

## ВВЕДЕНИЕ

---

---

В настоящее время титановые сплавы являются незаменимыми материалами в авиационном, судостроительном, ракетно-космическом машиностроении и во многих других отраслях благодаря важным эксплуатационным характеристикам, таким как высокая удельная прочность при комнатной и повышенной температурах, стойкость к агрессивным средам, немагнитность в сочетании с низкой плотностью.

Существенным недостатком титановых сплавов является также высокая склонность к схватыванию при трении и, как следствие, исключительно низкие антифрикционные свойства. Это обстоятельство обуславливает высокий износ изделий из титана и резко ограничивает применение титановых сплавов в узлах трения машиностроительных конструкций. Поэтому проблема создания титанового сплава с высокой износостойкостью и сохранением уникальных природных свойств титана является актуальной задачей материаловедения.

На сегодняшний день существуют различные способы поверхностной обработки титановых сплавов, направленные на повышение их антифрикционных свойств. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки, однако, по разным причинам они широко не применяются для надежной защиты титановых сплавов от фрикционных или других механических воздействий в агрессивных средах или при повышенных температурах.

В данной работе рассмотрен один из простых и эффективных методов повышения антифрикционных свойств титановых сплавов путем плазменной обработки поверхности в контролируемых по составу средах – водных электролитах – с использованием углеродсодержащих электродов.

# Глава 1. ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ. ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ АНТИФРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ

---

---

## 1.1. Области применения титана и его сплавов

*Авиастроение.* Титановые сплавы как конструкционный материал впервые начали использовать в авиационном двигателестроении [1, 2]. Основные качества титановых сплавов, обусловившие их широкое использование, – высокие показатели прочности и жаропрочности, малый удельный вес.

Замена стальных деталей компрессора деталями из титановых сплавов обеспечивает снижение в них напряжения от центробежных сил, увеличивая таким образом надежность работы двигателя. Применение титановых сплавов вместо стали уменьшает массу двигателей на 35–40%. Из титана и его сплавов, преимущественно жаропрочных, изготавливают широкую номенклатуру деталей – диски, лопатки турбин, направляющие аппараты, обтекатели, трубопроводы, крепеж и т.д. [3].

Некоторые области применения требуют наличия таких свойств, которыми обладает только чистый титан. Так, например, титан применяется с целью предотвращения растрескивания деталей в некоторых типах самолетов. Растрескивание в титане происходит с гораздо меньшей скоростью, нежели в других металлах, поэтому он, как более надежный, применяется в местах, особо подверженных трещинообразованию [4].

*Судостроение.* В начале 1960-х гг. была построена первая цельнотитановая подводная лодка, что положило начало широкому применению этого металла в судостроении [1].

На сегодняшний день производство буквально всех важнейших элементов как гражданских, так и военных судов немыслимо без титановых сплавов. Из них изготавливают различные виды палубной арматуры, трубопровод, приборы, антенны и другие детали, постоянно погруженные в морскую воду. Кроме того, благодаря парамагнитным свойствам титана и его сплавов их использование для создания разнообразных навигационных приборов позволяет

устранять девиацию (влияние металлических частей корабля на навигационные приборы) [5].

В судостроении целесообразность применения титана и его сплавов основывается на высокой коррозионной стойкости и коррозионно-механической прочности. Эти и другие ценные характеристики (хладностойкость, динамическая прочность, стойкость к кавитации) в совокупности обусловили исключительную надежность титановых сплавов в элементах конструкций морских судов и, как следствие, широкое использование титана в этой области [1, 4].

**Ракетно-космическая отрасль.** Высокая коррозионная стойкость, легкость и жаропрочность титановых сплавов позволяют изготавливать из них многие детали для космических кораблей и аппаратов. В частности, титановый сплав был успешно применен для изготовления передней части корпуса ракеты «Авангард», температура которой в результате трения о воздух превышает 800 °С.

О незаменимости титана в космосе говорит и тот факт, что в глубоком вакууме даже при обычных температурах применение многих металлов и сплавов невозможно из-за их неустойчивости. Как известно, широко применяемые в авиации магниевые сплавы в вакууме начинают кипеть и испаряться, многие другие металлы испаряются в меньшей степени. Самыми устойчивыми материалами в условиях вакуума оказались сталь, вольфрам, платина и титан [5]. По понятным причинам выбор пал на титан.

Титан используют для изготовления баллонов, в которых длительное время под давлением могут находиться различные газы. Например, в американских ракетах типа «Атлас» сферические резервуары для хранения сжатых газов сделаны из титана. Из титановых сплавов изготавливают и баки для окислителя ракетного топлива – жидкого кислорода.

Космические корабли «Аполлон» содержали более 60 тонн деталей и агрегатов из титановых сплавов. Титановые сплавы были успешно использованы как конструкционный материал для корпусов двигателей многих космических кораблей [6].

**Другие отрасли.** На основе опыта, накопленного в вышеперечисленных отраслях, стало возможным обоснованное применение титана во многих других отраслях промышленности. Крупнейшими потребителями титана в гражданских отраслях являются химическая, атомная, нефтедобывающая и нефтеперерабатывающая промышленности [1].

Биологическая безвредность титана делает его превосходным материалом для изготовления оборудования пищевой промышленности и для протезирования в медицине. Последние годы неуклонно растет его использование в строительстве, а также для спортивного и бытового инвентаря [4, 7].

Все это говорит о несомненной перспективности применения титановых сплавов и в ряде случаев необходимости замены стальных и чугунных изделий сплавами на основе титана.

Основные недостатки титановых сплавов так или иначе связаны с высокой активностью титана. Так, значительно более высокая стоимость титановых сплавов по сравнению со сплавами на основе железа обусловлена трудностью получения чистого металла, для чего необходимо использовать многоступенчатые энергоемкие операции с использованием высоких температур и глубокого вакуума [4, 7, 8].

По причине высокого сродства титана к кислороду и азоту сварку титановых сплавов необходимо проводить с использованием инертных газов, что также влияет на стоимость производства деталей из титана.

Еще одним существенным недостатком титановых сплавов, связанным с его высокой активностью, является его склонность к изнашиванию при фрикционных нагрузках.

## **1.2. Антифрикционные свойства титана и его сплавов**

Одной из особенностей поверхностных свойств титановых сплавов, заметно отличающей их от сплавов на основе многих металлов, является высокая реакционная способность поверхности, обуславливающая, с одной стороны, низкую нагрузку контактного схватывания при трении, высокие значения коэффициента трения и скорости износа [9–14], с другой – высокое сродство к кислороду и, как следствие, наличие тонкой оксидной пленки, которая препятствует адгезии поверхностью обычных смазочных материалов [14–16]. Эти природные особенности титана приводят к исключительно низким антифрикционным свойствам сплавов на его основе и делают невозможным их применение в узлах трения машиностроительных конструкций без специальной обработки поверхности.

