демонструє суттєве покращення корозійної стійкості порівняно із вихідним станом (рис. 5.6). Наведені залежності потенціалу відкритої комірки в залежності від часу витримки досліджуваної поверхні у електроліті підтверджують високу стабільність значень потенціалів, а отже, стабільність і суцільність покриття упродовж довготривалого впливу корозійного середовища.



Додаткове підвищення потенціалу корозії (зсув до більш позитивних значень) та зменшення густини струму корозії після комбінованої обробки ЕІЛ<sub>Ti</sub> та УЗУО (рис. 5.7, крива зеленого кольору) засвідчують суттєве зростання корозійної стійкості у порівнянні із УЗУО (рис. 5.7, крива червоного кольору).

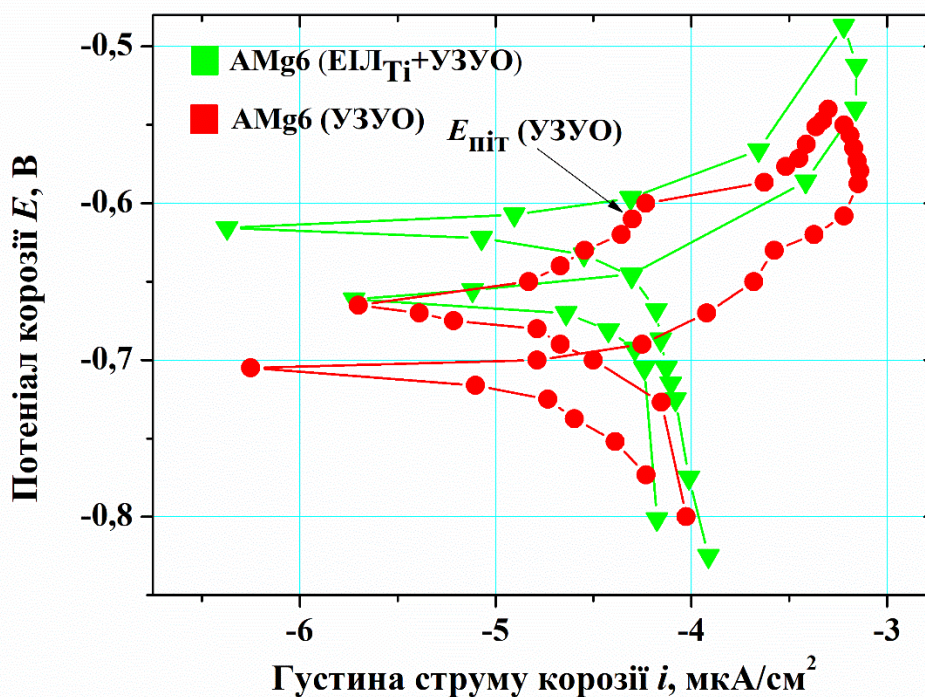


Рисунок 5.7 – Криві поляризації зразків сплаву АМg6 після ЕІЛ<sub>Ti</sub>+УЗУО у порівнянні зі станом після УЗУО

Добре відомо, що матеріали, котрі володіють менш негативним потенціалом корозії значно краще протидіють корозійному руйнуванню, і, відповідно, навпаки [98, 100, 128, 152]. Наряду із цим, густина струму корозії безпосередньо вказує на ступень деградації матеріалу під час довготривалого корозійного впливу. Тому можна зробити висновок, що нижчі значення струму корозії вказують на вищу корозійну стійкість.

Аналіз отриманих результатів добре корелює із даними міркуваннями, адже величина густини корозійного струму для зразків після комбінованої обробки ЕІЛ<sub>Ti</sub> + УЗУО є суттєво меншою, аніж для вихідного стану. При цьому значення

потенціалу корозії зростають на величину близько 90 мВ порівняно із УЗУО і близько 120 мВ порівняно із вихідним станом (табл. 5.2).

За оцінками захисна ефективність від корозії у сольовому розчині 3,5% NaCl приповерхневих шарів сплаву АМг6 після комбінованої обробки ЕІЛ<sub>Ті</sub> + УЗУО зростає на 26%, порівняно із вихідним станом.

Таблиця 5.2 – Електрохімічні характеристики твердих розчинів та інтерметалідних фаз сплаву АМг6

Матеріал/фаза	Потенціал корозії $E$ , мВ	Джерело
АМг6	-775	Дана робота
АМг6+УЗУО	-745	
АМг6+ЕІЛ <sub>Ті</sub> +УЗУО	-655	
TiAl <sub>3</sub>	-700	[153]
Ti <sub>3</sub> Al	-460	[153]
$\gamma$ -TiAl	-497...-595	[154]

Одним із важливих факторів, що впливає на корозійну стабільність є явища пітингу, які можна виявити за перегинами на поляризаційних кривих. Вони характеризують швидкість різкого зростання чи зменшення струму корозії внаслідок погіршення корозійних властивостей в певних локальних областях (підвищення швидкості корозії у певних ділянках поверхні) – зонах пітингу та, безпосередньо, величину потенціалу пітинга  $E_{\text{піт}}$ . Дані зони також називають точковими корозійними ямками (*pits*), в яких швидкість корозійного руйнування є на порядок вищою, аніж в бездефектних областях.

Після УЗУО потенціали пітингу складають -695 мВ та -605 мВ, що пов'язано із інтенсифікацією корозійних ефектів на локальних дефектах (у зв'язку із високою шорсткістю поверхні), границях зерен та скупченнях дислокацій у поверхневих шарах сплаву. Значення потенціалу пітингу після комбінованої обробки зафіксувати не вдається, що може свідчити про значну стабільність покриття не

тільки в цілому, а й на локальному рівні. Одночасно із цим, можна зробити припущення, що утворені інтерметалідні  $Ti_xAl_y$  [155] чи оксидні включення, які виникають у процесі електроіскрового легування поверхні зразка титаном, можуть також позитивно впливати на локальну корозійну стійкість.

Аналіз робіт [128, 156] свідчить, що наявність різних хімічних елементів на поверхні модифікованого сплаву може негативно впливати на довготривалість опору корозії. Адже суттєва різниця між електродними потенціалами складових може призводити до утворення мікрогальванічних пар на поверхні матеріалу. Дані пари будуть грати роль центрів кородування із подальшим нівелюванням позитивного впливу покриття за рахунок проникнення руйнівного середовища в більш глибоко розташовані шари (незахищений матричний сплав).

Сутність даного ефекту полягає у тому, що зазвичай метал-матриця грає роль аноду в даних парах, і тому зазнає більш агресивного руйнування-розчинення [152, 156]. Проте, електродні потенціали основних елементів покриття обиралися максимально близькими (для Al це значення становить 1,66 В, а для Ti – близько - 1,63 В) аби знизити чи навіть унеможливити прояв подібних ефектів. А за рахунок того, що кількість інтерметалідних включень безпосередньо на поверхні є мізерною, то і явищ пітингу не спостерігається.

Спровоковане внаслідок інтенсивної пластичної деформації формування ультрадисперсної структури із високим об'ємним вмістом меж зерен, покращує корозійну стійкість поверхневих шарів. Згідно літературних даних [98, 128, 156], ультрадисперсні зеренні структури схильні до утворення нових плівок пасивації, котрі характеризуються високою корозійною стійкістю.

## **Висновки до розділу 5**

Електроіскрове легування титаном сплаву АМг6 з подальшою ультразвуковою ударною обробкою забезпечують зростання до  $\sim 3$  разів мікротвердості його приповерхневих шарів, порівняно із вихідним станом, завдяки твердорозчинному (Ti-Al) та дисперсійному (інтерметалідні та оксидні фази Ti і Al) зміцненню, а також формуванню ультрадисперсної зеренної структури.

Інтенсивність зміцнення після  $EIL \rightarrow UZO$  зростає майже втричі порівняно із  $UZO$  та складає 13,6 МПа/мкм та 33,2 МПа/мкм, відповідно.

Синтезоване внаслідок комбінованої обробки покриття має градієнтну структуру: 1) оксидна плівка, що представлена анатазом  $TiO_2$  або близьким за стехіометрією оксидом, 2) твердий розчин  $Ti-Al$ , 3) шарувата плівка з оксидів алюмінію  $Al_2O_3$  та анатазу  $TiO_2$ , 4) область деформаційного зміцнення. Середня товщина модифікованого/синтезованого шару зі значним вмістом титану та кисню становить близько 11 мкм, а загальна глибина інтенсивного проникнення останнього досягає 32 мкм.

Комбінований вплив  $EIL_{Ti} + UZO$  дозволяє додатково покращити корозійну стійкість поверхневого шару сплаву АМг6 у водному розчині 3,5% NaCl за рахунок пришвидшеного формування пасивувальної оксидної плівки, що проявляється у стабілізації залежності потенціалу відкритої комірки від часу та підвищенні значень потенціалу корозії  $E_c$  на ~13,4% та 16,8% порівняно із  $UZO$  та вихідним станом, відповідно. Захисна ефективність від корозії (опір кородуванню) після комбінованої обробки  $EIL_{Ti} + UZO$  зростає на 26%, порівняно із вихідним станом.

Після  $UZO$  потенціали пітингу складають -695 мВ та -605 мВ, що пов'язано із інтенсифікацією корозійних ефектів на локальних дефектах (у зв'язку із високою шорсткістю поверхні), границях зерен та скупченнях дислокацій у поверхневих шарах сплаву АМг6; після комбінованої обробки явище пітингу відсутнє оскільки утворені під час електроіскрового легування поверхні зразка титаном інтерметалідні  $Ti_xAl_y$  та оксидні включення позитивно впливають на локальну корозійну стійкість.

Виявлені позитивні ефекти комбінованої обробки обумовлюються особливостями структурно-фазового стану модифікованої поверхні. Формування характерної для алюмінієвих сплавів бімодальної структури, яка складається з порівняно великих субзерен та ультрадисперсних зерен, є ключовим фактором, що має забезпечувати не тільки достатньо високі значення міцності, але і задовільну пластичність.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Використання висококомірних дисперсних порошків  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiC}$  під час ультразвукової ударної обробки сплавів ВТ6 та ЛС59-1 дозволило синтезувати композиційні покриття із підвищеною до 4–5 разів мікро- та інструментальною твердістю і корозійною стійкістю, товщина яких визначається механічними властивостями вихідного сплаву та тріщиностійкістю порошку.

Внаслідок ультразвукової ударної обробки з порошками формується градієнтна структура синтезованого покриття: ущільнений шар подрібненого порошку; композиційний шар (матричний сплав армований частинками порошку); область деформаційного зміцнення з модифікованим фазовим складом.

Ультразвукова ударна обробка із порошками  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  гальмує високотемпературне окиснення поверхні сплаву ВТ6 за рахунок механічного легування подрібненими частинками до значної глибини, перебігу дифузійних процесів під час термічної обробки та часткового спікання компонентів покриття. Після УЗУО з порошком  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  втрату маси після 50 годин циклічного відпалу на повітрі за температури  $650^\circ\text{C}$  зменшено вдвічі, порівняно із вихідним станом.

Ультразвукова ударна обробка приповерхневих шарів сплаву ВТ6 з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та наступне повітряне окиснення (з енергією активації  $\sim 264$  кДж/моль) забезпечили синтез композиційного покриття, яке порівняно із вихідним станом, характеризується:

- у  $\sim 4$  рази вищою інструментальною твердістю ( $\sim 12,8$  ГПа) та на  $\sim 50\%$  вищим модулем пружності (170 ГПа);
- в  $\sim 1,5$  рази кращою термостійкістю за температури  $650^\circ\text{C}$ ;
- вищим в  $\sim 6,5$  разів опором корозії в середовищі  $3,5\%$  NaCl;
- у  $\sim 2,5$  рази меншим коефіцієнтом тертя та довшим періодом ( $\sim 30$  циклів випробувань) його низьких значень, в  $\sim 20$  разів меншими втратами матеріалу на зношування.

УЗУО-синтез покриття з порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  дозволив збільшити мікротвердість поверхні латуні ЛС59-1 до  $\sim 5,3$  ГПа, тобто у  $\sim 4$  рази, порівняно із вихідним

станом. Використання порошку SiC під час УЗУО забезпечило максимальний ефект зміцнення у  $\sim 5$  разів завдяки комбінованому впливу процесів армування високоміцними карбідними частинками та структурно-фазових перетворень – диспергування зеренної структури матричних складових (до  $\sim 70$  нм та  $\sim 50$  нм для  $\alpha$ -та  $\beta$ -фаз, відповідно) та зменшення втричі кількості  $\beta$ -фази; при цьому загальна глибина деформаційного впливу близька до 500 мкм.