Высокий износ титана и его сплавов обусловлен активным переносом металлических частиц с одной поверхности на другую. При работе с другими металлами титан и его сплавы либо переносятся (налипают) на поверхность более твердого металла, после чего трение протекает как в паре титан-титан, либо на поверхность титана происходит перенос более мягкого металла и трение протекает как в одноименной паре из мягкого металла. В таких парах наблюдается и взаимный перенос. При трении титана в паре с неметаллами (пластмассами, углеграфитами) частицы износа титана внедряются в поверхность детали из неметалла, после чего титан начинает интенсивно изнашиваться [14, 17].

При трении в поверхностных слоях трущихся деталей происходит развитие пластических деформаций, на интенсивность которых значительное влияние оказывает теплота трения. Одновременно с этим существенно возрастает роль диффузионных и окислительных процессов. Для титана влияние диффузии газов из окружающей среды на характер трения и износа оказывается более существенным, чем у обычно применяемых в технике металлов [17]. Это объясняется более высоким сродством к газам по сравнению с многими металлами.

Образование окисной пленки и адсорбция поверхностью газов из окружающей среды происходит из-за высокой поверхностной активности титана. В результате поверхность теряет способность адсорбировать обычно применяемые в машиностроении смазочные материалы, поэтому применение последних становится малоэффективным. Это обстоятельство является причиной высокого коэффициента трения (около 0,5) при скольжении титана или титановых сплавов друг по другу [14, 15, 17]. Кроме того, при трении большое значение приобретает относительно невысокая теплопроводность титановых сплавов, из-за чего на поверхности трения повышается температура, что приводит к ускорению наводораживания, и как следствие, к увеличению износа [8]. При трении титана в минеральных маслах интенсивность его износа не только не снижается по сравнению с трением на воздухе, но и увеличивается за счет диффузионного насыщения водородом [18].

Известное положение о том, что металлы с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллической решеткой имеют более высокие антифрикционные свойства, чем металлы с гране- и объемноцентрированными (ГЦК и ОЦК) решетками подтверждалось не-

однократно. В работах [19–22] на различных металлах, включая титан, показано, что в процессе трения металлов с гексагональной решеткой при нагреве трущихся поверхностей до температур фазового перехода наблюдается скачкообразный рост коэффициента трения и скорости износа, что объясняется формированием в зоне трения фазы металла с кубической решеткой.

При исследовании влияния физических свойств кристалла на его трибологические свойства [23, 24] установлено, что ориентация монокристалла относительно плоскости трения существенно влияет на его коэффициент трения и износ. D.H. Buckley предположил, что фундаментальным параметром кристалла, оказывающим существенное влияние на его коэффициент трения, является атомная плотность [25]. Так как этот параметр не является постоянным в различных кристаллографических плоскостях одного монокристалла, то на трибологические свойства поликристаллических материалов будут оказывать влияние такие факторы, как ориентация кристаллических зерен относительно плоскости трения и их размер. В гексагональной решетке данный параметр – атомная плотность – выше, чем в кубической, поэтому самый низкий коэффициент трения наблюдается у металлов с ГПУ-решеткой.

Таким образом, титан должен иметь лучшие антифрикционные свойства, чем, например, железо. Данный вывод справедлив только для сухого трения, когда полностью исключен эффект смазки. Действительно, при трении в вакууме и аргоне титан имеет более низкий коэффициент трения, чем медь, алюминий, железо. Однако в реальных средах титан и его сплавы сильно уступают медным и железным сплавам [8].

Одной из первых научных работ в области исследования антифрикционных свойств титана и его сплавов следует считать работу [26], опубликованную в журнале *Nature* в 1947 г. Ее авторы W.A. Wooster и G.L. Macdonald обнаружили, что чистый титан имеет свойство налипать при трении на более твердые металлы и минералы.

Другие работы в этой области, финансируемые NASA, появились в американских изданиях в первой половине 1950-х годов. Круг поиска исследователей был весьма обширным: проводили трибологические испытания различных титановых сплавов как в паре друг с другом, так и с другими металлами и сплавами, используя их различные комбинации, при широком диапазоне значений нагрузки и скорости скольжения как на сухом воздухе, так и с раз-

личным уровнем влажности, в широком диапазоне температур нагрева – от комнатной до 1000°C, при нормальном атмосферном давлении и в вакууме [27–30]. При этом использовали большое разнообразие измерительных приборов и установок, разработанных специально для каждого вида работ. Вскоре подобные работы стали проводить в СССР, хотя многие из них были закрытыми и не имели публикаций в научной печати. Позже география научных лабораторий, «втянутых» в проблему трибологии титана и его сплавов, значительно расширилась. Сегодня периодически в печати появляются результаты исследований в научных организациях США, Китая, Японии, Индии, стран Евросоюза и СНГ.

В многочисленных исследованиях, посвященных вопросу снижения коэффициента трения и повышения антифрикционных свойств титана и его сплавов, можно выделить как минимум три различных подхода: а) поиск эффективных смазочных материалов для титановых сплавов; б) изменение состава сплава путем легирования титана или получения композитных материалов на основе титана порошковыми методами и направления, которому посвящено наибольшее количество работ; в) обработка поверхности титановых сплавов.

Эффективными смазочными материалами для титана являются материалы на основе галоидных соединений или их пары [31–34], значительно снижающие коэффициент трения титана (до 0,1 в паре титан–титан). При разложении данных материалов в процессе трения на титане формируется защитная пленка на основе галогена ( $Cl_2$  или  $I_2$  в зависимости от используемого аниона), устойчивая до 400°C [31, 35]. Однако использование такого подхода на практике весьма затруднительно, так как помимо корродирующего действия, которое данные материалы оказывают на сталь, бронзу и алюминий, они растворимы в воде [8].

При использовании твердых смазочных материалов, таких как дисульфид молибдена  $MoS_2$  или графит, достигается непродолжительное снижение коэффициента трения до 0,15 с последующим увеличением до значений 0,3–0,4, связанным с уносом смазывающих частиц из зоны трения [15, 36]. При использовании покрытий на титане на основе частиц  $MoS_2$ , полученными методами ПЭО и лазерной обработкой поверхности [37, 38], коэффициент трения в паре со сталью не превышает значения 0,28 около 3 часов при на-

грузке 5 Н, но спустя 5 часов испытаний он увеличивается до значений 0,39, что также связано с нарушением целостности покрытия в процессе трения.

В работе [39] сообщается о получении покрытий на основе углеродных нанотрубок на чистом титане, способствующих снижению коэффициента трения в паре со сталью до 0,19. Покрытия получены пропиткой в спиртовом растворе, содержащем нанотрубки, и дальнейшим отжигом при температуре 850°C. Однако весьма ограниченный диапазон приведенных параметров испытаний – скорость скольжения 30 мм/с в течение 1 часа – не позволяет сделать вывод о применимости данных покрытий для надежной защиты титановых сплавов от фрикционных нагрузок.