Внаслідок УЗУО з порошком SiC шорсткість поверхні латуні ( $R_a = 1,76$  мкм) зменшено вдвічі порівняно із вихідним станом ( $R_a = 3,54$  мкм) за рахунок пластичного деформування вихідних мікронерівностей, виступів та заповнення западин матеріалом армувальних частинок; збільшення фракції порошку SiC вдвічі покращило опір до окисного руйнування з утворенням фази ZnO (за даними рентгенофазових досліджень відсотковий вміст останньої зменшено з 23% до 10%).

Електроіскрове легування титаном сплаву АМг6 з подальшою ультразвуковою ударною обробкою забезпечило зростання до  $\sim 2,5\text{--}3$  разів мікротвердості його приповерхневих шарів, порівняно із вихідним станом, завдяки твердорозчинному (Ti-Al) та дисперсійному (інтерметалідні та оксидні фази Ti і Al) зміцненню, а також формуванню ультрадисперсної зеренної структури. Інтенсивність зміцнення після ЕІЛ $\rightarrow$ УЗУО зростає майже втричі порівняно із УЗУО та складає 13,6 МПа/мкм та 33,2 МПа/мкм, відповідно.

Комбінований вплив ЕІЛ<sub>Ti</sub> + УЗУО дозволив покращити корозійну стійкість поверхневого шару сплаву АМг6 у водному розчині 3,5% NaCl за рахунок пришвидшеного формування пасивувальної оксидної плівки, а також збільшити захисну ефективність від корозії (опір кородуванню) на 26%, порівняно із вихідним станом, та уникнути явищ пітингу.

Встановлені закономірності формування термічно- та механічно-індукованих градієнтних структурно-фазових станів у приповерхневих шарах промислових сплавів ВТ6, ЛС59-1, АМг6 під дією інтенсивної пластичної деформації відкривають перспективи створення інноваційних технологій інженерії поверхні.

## ДОДАТОК А

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. А.П. Бурмак, Б.М. Мордюк, С.І. Сидоренко, С.М. Волошко, **В.В. Могилко**. Формування композитних шарів ультразвуковим ударним обробленням латуні ЛС59-1 із використанням армувальних частинок карбіду кремнію, Металофізика та новітні технології, 44, № 1: 97–110 (2022), <https://doi.org/10.15407/mfint.44.01.0097> (Q3, індексується базою даних Scopus).

2. **В.В. Могилко**, А.П. Бурмак, С.М. Волошко, С.І. Сидоренко, Б.М. Мордюк. Покращення механічних та антикорозійних властивостей поверхні стопу АМг6 електроіскровим легуванням Ti та високочастотним ударним обробленням, Металофізика та новітні технології, 44, № 2: 223–240 (2022), <https://doi.org/10.15407/mfint.44.02.0223> (Q3, індексується базою даних Scopus).

3. B.N. Mordyuk, S.M. Voloshko, V.I. Zakiev, A.P. Burmak, **V.V. Mohylko**. Enhanced Resistance of Ti6Al4V Alloy to High-Temperature Oxidation and Corrosion by Forming Alumina Composite Coating, Journal of Materials Engineering and Performance, 30, № 3: 1780–1795 (2021) <https://link.springer.com/article/10.1007/s11665-021-05492-y> (Q2, індексується базами даних Scopus і Web of Science).

4. А.П. Бурмак, Б.М. Мордюк, С.М. Волошко, В.І. Закієв, **В.В. Могилко**. Синтез композитних шарів на латуні ЛС59-1 ультразвуковою ударною обробкою, Металофізика та новітні технології, 42, № 9: 1245–1264 (2020), <https://doi.org/10.15407/mfint.42.09.1245> (Q3, індексується базою даних Scopus).

5. Б.М. Мордюк, С.М. Волошко, А.П. Бурмак, **В.В. Могилко**, М.М. Ворон. Синтез композиційних покриттів ультразвуковою ударною обробкою титанового сплаву ВТ6, Металофізика та новітні технології, 41, № 8: 1067–1086 (2019), <https://doi.org/10.15407/mfint.41.08.1067> (Q3, індексується базою даних Scopus).

6. **В.В. Могилко**, А.П. Бурмак, М.М. Ворон, І.А. Владимирський, С.І. Сидоренко, С.М. Волошко, Б.М. Мордюк. Підвищення жаростійкості стопу ВТ6 формуванням оксидних композитних шарів за ультразвукового ударного

оброблення, Металофізика та новітні технології, 40, № 11: 1521–1537 (2018), <http://mfint.imp.kiev.ua/ru/abstract/v40/i11/1521.html> (Q3, індексується базою даних Scopus).

7. **В.В. Могилко**, А.П. Бурмак, С.М. Волошко, Н.В. Франчік. Модифікація поверхневих шарів сплаву ВТ6 механічними високочастотними ударами // Матеріали IX Науково-практичної конференції молодих вчених «Металеві матеріали, їх виробництво та перспективи застосування в сучасній промисловості» (18 травня 2023, Київ, Україна). – С. 44–48.

8. С.М. Волошко, А.П. Бурмак, **В.В. Могилко**, Н.В. Франчік. Вплив комбінованого термічного та ультразвукового ударного впливу на структурно-фазовий склад сталі 40X13 // Матеріали XV Міжнародної науково-технічної конференції «Нові матеріали і технології в машинобудуванні – 2023» (27 – 28 квітня 2023, Київ, Україна). – С. 86–92.

9. A.P. Burmak, B.N. Mordyuk, S.I. Sidorenko, S.M. Voloshko, **V.V. Mohylko**. Formation of Composite Layers by Ultrasonic Impact Treatment of Cu–39Zn–1Pb Brass Using Silicon Carbide Reinforcing Particles // International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2022) (25–27 August 2022, Lviv, Ukraine). – P. 497.