При попытках изменения состава титановых сплавов путем легирования различными металлами [40–41] наблюдается незначительное снижение износа и коэффициента трения, недостаточное для длительной работы сплава в условиях трения.

С использованием методов порошковой металлургии были получены титановые псевдосплавы, обладающие высокими антифрикционными свойствами [42–44]. Описаны различные подходы к получению подобных материалов: прессование и спекание титанового порошка с порошками тугоплавких соединений ( $VC$ ,  $Mo_2C$ ,  $Mo_2B_5$ ) с получением износостойких композиций, а также получение пористого каркаса на основе чистого титана или титана с частицами  $TiC$ ,  $TiB_2$  с последующей его пропиткой легкоплавкими металлами в качестве твердой смазки. При правильном подборе соотношения компонентов и грануляционного состава порошков можно получить сплав с высокими антифрикционными свойствами. Однако применение таких материалов в «привычных» для титана условиях невозможно вследствие низкой коррозионной стойкости даже в слабоагрессивных средах. Поэтому эти сплавы не могут считаться надежными конструкционными сплавами при жестких условиях нагружения в агрессивных средах [1].

На сегодняшний день одним из наиболее эффективных подходов к снижению коэффициента трения и повышению рабочих характеристик, в том числе и антифрикционных свойств титана и его сплавов, является поверхностная обработка.



## 1.3. Методы обработки поверхности титановых сплавов

### 1.3.1. Диффузионные методы

**Оксидирование.** Среди методов поверхностного упрочнения титана и его сплавов наиболее простым и распространенным является оксидирование, т.е. процесс получения на поверхности защитной окисной пленки. Процесс оксидирования заключается в насыщении поверхности титана кислородом на воздухе при температурах от 700°C до температур, близких к температуре  $\alpha$ - $\beta$ -превращения, – 850°C. Выбор указанного интервала температур обоснован тем, что при окислении титана при температуре ниже 700°C толщина окисленного слоя очень незначительна и практически мало зависит от продолжительности процесса; повышение температуры выше 900°C сопровождается сильной порчей структуры и значительным падением механических свойств сердцевины [17, 45]. Это связано прежде всего с тем, что фазовый переход (температура  $\alpha$ - $\beta$ -превращения – 882°C) сопровождается изменением типа кристаллической решетки (из ГПУ в ГЦК), что способствует дальнейшему проникновению кислорода в решетку титана, его растворению, образованию окислов, что в свою очередь приводит к охрупчиванию металла. По данным авторов [1], применение температур свыше 800°C приводит к образованию рыхлых слоев окалина, плохо связанной с основным металлом.

В результате термического оксидирования достигается очень малая глубина диффузионных слоев, исчисляемая десятками микрон, причем диффузионные слои характеризуются резким падением твердости и антифрикционных свойств по глубине слоя, поэтому оксидирование – операция заключительная [46].

Попытки получения глубоких диффузионных слоев нецелесообразны ввиду сложности операции (высокие температуры (900–1000°C), продолжительности процесса и несущественного повышения антифрикционных свойств [1]. Кроме того, при таких режимах резко снижаются пластические свойства титана.

В целях повышения качества оксидных покрытий и упрощения длительного, энерго- и трудоемкого процесса термического оксидирования был разработан метод микродугового оксидирования

(МДО), который является относительно новым электрохимическим методом.

Метод МДО основан на электрохимическом оксидировании титана в растворах электролитов при высоких потенциалах (300–400 В), вызывающих протекание микроплазменных пробоев на аноде. При пробое создаются условия для инициирования и протекания различных термо- и электрохимических реакций, включая термическое разложение компонентов электролита. Поэтому в реакциях образования защитной пленки на анодно-поляризованной поверхности обрабатываемого изделия участвуют как химические элементы изделия из титанового сплава, так и компоненты электролита. Варьируя рН и состав электролита, потенциалы формирования анодной пленки, появляется возможность изменять в достаточно широких пределах состав, толщину и свойства получаемых защитных покрытий [47–52].

В ходе дальнейшего развития данного метода обработки ряд авторов стали употреблять другое его название, более распространенное в англоязычной литературе, – плазменное электролитическое оксидирование (Plasma electrolytic oxidation), однако на суть метода это никак не повлияло.

В результате обработки титановых сплавов в электролите, содержащем фосфат-ион ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), удается снизить коэффициент трения титановых сплавов до 0,16–0,28 [47, 53].

**Альфирование.** Известен способ альфирования [3], заключающийся в насыщении титанового сплава кислородом воздуха с образованием на поверхности износостойкого диффузионного слоя, представляющего собой твердый раствор кислорода в  $\alpha$ -титане. Деталь при этом помещают в сухой песок или графит, что затрудняет доступ воздуха и предотвращает образование рыхлой окалины. Альфирование проводят при температуре 700–850°C, время процесса 5–10 ч в песке, 2–8 ч в графите. Удаление с альфированной поверхности окисного слоя до толщины 40 мкм механической обработкой существенно уменьшает снижение усталостной прочности деталей.

**Азотирование.** Процесс поверхностного насыщения титана азотом также является хорошо изученным [1, 3, 28, 54]. Азотирование проводят в среде азота при нормальном или пониженном давлении, или в смеси азота с аргоном при температурах 850–950°C. Наличие в окружающей среде даже небольшого содержания кисло-

рода приводит к взаимодействию его с титаном, т.к. активность взаимодействия титана с кислородом значительно больше, чем с азотом. Иногда в качестве среды для азотирования используют аммиак.

Использование разреженного азота или смеси азота с аргоном наиболее целесообразно, т.к. при азотировании титана в обычном азоте или аммиаке на поверхности образуется тонкий слой нитрида титана, тормозящий диффузию азота в металл и обладающий значительной хрупкостью и плохой адгезией. Кроме того, при использовании аммиака наблюдается поглощение титаном водорода, что приводит к значительному уменьшению пластичности и прочности [1].

При температурах 950°C и выше в азотсодержащей среде титан охрупчивается, поэтому такую температуру можно считать предельно допустимой при азотировании. После азотирования рекомендуется применять отжиг при 800–900°C в вакууме или инертном газе [54].

На глубину диффузионного слоя влияет наличие в титане легирующих элементов. Это влияние объясняется резким различием растворимости и диффузионной подвижности азота в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах титана.

Испытания азотированного титана на истирание показали значительное повышение твердости, износостойкости, а также устранение схватывания в трущихся парах. Коэффициент трения азотированного слоя снижается до 0,2 [1].

***Насыщение титана углеродом (цементация).*** При попытках диффузионного насыщения титана углеродом использовались твердые, жидкие и газовые среды. В качестве твердых сред использовался древесный уголь и ламповая сажа, жидких – цианистую ванну, газовых – смеси аргона с 5% CO, а также смеси аргона с пропаном или с метаном. Температуры процесса в разных случаях составляли 850–1200°C. Продолжительность процесса – от 2 до 48 часов.

Использование в качестве сред углеводов приводило к большому насыщению титана водородом, что резко сказывалось на его пластичности. При проведении процесса в кислород- и азотсодержащих средах наблюдалось увеличение износостойкости и микротвердости поверхности. Однако однозначно связать это с науглероживанием нельзя, так как поверхностный слой насыщается не только углеродом, но и азотом, и кислородом. Кроме того, при использовании диффузионных методов образующийся на поверхно-

сти тонкий слой карбида титана во многих случаях имеет большую пористость и плохое сцепление с металлом [1, 54].

В работе [55] автором исследован процесс вакуумной карбидизации титана. Отмечается, что при использовании вакуума предотвращается насыщение поверхности газами и улучшается сцепление покрытия с основой.

Согласно [3, 56], в ранний период развития титановые сплавы всегда содержали примесь 0,5–0,7% С, так как плавку вели в графитовых тиглях, поэтому наличие карбидной фазы, выделяющейся в виде крупных скоплений сфероидальной формы, резко ухудшало механические и технологические свойства сплавов. Это обстоятельство побудило производителей отказаться от индукционной вакуумной плавки в графитовых тиглях и перейти на менее совершенный метод плавки в электрических дуговых вакуумных печах. Однако дальнейшие исследования показали [56], что карбидная фаза поддается модифицированию, приобретая форму тонких разветвленных дендритов, которые способствуют значительному упрочнению сплавов.

К общим недостаткам для всех диффузионных методов следует отнести длительность поддержания высоких температур (до 50 часов), что помимо больших энергетических затрат приводит к росту зерна и снижению механических свойств сердцевины детали [1, 3, 54].

Помимо названных методов для повышения механических, жаростойких и коррозионных свойств поверхности титана и его сплавов можно использовать другие диффузионные методы: цианирование, борирование, силицирование, алитирование, хромирование, манганирование, молибденирование и т.п., которые проводят путем нагрева детали в расплавах соответствующих солей или в порошках металлов [1, 54, 57–59]. Но широкое применение этих методов оказалось нецелесообразным. Основными причинами этого послужили сложность данных процессов, трудность достижения высокого качества слоя в сочетании, в ряде случаев, с неудовлетворительными результатами испытаний.

### 1.3.2. Химические и гальванические методы

**Никелирование.** Нанесение никеля на титановые сплавы можно производить как химическим, так и гальваническим способом. Электролитическое никелирование не всегда отвечает необходимым требованиям, поэтому для титановых сплавов большее распро-

странение получил химический способ нанесения никеля, который заключается в восстановлении ионов никеля на поверхности титановой детали в щелочном растворе хлористого никеля при температуре 82–87°С [3]. Химическое никелирование позволяет получать равномерное покрытие, более стойкое к агрессивным средам, чем электролитическое. Микротвердость электролитического покрытия – 1200 МПа, химического – 5000 МПа. После термической обработки (старение при 400°С) она может достигать 10 000–11 000 МПа [1].

**Хромирование.** Хромовые покрытия на титан и его сплавы наносятся электролитическим способом. При этом для более высокой адгезии смазочных материалов покрытие целенаправленно получают пористым. Это достигается повышением плотности тока. Благодаря пористости покрытия становится эффективным применение смазочных материалов, что позволяет снизить коэффициент трения до 0,02–0,08 для всех пар трения.

Из-за высокой активности титана процессы никелирования и хромирования сильно усложняются необходимостью тщательной подготовки поверхности, которая включает в себя пескоструйную обработку детали, обезжиривание в щелочных растворах и травление с последующей промывкой в холодной воде.

Недостатком никелевых и хромовых покрытий является склонность к отслаиванию при трении в морской воде [1].

**Химическое парофазное осаждение.** Метод получения покрытий путем химического осаждения из газовой фазы, известный в англоязычной литературе как Chemical vapor deposition (CVD), имеет несколько видов, отличающихся как по давлению, используемому в процессе (атмосферное, пониженное, вакуум), так и по физическим характеристикам пара (с участием аэрозоля или жидкости). Существуют также разновидности данного метода с использованием плазменного или лазерного разложения компонентов. Каждый вид имеет свои особенности, варианты исполнения и различные конструкции установок. В зависимости от вида покрытий используют смеси различных газов, пары органических и неорганических соединений. Изменяя условия осаждения можно получать покрытия различного состава, структуры и толщины [60–63].

Среди общих недостатков подобных методов, помимо необходимости постоянного поддержания определенных температур (до 1200°С) или давлений (до  $10^{-6}$  Па), следует отметить использование

взрывоопасных или вредных для здоровья людей газов и паров, а в ряде случаев образование отходов.

### 1.3.3. Плазменные методы

В настоящее время одним из перспективных направлений совершенствования свойств поверхности материалов является воздействие высокоэнергетических потоков плазмы на поверхность материала. Плазма электрического разряда является универсальным инструментом, используемым для химико-термической обработки поверхности изделий. Действие потоков энергии, помимо явлений закалочного характера, приводит к перемешиванию и диспергированию поверхностных слоев материала. Элементы материалов электродов, окружающей среды, а также другие элементы, дополнительно вводимые в плазму, могут образовывать слои и новые соединения, свойства которых могут существенно отличаться от свойств подложки [64].

При температурах, которые достигаются при плазменном воздействии на материал, происходит сильный сдвиг термодинамического равновесия, что влечет за собой протекание химических реакций, невозможных при обычных температурах. Кроме того, сверхвысокие скорости нагрева и охлаждения могут приводить к возникновению неравновесных фаз.

Различные плазменные методы успешно применяются для нанесения покрытий и модифицирования поверхности в целях защиты изделий от механического, термического и химического воздействия во многих отраслях.

*Лазерная наплавка (лазерное легирование).* Отличие двух подобных методов состоит в том, что под легированием следует понимать изменение химического состава поверхности, но с обязательным присутствием в модифицированном слое материала основы. Наплавка же подразумевает формирование покрытия (слоя) из наплавляемого материала [65].

Суть обоих методов заключается в расплавлении поверхностного слоя подложки с одновременной подачей присадочного материала в среде защитного газа (как правило, аргона или гелия). В результате формируется модифицированный поверхностный слой (композитное покрытие), содержащий компоненты наплавляемого материала, толщина которого регулируется путем изменения пара-

метров процесса обработки – мощностью лазерного луча, его фокусировкой и скоростью перемещения по обрабатываемой поверхности.