10. **В.В. Могилко**, М.М. Ворон, І.А. Владимирський, А.П. Бурмак, С.І. Сидоренко, С.М. Волошко, Б.М. Мордюк, М.О. Васильєв. Підвищення жаростійкості сплаву ВТ6 формуванням оксидних композиційних покриттів ультразвуковим ударним обробленням // Матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції «Структурна релаксація в твердих тілах» (22 – 24 травня 2018, Вінниця, Україна). – С. 187–190.

11. **В.В. Могилко**, М.М. Ворон, І.А. Владимирський, А.П. Бурмак, С.М. Волошко, Б.М. Мордюк. Синтез композиційних покриттів ультразвуковою ударною обробкою титанового сплаву ВТ6 // Тези доповідей XII Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (18 – 19 квітня 2019, Київ, Україна). – С. 15–17.



12. Л.Ф. Яценко, **В.В. Могилко**, С.М. Волошко, М.О. Васильєв, Б.М. Мордюк. Механічні властивості, фазовий та хімічний склад поверхні сплаву ВТ6 після УЗУО в хімічно активних та нейтральному середовищах // Тези доповідей XI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», (19 – 20 квітня 2018, Київ, Україна). – С. 202–203.

13. **В.В. Могилко**, М.М. Ворон, І.А. Владимирський, А.П. Бурмак, С.М. Волошко. Синтез композиційних покриттів з підвищеною жаростійкістю ультразвуковою ударною обробкою сплаву ВТ6 // Тези доповідей XI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (19 – 20 квітня 2018, Київ, Україна). – С. 120–121.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Berezina L. Alla, “Influence of Type and Degree of a Severe Plastic Deformation on Structure and Properties of Cast Al—Sc Alloys”, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii* 38, no. 8 (2016): 90–92.
2. Berezina L. Alla, “Features the Structure State of the Al—Mg—Si-Alloy Surface Layers After Ultrasonic Impact Treatment”, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii* 38, no. 3 (2014): 329–342.
3. Юркова І. Олександра, “Исследование механизма диспергирования железа при интенсивной пластической деформации трение”, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології* 4, no. 2 (2006): 483–500.
4. Vasylyev O. Mykhailo, “Nanocrystallization of Metallic Surfaces with Using the Methods of Intense Plastic Deformation (Review)”, *Uspehi Fiziki Metallov* 5, no. 3 (2004): 345–399.
5. Valiev Z. Ruslan, “Structure and Properties of Ultrafine-Grained Materials Produced by Severe Plastic Deformation”, *Material Science and Engineering* 168, no. 2 (1993): 141–148.
6. Сегал М.В та ін., *Процессы пластического структурообразования металлов* (Минск: Наука і техніка, 1994), 230.
7. Прогопенко І. Георгий, “Влияние активационных параметров на процесс деформации металлов при многократном ударном нагружении”, *Металлофизика и новейшие технологии* 12, no. 7 (1998): 30–34.
8. Singh Vakil, “Effect of Ultrasonic Shot Peening on Surface Microstructure and Fatigue Behavior of Structural Alloys”, *Transactions of the Indian Institute of Metals* 69, no. 2 (2016): 295–301.
9. Wu L. X., “Synergetic Strengthening by Gradient Structure”, *Materials Research Letters* 2, no. 4 (2014): 185–191.
10. Kattoura Micheal, “Effect of Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification on residual stress, microstructure and fatigue behavior of ATI 718Plus alloy”, *Materials Science and Engineering: A* 711 (2018): 364–377.

11. Ye Chang, “Surface amorphization of NiTi alloy induced by Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification for improved mechanical properties”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 53 (2016): 455–462.
12. Ren Zhencheng, “Tribological performance of 52,100 steel subjected to boron-doped DLC coating and ultrasonic nanocrystal surface modification”, *Wear* 53 (2020): 458–459.
13. Zhao Weidong, “The effect of ultrasonic nanocrystal surface modification on low temperature nitriding of ultra-high strength steel”, *Surface and Coatings Technology* 375 (2019): 205–214.
14. Amanov Auezhan, “Effect of combined shot peening and ultrasonic nanocrystal surface modification processes on the fatigue performance of AISI 304”, *Surface and Coatings Technology* 358 (2019): 695–705.
15. Zhang Jianyue, “A study of the corrosion behavior of AZ31 Mg alloy in depth direction after surface nanocrystallization”, *Surface and Coatings Technology* 396 (2020): 125968.
16. Fouad Y., “Effects of mechanical surface treatments on fatigue performance of extruded ZK60 alloy”, *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures* 34, no. 6 (2011): 403–407.
17. Sembiring Jan, “Artificial neural network-based prediction model of residual stress and hardness of nickel-based alloys for UNSM parameters optimization”, *Materials Today Communications* 25 (2020): 101391.
18. Moon Ji Hyun, “Effects of residual stress on the mechanical properties of copper processed using ultrasonic-nanocrystalline surface modification”, *Materials Research Letters* 7, no. 3 (2019): 97–102.
19. Zhang Peng, “Optimizing strength and ductility of Cu–Zn alloys through severe plastic deformation”, *Scripta Materialia* 67, no. 11 (2012): 871–874.
20. Petrov N. Yuriy, “Layer wise evolution of the Cu–Zn alloy microstructure after sandblasting”, *Applied Surface Science* 327 (2015): 1–6.

21. Amanov Auezhan, “Microstructural evolution and surface properties of nanostructured Cu-based alloy by ultrasonic nanocrystalline surface modification technique”, *Applied Surface Science Part A* 388 (2016): 185–195.
22. Vasylyev O. Mykhailo, “Modification of Surface Layers of Cu–39Zn–1Pb Brass at High-Frequency Impact Deformation in the Air and Argon Inert Environments”, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii* 42, no. 3 (2020): 381–400.
23. Vasylyev O. Mykhailo, “Structural-Phase State of Surface Layers of Cu–39Zn–1Pb Brass After High-Frequency Impact Treatment in Liquid Nitrogen”, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii* 41, no. 12 (2019): 1611–1629.
24. Gençer G. Mehmet, “Effect of the surface nanocrystallization on tribological behavior of the Cu based bimetallic materials (CuPbSn)”, *Materials Research Express* 6, no. 11 (2019): 116502.
25. Amanov Auezhan, “Effectiveness of high-frequency ultrasonic peening treatment on the tribological characteristics of Cu-based sintered materials on steel substrate”, *Materials & Design* 45 (2013): 118–124.
26. Amanov Auezhan, “Effects of ultrasonic nanocrystalline surface modification (UNSM) technique on the tribological behavior of sintered Cu-based alloy”, *Tribology International* 72 (2014): 187–197.
27. Muñoz-Morris A. Maria, “Matrix grain refinement in Al–TiAl composites by severe plastic deformation: Influence of particle size and processing route”, *Materials Science and Engineering: A* 425, no. 1–2 (2006): 131–137.
28. Vasylyev O. Mykhailo, “Corrosion of 2024 alloy after ultrasonic impact cladding with iron”, *Surface Engineering* 34, no. 4 (2018): 324–329.
29. Amanov Auezhan, “Improvement of the tribological properties of Al6061–T6 alloy under dry sliding conditions”, *Tribology International* 64 (2013): 24–32.
30. Pandey Vaibhav, “Low Cycle Fatigue behavior of AA7075 with surface gradient structure produced by Ultrasonic Shot Peening”, *Procedia Structural Integrity* 2 (2016): 3288–3295.
31. Wagner Lothar, “Surface layer properties and fatigue behavior in Al 7075-T73 and Ti-6Al-4V: Comparing results after laser peening; shot peening and ball-

- burnishing”, *International Journal of Structural Integrity* 2, no. 2 (2011): 185–199.
32. Castillo-Morales M., “Effectiveness of the ultrasonic impact treatment in the retardation of the fatigue crack growth for 2024-T3 Al alloy components”, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 108 (2020): 157–165.
  33. Chen Furong, “Effect of ultrasonic impact time on microstructure and properties of 7A52 aluminum alloy tandem MIG welded joint”, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 116 (2021): 2687–2696.
  34. Ye Chang, “Improving Surface Finish of 3D-printed Metals by Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification”, *Procedia CIRP* 45 (2016): 319–322.
  35. Liu Ruyi, “Application of ultrasonic nanocrystal surface modification (UNSM) technique for surface strengthening of titanium and titanium alloys: a mini review”, *Journal of Materials Research and Technology* 11 (2021): 351–377.
  36. Liu Yang, “Novel method to fabricate Ti–Al intermetallic compound coatings on Ti–6Al–4V alloy by combined ultrasonic impact treatment and electrospark deposition”, *Journal of Alloys and Compound* 628 (2015): 208–212.
  37. Liu Chengsong, “Effect of the Ultrasonic Surface Rolling Process on the Fretting Fatigue Behavior of Ti-6Al-4V Alloy”, *Materials (Basel)* 10, no. 7 (2017): 833.
  38. Dekhtyar I. Alexander, “Enhanced fatigue behavior of powder metallurgy Ti–6Al–4V alloy by applying ultrasonic impact treatment”, *Materials Science and Engineering: A* 641 (2015): 348–359.
  39. Vasylyev O. Mykhailo, “Nitridation of Ti6Al4V alloy under ultrasonic impact treatment in liquid nitrogen”, *Acta Materialia* 60, no. 17 (2012): 6223–6233.
  40. Amanov Auezhan, “Fretting wear and friction reduction of CP titanium and Ti–6Al–4V alloy by ultrasonic nanocrystalline surface modification”, *Surface and Coatings Technology* 207 (2012): 135–142.
  41. Jelliti S., “Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behavior of Ti–6Al–4V titanium alloy, Surface and Coatings Technology”, *Surface and Coatings Technology* 224 (2013): 82–87.

42. Wang Zhen, “Modified wear behavior of selective laser melted Ti6Al4V alloy by direct current assisted ultrasonic surface rolling process”, *Surface and Coatings Technology* 381 (2020): 125122.
43. Liu Jun, “Surface nanocrystallization by ultrasonic nano-crystal surface modification and its effect on gas nitriding of Ti6Al4V alloy”, *Materials Science and Engineering: A* 736 (2018): 335–343.
44. Amanov Auezhan, “Local heat treatment with and without ultrasonic nanocrystal surface modification of Ti-6Al-4V alloy: Mechanical and tribological properties”, *Surface and Coatings Technology Part A* 326 (2017): 343–354.
45. Zhang Hao, “The effects of ultrasonic nanocrystal surface modification on the fatigue performance of 3D-printed Ti64”, *International Journal of Fatigue* 103 (2017): 136–146.
46. Walker Peter, “Effects of Ultrasonic Impact Treatment on the Stress-Controlled Fatigue Performance of Additively Manufactured DMLS Ti-6Al-4V Alloy”, *Applied Sciences* 9, no. 22 (2019): 4787.
47. Мубоякоджан А. Сергей, Лесников П. Владимир, Кузнецов П. Валерий, *Комплексные защитные покрытия турбинных лопаток авиационных ГТД* (Екатеринбург: Квист, 2008), 208.
48. Мовчан А. Борис, Мелашенко С. Игорь и Патон Е. Борис, *Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме* (Київ: Наукова Думка, 1983), 232.
49. Іващенко В. Євген, “Вплив хромового аноду на формування поверхневих шарів сплавів Fe-Cr при електроіскровому легуванні”, *Вісник українського матеріалознавчого товариства* 3 (2010): 16–22.
50. Іващенко В. Євген, “Формування зносостійких зміцнених покриттів на поверхні сталі Ст. 3 послідовним електроіскровим легуванням хромом та міддю в інертному середовищі та на повітрі”, *Проблеми тертя та зношування* 2 (2018): 72–77.
51. Smrcok L., “New Rietveld refinement of kappa-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)”, *Zeitschrift fuer Kristallographie* 216 (2001): 409–412.