Известны способы предварительного нанесения присадочного материала на подложку в виде обмазок, паст, раскаткой фольг, осаждения из растворов или газовой фазы и т.п. Однако более производительным является процесс коаксиальной подачи наплавляемого порошка с обдувкой транспортирующим газом, формирующих струю наплавляемого материала, который переплавляется с материалом подложки под воздействием лазерного луча.

Лазерная обработка материалов обладает рядом преимуществ, такими, как широкий спектр обрабатываемых материалов, отсутствие механического воздействия на изделия при минимальном термическом, прецизионность и гарантируемая повторяемость, высокая скорость и производительность, возможность обработки в труднодоступных местах, на плоских и криволинейных поверхностях. Еще одним преимуществом лазерной обработки является ее универсальность. Так, методом лазерной наплавки возможно не только формирование защитных покрытий, но и восстановление деталей, устранение различных дефектов на их рабочей поверхности [66], а также «текстурирование» поверхности для повышения некоторых ее функциональных свойств – смачиваемость и биосовместимость [67, 68]. При использовании лазерной обработки поверхности титановых сплавов возможно значительное увеличение их износостойкости [69–71].

К недостаткам данного метода, ограничивающим его широкое применение, следует отнести высокую стоимость оборудования и низкий коэффициент использования электрической энергии.

**Электроискровое легирование (ЭИЛ).** Принцип электроискрового легирования заключается в нанесении на катодно-поляризованную подложку покрытия, образованного в результате эрозии анода в плазменном разряде. Выбирая необходимые материалы анода и режимы обработки для конкретных целей, можно значительно повысить эксплуатационные свойства поверхности.

Характерной особенностью данного метода является высокая прочность сцепления легированного слоя с материалом основы и возможность переноса на обрабатываемую поверхность любых токопроводящих материалов, в том числе тугоплавких металлов и соединений. В качестве материалов электродов для электроискрового

легирования используются металлы IV–VI групп, твердые сплавы, бориды, карбиды, а также сплавы на их основе [72–75].

В результате большого цикла работ, проведенных в Институте прикладной физики Академии наук Молдавии совместно с Институтом проблем материаловедения Академии наук Украины, были изучены физико-химические основы и особенности ЭИЛ, на опытном заводе ИПФ АН МССР созданы установки (типа «ЭФИ» и «ЭЛИТРОН») для обработки различных деталей [76].

В работе [77] исследована возможность ЭИЛ титанового сплава BT20, широко используемого в авиационной промышленности. По результатам исследований рекомендованы оптимальные режимы обработки и электродные материалы.

В работах [78–81] авторами отмечается перспективность практического использования технологии на основе ЭИЛ титана графитом с получением в составе покрытия фазы TiC.

К преимуществам этого метода можно отнести его универсальность, относительную простоту как в исполнении, так и в обслуживании оборудования, а также в возможности изменять состав покрытий в широких пределах.

**Плазменное напыление.** Одним из методов повышения антифрикционных свойств металлов является плазменное напыление. Сущность метода заключается в том, что в плазменную струю вводятся в виде порошка мелкой грануляции материалы, подлежащие нанесению на поверхность детали. Частицы порошков в плазменной струе расплавляются, увлекаемые потоком плазмообразующего газа распыляются в виде конуса, защищенного от воздействия внешней среды газовой оболочкой. Частицы, ударяясь об изделие, образуют на поверхности плотный слой покрытия [1]. В качестве плазмообразующих газов применяются инертные или малоактивные газы: аргон, гелий, азот. Толщина слоя может изменяться от 30 мкм до нескольких миллиметров.

Ничем не уступая лазерным технологиям по эффективности, плазменное напыление, в свою очередь, намного дешевле [64]. Данный метод получил широкое распространение. В работе [1] показана перспективность и целесообразность его применения в качестве поверхностно-упрочняющей обработки деталей трения судового машиностроения.

К недостаткам метода следует отнести значительную пористость покрытий и недостаточно прочную связь с основой [3, 60].



**Ионно-плазменное напыление (ионная имплантация).** Этот метод получил довольно широкое распространение. На его основе разработано много технологий и различных установок [60, 82–88].

При данном процессе ионы напыляемого металла конденсируются на поверхности подложки. Наряду с конденсацией происходит ионная бомбардировка поверхности, ее активирование. В зависимости от вида покрытия и способа его нанесения процесс может осуществляться как в вакууме, так и в среде рабочего газа (аргон, азот, метан или их смеси).

Наиболее актуальными материалами многофункциональных износостойких покрытий являются карбиды и нитриды переходных металлов (в частности, титана). Иногда наносится сплав из нескольких компонентов с получением более сложного состава покрытия [89]. Но у таких покрытий существует некоторая критическая толщина (7–10 мкм), выше которой покрытие разупрочняется и разрушается вследствие возникающих напряжений из-за различия коэффициентов термического расширения материалов покрытия и подложки. Эта проблема была решена путем комбинирования износостойких слоев и прослоек пластичного металла (например Co). Общая толщина покрытия в этом случае может достигать 30 мкм [84–87].

Разработанные на сегодняшний день установки позволяют осаждать покрытие практически из любого материала и на изделия различной сложной формы: на наружную и внутреннюю поверхность цилиндрических деталей, на ленту и проволоку в непрерывном режиме [84].

Покрытия, полученные методом ионно-плазменного напыления, представляют собой гомогенные, лишенные пор и плотно прилегающие к основе слои на деталях любой конфигурации. Данный метод применяется для повышения работоспособности подшипников, клапанов, деталей двигателей, а также прецизионных инструментов, в том числе алмазного абразивного инструмента, штампов, пресс-форм и др. [64, 87].

**Детонационное напыление.** Основное преимущество метода – возможность получения покрытий при меньших затратах тепловой энергии.

При детонационном напылении покрытие формируется из твердых пластичных, а не расплавленных частиц. В отличие от плазменного напыления при детонационном методе частицы, увлекаемые газовым потоком, не доводятся до плавления, однако они

приобретают достаточную пластичность, облегчающую достижение высокой прочности сцепления на границах с подложкой и между частицами. При этом температура основы по разным данным составляет от 150 до 300°C [1, 3, 60, 90].

Технология детонационного напыления состоит в следующем. В камеру сгорания водоохлаждаемого ствола подаются кислород и ацетилен в строго определенных соотношениях и количествах; ствол направляется на обрабатываемую деталь. Затем в камеру подается порошок напыляемого материала. Газовая смесь поджигается электрической искрой. В результате детонации смеси происходит выделение тепла и образуется ударная волна, которая разогревает и разгоняет частицы порошка. Выходя из ствола со скоростью, достигающей 900 м/с, поток частиц попадает на поверхность, образуя покрытие.

Согласно исследованию [1], слои, получаемые детонационным методом, имеют лучшие антифрикционные и коррозионные свойства, а также меньшую пористость и лучшее сцепление с подложкой по сравнению со слоями, получаемыми плазменным напылением.

Недостатками метода являются ограниченность конфигурационных форм обрабатываемой детали и частичное окисление компонентов напыляемого материала при взрыве. Кроме того, работы по данному методу представляют повышенную опасность не только из-за взрывоопасности горючей смеси, но и вследствие сильного шума при работе установки [1, 60].

**Электроэрозионная обработка (ЭЭО).** Метод основан на удалении материала заготовки электрическими импульсными разрядами, возникающими при пробое диэлектрических или слабопроводящих сред. Выделяющаяся при этом в межэлектродном пространстве и в приповерхностных объемах электродов тепловая энергия производит локальное плавление и испарение материалов электродов. В качестве рабочей жидкости обычно используются вода, минеральное масло, керосин, а также другие специальные жидкости различной вязкости с добавками, обеспечивающими производительность и качество обработки. Данный вид обработки, а также некоторые его разновидности [91, 92], относят к размерной, а не упрочняющей, т.е. основным их назначением является металлообработка и формообразование деталей, а не повышение их функциональных свойств. Тем не менее, за счет уменьшения размеров зерна,

а также закалочных процессов, наблюдается повышение микротвердости и износостойкости обработанной поверхности [93].

Известны методы обработки материалов, не связанные с термическим или физико-химическим воздействием на поверхность – это, например, *поверхностное пластическое деформирование – ППД* (в англоязычной литературе – Surface mechanical attrition treatment – SMAT), которое заключается в механической обработке поверхности детали [94, 95]. Такой метод обработки поверхности является по сути разновидностью прокатки. Механическая поверхностная обработка способствует измельчению зерна и наклепу поверхностного слоя, таким образом увеличивая микротвердость и износостойкость подложки. Часто данный метод используют в комбинации с другими методами с целью подготовки поверхности для нанесения покрытий или повышения рабочих характеристик ранее сформированных покрытий [96, 97].

К одной из разновидностей данного метода можно отнести криомеханическую обработку, когда прокатка осуществляется при температурах, близких к температуре жидкого азота. По данным работ [98, 99], при таком способе обработки средний размер зерна титанового сплава VT1-0 составил 45 нм, что способствовало повышению предела текучести, микротвердости и износостойкости испытуемых образцов. Однако из-за увеличения дефектности титан с нанозернистой структурой проявляет значительно более высокую коррозионную активность по сравнению с макрокристаллическими аналогами [100].

Учитывая вышесказанное, на сегодняшний день среди многообразия упрочняющих методов для повышения антифрикционных свойств поверхности титановых сплавов большой интерес представляют плазменные методы. Эффективность и относительная простота позволяют рассматривать эту группу, как наиболее перспективную.

## Глава 2. КАРБИД ТИТАНА КАК КОМПОНЕНТ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

---

---

### 2.1. Свойства карбида титана

Для снижения износа трущихся деталей из титановых сплавов целесообразно в качестве покрытия применять износостойкие материалы – карбиды и нитриды переходных металлов. Наряду с высокой твердостью и износостойкостью эти материалы имеют высокие температуры плавления и обладают важным свойством: хрупкие при комнатной температуре они становятся пластичными при температурах, выше 1000°C, обладая при этом большой прочностью [101].

В работах, направленных на изучение свойств карбидов переходных металлов, большое внимание исследователей привлекает карбид титана благодаря высоким механическим характеристикам (твердость, износостойкость, жаростойкость) в сочетании с химической и коррозионной стойкостью [60, 101–103]

**Физические свойства TiC.** Карбид титана имеет широкую область гомогенности (рис. 2.1). Его свойства в значительной степени зависят от стехиометрического состава. Нижняя граница области лежит, согласно [102], между  $TiC_{0,47}$  и  $TiC_{0,49}$ . В работе [103] указана более широкая область (до  $TiC_{0,33}$ ).

Тип решетки – ГЦК; плотность  $TiC$  – 4,92 г/см<sup>3</sup>; температура плавления – 3260°C; кипения – 4300°C; стандартные термодинамические величины ( $\Delta H^0 = -209$  кДж/моль,  $\Delta S^0 = 24,7$  Дж/мольК,  $\Delta C_p^0 = 34,23$  Дж/мольК) в литературе приведены для стехиометрического состава и изменяются по мере уменьшения содержания углерода.

Величина периода решетки карбида титана меняется в зависимости от содержания в нем кислорода и связанного углерода. Поэтому в связи со сложностью получения бескислородного карбида титана стехиометрического состава приведенные в литературе значения периода решетки  $TiC$  изменяются в широких пределах. Для стехиометрического  $TiC$  с минимальным содержанием кислорода период решетки составляет 0,4326 нм (4,326 Å) [60, 101, 103].

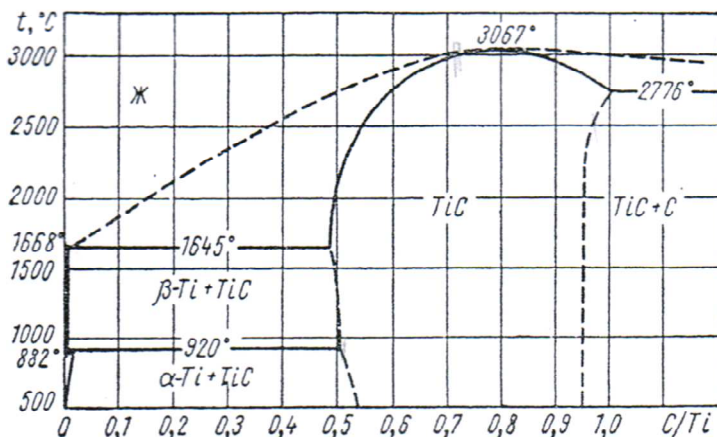


Рис. 2.1. Диаграмма состояния Ti – TiC [102]

Теплопроводность карбида титана во всей области гомогенности при 20 °С незначительно зависит от состава и колеблется в пределах от 6,5 Вт/м·К (для  $\text{TiC}_{0,48}$ ) до 7,1 Вт/м·К (для  $\text{TiC}_{0,88}$ ), а при дальнейшем увеличении содержания углерода несколько снижается (6,7 Вт/м·К для  $\text{TiC}_{0,96}$ ). С ростом температуры теплопроводность увеличивается и составляет при 1500 °С – 30 Вт/м·К, а при 2400 °С – 40 Вт/м·К [60].

Карбид титана, как и большинство карбидов металлов, обладает металлической проводимостью. Тип проводимости – электронный во всей области гомогенности. Электросопротивление увеличивается с ростом температуры [60, 101, 103].

Расхождение данных у некоторых исследователей объясняется присутствием в образцах кислорода. Кислород является наиболее трудно устранимой и одной из наиболее сложно определяемых примесей. Его присутствие оказывает сильное влияние на свойства карбидов [101]. В ряде случаев сильное расхождение обусловлено влиянием на свойства карбида титана пористости образцов, что в свою очередь зависит от способа получения карбида титана.