52. Wei P., “Mechanism of titanium deposition on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic surface by molten salt reaction”, *Materials letters* 31 (1997): 317–320.
53. Chabri Sumit, “Development and Characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dispersed Al/Mg/Cu/Ti Matrix Composite”, *Journal of Materials Science & Technology* 231 (2013): 1–6.
54. Zhu Jian Feng, “Reaction Synthesis of TiAl- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Composites from Ti-Al- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ”, *Advanced Materials Research* 211–212 (2011): 209–212.
55. Gomes J. F., “Emission of nanoparticles during friction stir welding (FSW) of aluminium alloys”, *Journal of toxicology and environmental health. Part A* 77, no. 14–16 (2014): 924–930.
56. Shafiei-Zarghani Aziz, “Microstructures and mechanical properties of Al/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  surface nano-composite layer produced by friction stir processing”, *Journal of Materials Science and Engineering: A* 500 (2009): 84–91.
57. Zahmatkesh B. Bahareh, “A novel approach for development of surface nanocomposite by friction stir processing”, *Materials Science and Engineering: A* 527, no. 24–25 (2010): 6734–6740.
58. Андриевский А. Ростислав, “Нитрид кремния – синтез и свойства”, *Успехи химии* 64, no. 4 (1995): 311–329.
59. Zhao Yixuan, “Microstructural evolution of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  joints brazed with nano- $\text{Si}_3\text{N}_4$  reinforced AgCuTi composite filler”, *Vacuum* 142 (2017): 58–65.
60. Wang R., “Silicon nitride coating on titanium to enable titanium–ceramic bonding”, *Journal of Biomedical Materials Research* 46 (1999): 262–270.
61. Mordyuk M. Bohdan, “Wear and friction behaviours of aluminium matrix composite layers mechanically reinforced with quasicrystalline or crystalline SiC particles”, *Journal of Manufacturing Technology Research* 9, no. 3–4 (2017): 121–140.
62. Васильєв О. Михайло, “Синтез деформаційних нанокмпозитів на поверхні алюмінійового сплаву Д16 за допомогою ультразвукового ударного оброблення”, *Металофізика та новітні технології* 38, no. 4 (2016): 545–563.

63. Mishra S. Rajiv, “Friction stir processing: a novel technique for fabrication of surface composite”, *Materials Science and Engineering: A* 341, no. 1–2 (2003): 307–310.
64. Romankov S., “Investigation of structural formation of Al–SiC surface composite under ball collisions”, *Materials Science and Engineering: A* 528, no. 9 (2011): 3455–3462.
65. Sabbaghian Mahdi, “Effect of friction stir processing on the microstructure and mechanical properties of Cu–TiC composite”, *Ceramics International Part B* 40, no. 8 (2014): 12969–12976.
66. Dinaharan Issac, “Effect of ceramic particulate type on microstructure and properties of copper matrix composites synthesized by friction stir processing”, *Journal of Materials Research and Technology* 5, no. 4 (2016): 302–316.
67. Gülsoy H. Özkan, "Sintering and Mechanical Properties of Titanium Composites Reinforced Nano Sized  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Particles," *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing* 4, no. 2 (2016): 111–114.
68. Тихонов Леонид и др., *Механические свойства металлов и сплавов* (Київ: Наукова Думка, 1986), 568.
69. Гогоци Георгий, “Изучение трещиностойкости керамики на образцах с V-образным надрезом”, *Проблемы прочности* 1 (2000): 120–127.
70. Болдин С. Максим, “Композиционные керамики на основе оксида алюминия полученные методом электроимпульсного плазменного спекания для трибологических применений”, *Физика твердого тела* 6 (2012): 32–37.
71. Орданьян С. Сукяс, “Эвтектики в системах с участием тугоплавких соединений и их модели – спеченные композиции”, *Новые огнеупоры* 7 (2005): 42–48.
72. Волков Анатолий и Жарский Иван, *Большой химический справочник* (Минск: Современная школа, 2005), 608.
73. Чиркин С. Виктор, *Теплофизические свойства материалов ядерной техники* (Москва: Атомиздат, 1967), 474.



74. Morduyk M. Bohdan, "Structure, microhardness and damping characteristics of Al matrix composite reinforced with AlCuFe or Ti using ultrasonic impact peening", *Surface and Coatings Technology* 204, no. 9–10 (2010): 1590–1598.
75. Morduyk M. Bohdan, "Enhanced fatigue durability of Al–6Mg alloy by applying ultrasonic impact peening: Effects of surface hardening and reinforcement with AlCuFe quasicrystalline particles", *Materials Science and Engineering: A* 563 (2013): 138–146.
76. Morduyk M. Bohdan, "Wear assessment of composite surface layers in Al–6Mg alloy reinforced with AlCuFe quasicrystalline particles: Effects of particle size, microstructure and hardness", *Wear* 319, no. 1–2 (2014): 84–95.
77. Прокопенко Георгій, Ультразвуковий інструмент для деформаційного зміцнення і релаксаційної обробки металів, Патент № UA 68264, подано Грудень, 2002, та опубліковано Липень 15, 2004.
78. Прокопенко И. Георгий, "Исследование физико-механических характеристик Al после насыщения Ti с помощью УЗУО", *Металлофізика та новітні технології* 28, no. 2 (2006): 151–162.
79. Прокопенко І. Георгій, "Зміна мікротвердості алюмінієвого сплаву Д16 після ультразвукової ударної обробки", *Наукові вісті НТУУ "КПІ"* 3 (2009): 42–46.
80. Бурмак П. Андрій, "Циклічний характер змін мікротвердості алюмінієвого сплаву Д16 під дією інтенсивних режимів ультразвукової ударної обробки", *Наукові вісті НТУУ "КПІ"* 1 (2013): 57–62.
81. Прокопенко И. Георгий, "Структурное состояние алюминия после ультразвуковой ударной обработки с порошком титана", *Металлофізика та новітні технології* 30, no. 8 (2008): 1079–1089.
82. Завойко С. Олександр, *Теоретичні основи електро-технології зміцнення металів* (Чернівці: Рута, 2003), 24.
83. Хольм Р., *Электрические контакты* (Київ: Наукова думка, 1977), 464.
84. Іващенко В. Євген, "Створення функціональних покриттів на поверхні маловуглецевої сталі багатостадійним електроіскровим легуванням хромом