**Химические свойства TiC.** Практическое значение карбида титана во многом обусловлено его химическими свойствами. Карбид титана устойчив против действия соляной, серной и фосфорной кислот, растворяется в царской водке и смеси азотной и плавиковой кислот [60, 103]. С ростом дефектности по углероду химическая стойкость TiC в растворах кислот уменьшается [104].

Карбид титана обладает высокой коррозионной стойкостью в области потенциалов отрицательнее – 0,05 В в щелочных и 0,7 В в кислых растворах [60]. Поэтому наиболее вероятно ожидать, что повышенная коррозионная стойкость карбида титана по сравнению с титаном существенно проявится в восстановительных и слабо-окислительных средах. Именно в таких условиях, прежде всего, стоит искать возможность практического использования карбида титана в качестве коррозионностойкого материала [105].

TiC является одним из самых стойких к окислению среди карбидов переходных металлов, уступая по этому показателю лишь карбиду хрома Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> [106].

На воздухе температура 700°C соответствует минимальной скорости окисления TiC [102]. До температур около 1100°C образуется защитная пленка рутила (по данным работы [103] – твердый раствор TiC – TiO), препятствующая дальнейшему окислению. При температурах выше 1100°C кислород диффундирует через пленку, что способствует дальнейшему интенсивному окислению. Отмечается также [106, 107] преимущественная диффузия титана в решетке рутила с выходом его в окалину, что сопровождается резким снижением механических свойств. Изменение степени дефектности карбида титана в процессе растворения кислорода и образования более дефектных оксикарбидных фаз с вакансиями в металлической и металлоидной подрешетках оказывает определяющее значение на скорость процесса окисления.

В работе [108] приводятся данные по термогравиметрии пористого TiC, согласно которым уже после 600 °C начинается его интенсивное окисление по экспоненциальной зависимости. Такой результат следует, по-видимому, объяснять присутствием в порах продуктов синтеза, который проводился путем отжига порошка титана с органической смолой в аргоне.

В статической атмосфере водорода карбид титана устойчив вплоть до 2400°C. Но в токе водорода может происходить интенсивная декарбонизация [102]. Длительная катодная поляризация в электролите также способствует потере поверхности углерода. Взаимодействие с ионами водорода облегчается с уменьшением содержания углерода в карбиде. В зависимости от состава карбида титана могут образовываться: твердый раствор водорода в карбиде титана, карбогидриды переменного по водороду состава или гидриды титана TiH<sub>2</sub>. В первых двух случаях водород может быть легко обратимо выведен из карбида титана без разрушения его кристал-

лической решетки. Процесс же образования гидроксида титана необратим, хотя и достаточно медленный [109].

С азотом при температурах 1100–1200°C TiC взаимодействует медленно, при более высоких температурах – взаимодействие интенсивное [102, 103]. Газ CO<sub>2</sub> реагирует с карбидом титана при 1200°C, образуя окислы титана [102].

Металлы, активно взаимодействующие с карбидами и хорошо смачивающие их поверхность, являются перспективными для создания твердых сплавов в качестве связки. Это переходные металлы группы железа с недостроенной *d*-оболочкой (Fe, Co, Ni) [60, 102, 103]. Авторы [110] отмечают, что при уменьшении связанного углерода в TiC увеличивается его смачиваемость такими металлами, как медь, серебро, олово и золото.

**Механические свойства TiC.** Карбид титана является одним из самых твердых среди чистых карбидов [102]. Это объясняется наиболее прочной связью Ti–C среди всех переходных металлов. Его микротвердость (и другие свойства) зависит от дефектности по углероду. Возрастая с увеличением содержания углерода, микротвердость для стехиометрического состава составляет 30 000 МПа (3000 кг/мм<sup>2</sup>) (рис. 2.2) [60].

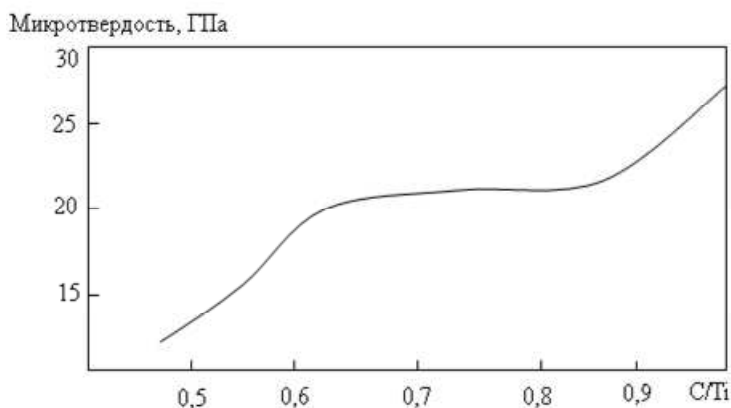


Рис. 2.2. Зависимость микротвердости карбида титана от дефектности по углероду [60]

Однако, с увеличением температуры микротвердость карбида титана уменьшается более значительно, чем у других карбидов (рис. 2.3) [101].

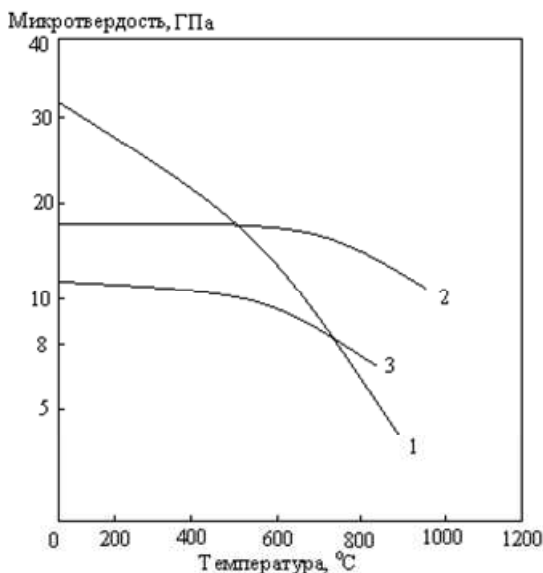


Рис. 2.3. Зависимость микротвердости карбидов от температуры: 1 – TiC, 2 – WC, 3 – Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> [101]

При температурах ниже 400°C механизм разрушения карбида титана носит хрупкий характер, а при более высоких температурах наблюдается переход в хрупко-вязкую область. При уменьшении содержания связанного углерода в карбиде титана температура хрупко-вязкого перехода снижается (TiC<sub>0,97</sub> ~ 900°C, TiC<sub>0,87</sub> ~ 800°C, TiC<sub>0,68</sub> ~ 600°C, TiC<sub>0,58</sub> ~ 400°C) [60]. На температуру перехода пластичный – хрупкий оказывают влияние ряд факторов, таких, как поверхностные и объемные дефекты, пространственное распределение напряжений, скорость деформации, наличие примесей. Сегрегация последних по границам зерен способствует увеличению хрупкости. Получение карбида титана, свободного от примесей, позволит снизить температуру перехода и увеличить его прочность [101].