- та графітом у насичувальних середовищах", *Проблеми тертя та зношування* 72, no. 2 (2016): 62–65.
85. Олег Сизоненко, “Влияние высоковольтного электрического разряда на поверхностные явления в дисперсных системах” (Международная конференция. Современное материаловедение: достижения и проблемы, Київ, Сентября 26–30, 2005).
  86. Институт прикладной физики, *Источники питания для электроискрового легирования* (Кишинев: Штиинца, 1978), 64.
  87. Олександр Завойко, “Закономерности формирования упрочненного слоя в углеродистых сталях металлокерамическими сплавами в процессе электроискрового легирования” (Международная конференция. Современное материаловедение: достижения и проблемы, Київ, Сентября 26–30, 2005).
  88. Олександр Завойко, “Электродинамические факторы в мостиковом переносе при электроискровом легировании” (Международная конференция. Современное материаловедение: достижения и проблемы, Київ, Сентября 26–30, 2005).
  89. Ульрих Цвикер, *Титан и его сплавы*, пер. за ред. Ольги Елютиной (Москва: Металлургия, 1979), 511.
  90. А. Ильин, И. Колачев и И. Полькин, *Титановые сплавы: состав, структура, свойства: справочник* (Москва: ВИС-МАТИ, 2009), 519.
  91. Б. Чечулин, *Титановые сплавы в машиностроении* (Ленинград: Машиностроение, 1977), 248.
  92. ДСТУ ГОСТ 15527:2005 Сплавы медно-цинковые (латуни) обрабатываемые давлением, Приказ № 202 (2005).
  93. В. Червякова и А. Пресняков, *Сложные латуни и бронзы. Свойства, строение и вопросы технологии* (Алма-Ата: Наука, 1974), 262.
  94. Prakash K. Soorya, “Parametric optimization of dry sliding wear loss of copper–MWCNT composites”, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 27, no. 3 (2017): 627–637.

95. ДСТУ ISO 209-1:2002 Алюміній та алюмінієві сплави здеформовні. Хімічний склад та види продукції, Наказ № 357 (2002).
96. В. Мазанко и др., *Искровой разряд и диффузионные процессы в металлах* (Київ: Наукова думка, 2014), 190.
97. Чигринова Н., “Микроплазмоискровое легирование с ультразвуковой модификацией поверхности”, *Электронная обработка материалов* 2 (2010): 27.
98. Mordyuk M. Bohdan, “Effect of structure evolution induced by ultrasonic peening on the corrosion behavior of AISI-321 stainless steel”, *Materials Science and Engineering: A* 458, no. 1–2 (2007): 253–261.
99. Mordyuk M. Bohdan, “Ultrasonic impact peening for the surface properties management”, *Journal of Sound and Vibration* 308, no. 3–5 (2007): 855–866.
100. Mordyuk M. Bohdan, “Surface Modification of Al–6Mg Alloy by Electric Discharge Alloying with Copper and Ultrasonic Impact Treatment for Enhanced Corrosion Resistance”, *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii* 42, no. 7 (2020): 997–1013.
101. Гаршин П. Анатолий, “Керамический композиционный материал на основе карбида кремния и корунда с корундовой матрицей”, *Научные исследования и разработки. Новые огнеупоры* 1, no. 31 (2014): 31–34.
102. А. Белоцкий, А. Богданова, В. Тиняев, *Методические указания к лабораторным работам по курсу «Физические методы исследования металлов». Часть IV* (Київ: КПП, 1984), 60.
103. Валерія В. Холявко, Ігор А. Владимирський, Олена О. Жабинська, *Фізичні властивості та методи дослідження матеріалів. Навчальний посібник для студентів галузі знань 13 – Механічна інженерія спеціальності 132 – Матеріалознавство денної та заочної форм навчання* (Київ: Центр учбової літератури, 2016), 156.
104. Zakiev Islam, “Micro Gamma The device for the estimation of physico-mechanical properties of materials”, *Journal of the association for laboratory automation* 7, no. 5 (2002): 44–45.

105. Storchak Michael, “Mechanical properties of subsurface layers in the machining of the titanium alloy Ti10V2Fe3Al”, *Journal of mechanical science and technology* 32 (2018): 315–322.
106. Игнатович С., “Универсальный микро/наноиндентометр «Микрон-гамма»”, *Заводская лаборатория* 77, no. 1 (2011): 61–67.
107. Oliver Warren, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation measurements”, *Journal of Materials Research* 7, no. 6 (1992): 1564–1583.
108. ISO/FDIS 14577-1: 2002; Metallic materials – Instrumented indentation test for hardness and materials parameters, SO Central Secretariat (2002).
109. Василий И. Мощенок, Наталья А. Лалазарова, В. П. Тарабанова, *Методы определения твердости материалов* (Харків: ХНАДУ, 2014), 308.
110. Мильман В. Юлий, “Характеристика пластичности, определяемая методом индентирования”, *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение* 98, no. 4 (2011): 182–187.
111. Firstov O. Serhii, “Size effect in the micro- and nanoindentation and its compensation with regard for the specific features of initial contact”, *Strength of Materials* 41, no. 2 (2009): 147–155.
112. Mechnik V., “Formation of Fe–Cu–Ni–Sn–VN nanocrystalline matrix by vacuum hot pressing for diamond-containing composite. Mechanical and tribological properties”, *Journal of Superhard Materials* 41, no. 6 (2019): 388–401.
113. И. Пашкеев и др., *Растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ* (Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2015), 47.
114. Дж. Гоулдстейн и Х. Яковица, *Практическая растровая электронная микроскопия* (Москва: Мир, 1978), 656.
115. Л. Энгель и Г. Клингеле, *Растровая электронная микроскопия. Разрушение. Справочник* (Москва: Металлургия, 1986), 232.

116. Іван Ю. Проценко, *Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів* (Суми: Видавництво СумДУ, 2007), 264.
117. Игнатович С., “Исследование процесса усталости в сплаве Д-16АТ при помощи нанопрофилометра”, *Вестник двигателестроения* 3 (2008): 99–101.
118. Білокінь С., “Визначення фізико-механічних характеристик поверхонь виробів наноелектроніки методом склерометрії”, *Вісник Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут"* 46, (2013): 112–117.
119. Vasylyev O. Mykhailo, “Characterization of ZrN coating low-temperature deposited on the preliminary Ar<sup>+</sup> ions treated 2024 Al-alloy”, *Surface and Coatings Technology* 361 (2019): 413–424.
120. Игнатович С., “Контроль качества поверхности деталей с использованием бесконтактного профилометра”, *Авиационно-космическая техника и технология* 34, no. 8 (2006): 20–22.
121. С. Игнатович, “Диагностика усталостной поврежденности методом бесконтактной регистрации поверхностного рельефа объектов в нанометрическом диапазоне” (Международная конференция. Современные методы и средства неразрушительного контроля и технической диагностики, Ялта, 2005).
122. С. Горелик, Ю. Скаков и Л. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учеб. пособие для вузов* (Москва: МИСИС, 1994), 328.
123. А. Клопотов и др., *Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении* (Томск: ТГАСУ, 2012), 276.
124. Н. Белов, *Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов* (Москва: МИСИС, 2010), 511.
125. Mordyuk M. Bohdan, “Structure and wear of Al surface layers inforced with AlCuFe particles using ultrasonic impact peening: effect different particles sizes”, *Surface and Coatings Technology* 205 (2011): 5278–5284.

126. Milman V. Yuly, “Tribological properties of the surface of railway tracks, studied by indentation technique”, *Wear* 258 (2005): 77–82.
127. Соколов Г., “Диагностика износостойкости направленного металла методом склерометрии”, *Сварка и диагностика* 2 (2012): 34–39.
128. Vasylyev O. Mykhailo, “Ultrasonically nanostructured electric-spark deposited Ti surface layer on Ti6Al4V alloy: Enhanced hardness and corrosion resistance”, *International Journal of Surface Science and Engineering* 14, no. 1 (2020): 1–15.
129. Mordyuk M. Bohdan, “Effects of ultrasonic impact treatment combined with the electric discharge surface alloying by molybdenum on the surface related properties of low-carbon steel G21Mn5”, *Surface and Coatings Technology* 309 (2017): 969–979.
130. Bergant Zoran, “Effect of high-temperature furnace treatment on the microstructure and corrosion behavior of NiCrBSi flame-sprayed coatings”, *Corrosion Science* 88 (2014): 372–386.
131. Du Hailiang, “Air oxidation behaviour of Ti-6Al-4V alloy between 650 and 850°”, *Corrosion Science* 36, no. 4 (1994): 631–642.
132. Poquillon Dominique, “Oxidation and oxygen diffusion in Ti–6Al–4V alloy: improving measurements during SIMS analysis by rotating the sample”, *Oxidation of Metals* 79 (2013): 249–259.
133. Frangini Stefano, “Various aspects of the air oxidation behaviour of a Ti6Al4V alloy at temperatures in the range 600-700°C”, *Journal of Materials Science* 29 (1994): 714–720.
134. Peters M., “Titanium alloys for aerospace applications”, *Advanced Engineering Materials* 5 (2003) 419–427.
135. Lütjering Gerd, “Microstructure and mechanical properties of titanium alloys”, *Microstructure and properties of materials* 2 (2000): 1–77.
136. Rack Henry, “Titanium alloys for biomedical applications”, *Materials Science and Engineering: C* 26, no. 8 (2006): 1269–1277.
137. Niinomi Mitsuo, “Biologically and mechanically biocompatible titanium alloys”, *Materials Transactions* 49, no. 10 (2008): 2170–2178.

138. Liu Xuanyong, “Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications”, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 47, no. 3–4 (2004): 49–121.
139. Zeng Shangwu, “Cyclic oxidation behavior of the Ti–6Al–4V alloy”, *Oxidation of Metals* 81 (2014): 467–476.
140. Guleryuz Hasan, “Oxidation of Ti–6Al–4V alloy”, *Journal of Alloys and Compounds* 472, no. 1–2 (2009): 241–246.
141. Wang Song, “Influence of thermal oxidation temperature on the microstructural and tribological behavior of Ti6Al4V alloy”, *Surface and Coatings Technology* 240 (2014): 470–477.
142. Dai Jingjie, “High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: a review”, *Journal of Alloys and Compounds* 685 (2016): 784–798.
143. Petrov N. Yuriy, “Influence of microstructural modifications induced by ultrasonic impact treatment on hardening and corrosion behavior of wrought Co–Cr–Mo biomedical alloy”, *Materials Science and Engineering: C* 58 (2016): 1024–1035.
144. Manivasagam Geetha, “Corrosion and microstructural aspects of titanium and its alloys as orthopaedic devices”, *Corrosion Reviews* 21 (2003): 125–159.
145. Qin Peng, “Resemblance in corrosion behavior of selective laser melted and traditional monolithic  $\beta$  Ti–24Nb–4Zr–8Sn Alloy”, *ACS Biomaterials Science & Engineering* 5, no. 2 (2019): 1141–1149.
146. Cvijović-Alagić Ivana, “Wear and corrosion behaviour of Ti–13Nb–13Zr and Ti–6Al–4V alloys in simulated physiological solution”, *Corrosion Science* 53, no. 2 (2011): 796–808.
147. Dong Hanshan, “Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment”, *Wear* 238, no. 2 (2000): 131–137.

148. Li Gang, “Effect of ultrasonic surface rolling at low temperatures on surface layer microstructure and properties of HIP Ti-6Al-4V alloy”, *Surface and Coatings Technology* 316 (2017): 75–84.
149. Huskins Emily, “Strengthening mechanisms in an Al–Mg alloy”, *Materials Science and Engineering: A* 527, no. 6 (2010): 1292–1298.
150. Zhang Z., “Consideration of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites: A model for predicting their yield strength”, *Scripta Materialia* 54, no. 7 (2006): 1321–1326.
151. Sahu Puspendu, “Lattice imperfections in intermetallic Ti–Al alloys: an X-ray diffraction study of the microstructure by the Rietveld method”, *Intermetallics* 14, no. 2 (2006): 180–188.
152. Birbilis N., “Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys: An Experimental Survey and Discussion”, *Journal of The Electrochemical Society* 152, no. 4 (2005): 140.
153. Lavrenko A. Vladimir, “Corrosion of Titanium-Aluminum Intermetallides. Part 2. Electrolytic Oxidation of  $\gamma$ -TiAl, TiAl<sub>3</sub>, and  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al in Sea Water”, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 42 (2003): 291–296.
154. Seikh Asiful, “Corrosion Behavior in 3.5% NaCl Solutions of  $\gamma$ -TiAl Processed by Electron Beam Melting Process”, *Metals* 5, no. 4 (2015): 2289–2302.
155. Valyvyev O. Mykhailo, “Ultrasonic impact treatment induced oxidation of Ti6Al4V alloy”, *Acta Materialia* 103 (2016): 761–774.
156. Khripta N., “Surface Layers of Zr-18%Nb Alloy Modified by Ultrasonic Impact Treatment: Microstructure, Hardness and Corrosion”, *Journal of Materials Engineering and Performance* 26 (2017): 5446–5455.