При испытаниях на абразивное изнашивание [111] карбидов переходных металлов карбид титана показал наибольшую стой-



кость. Установлено [112], что карбид титана может быть успешно использован в качестве доводочного и полирующего материала, не уступая по полирующим характеристикам существующим ( $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и незначительно уступая при полировании каленых сталей полирующей способности синтетического алмаза.

При исследовании закономерностей трения карбида титана в вакууме [113] отмечается, что с повышением температуры коэффициент трения уменьшается. Минимальное его значение получено при  $950^\circ\text{C}$  – около 0,3 (в вакууме коэффициент трения увеличивается в 2,5–3 раза по сравнению со значением на воздухе). Дальнейшее увеличение температуры способствует резкому возрастанию коэффициента трения.

Испытания на износостойкость спеченных образцов из карбида титана свидетельствуют о значительном влиянии на скорость изнашивания дефектности  $\text{TiC}$  по углероду. С уменьшением содержания углерода износостойкость карбида титана снижается (рис. 2.4). У образцов из карбида титана стехиометрического состава износостойкость практически не меняется в температурном интервале  $20 - 1200^\circ\text{C}$  [60].

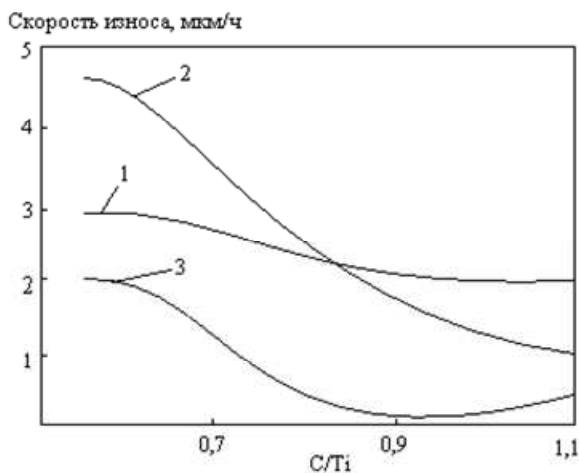


Рис. 2.4. Зависимость скорости износа карбида титана от содержания углерода: 1– $20^\circ\text{C}$  (вакуум), 2– $800^\circ\text{C}$  (вакуум), 3– $20^\circ\text{C}$  (воздух) [60]

В работе [112] отмечается, что при оценке износостойкости материала одним из решающих факторов является его прочность и

жаропрочность. В таблице 2.1 приведены температурные зависимости прочностных свойств карбида титана [60, 103].

Таблица 2.1

**Предел прочности образцов TiC  
при растяжении, изгибе и сжатии**

Температура, °C	$\sigma_p$ , МПа*	$\sigma_{изг}$ , МПа**	$\sigma_{сж}$ , МПа***
20	560–1050	15	1380
1000	280	8	875
1200	-	6	521
1400	-	14	350
1600	-	8	230
1800	-	40	310
2000	-	57	164
2200	-	36	94,5

\* Пористость образцов 1–20%.

\*\* Пористость образцов 25%.

\*\*\* Пористость образцов 0.

На прочностные свойства карбида титана большое влияние оказывает пористость исследуемых образцов. Так, с увеличением пористости образцов на 5% их прочность уменьшается вдвое [60, 103]. Пores играют роль концентраторов напряжений при низких температурах и препятствуют движению границ зерен при высоких. Кроме того, большое значение имеет размер зерна. По данным автора [101], беспористый поликристаллический образец TiC при 1500°C продемонстрировал 30% пластичности и в десять раз больший предел текучести, чем у монокристалла того же состава.

## **2.2. Теоретические представления о свойствах карбидов**

Для объяснения природы свойств карбидов была предложена модель конфигурационной локализации валентных электронов. Согласно этой модели, факторами, определяющими свойства карби-

дов, являются статистический вес атомных стабильных d-конфигураций (СВАСК) металла и возможность стабилизации  $sp^3$ -конфигураций атомов углерода, а также условия и степень этой стабилизации [114–116].

Высокие значения температуры плавления и твердости карбида титана обусловлены образованием устойчивых  $sp^3$ -конфигураций углерода, стабилизированных нелокализованными электронами атомов титана. При образовании TiC титан, являясь донором, передает свои валентные электроны. Это приводит к стабилизации  $sp^3$ -конфигураций атомов углерода и максимальной среди карбидов переходных металлов твердости и хрупкости. При переходе к карбидам металлов V и VI групп растет статистический вес стабильных d-конфигураций атомов металла и увеличивается степень возбуждения  $sp^3$ -конфигураций атомов углерода, что приводит к возрастанию доли нелокализованных электронов и, как следствие, уменьшению твердости. При достаточно высоком СВАСК d-электронов в переходных металлах стабилизация электронами металла валентных  $sp^3$ -конфигураций углерода с образованием координационных решеток карбидных фаз становится вообще невозможной [115].

Сравнивая карбид титана с алмазом, академик Г.В. Самсонов [114] отмечает, что при температурах порядка  $2000^\circ\text{C}$  активно происходит процесс перестройки алмаза в графит. В решетке карбида титана удастся в значительной степени замедлить нарушение  $sp^3$ -конфигураций до более высоких температур по сравнению с нарушением  $sp^3$ -конфигураций в алмазе, в решетке которого нет стабилизаторов типа титана. Таким образом, карбид титана является своеобразным компромиссом, позволяющим сохранить хотя и меньшую, чем у алмаза, твердость при температурах, вообще недостижимых для алмаза.

При повышении температуры происходит своеобразная конкуренция между ростом СВАСКа  $d^5$  и уменьшением СВАСКа  $sp^3$ , что вызывает характерное изменение прочности карбидов. При повышении температуры до  $0,4\text{--}0,5T_{\text{пл}}$  прочность, невысокая при комнатной температуре, сохраняется, а максимальная прочность достигается при  $0,55\text{--}0,65T_{\text{пл}}$ . При указанных температурах обнаруживается заметная пластичность. Дальнейшее повышение температуры приводит к быстрому уменьшению прочности [114]. Этим можно объяснить неравномерность значений  $\sigma_{\text{изг}}$  в табл. 2.1.

Уменьшение теплот образования при переходе от карбидов IV подгруппы к карбидам V и VI подгрупп свидетельствует об уменьшении связей Me–C и усилении связей Me–Me и C–C, т.е. растет обособленность подрешеток металла и углерода [101].

Таким образом, энергия связи Me–C в карбиде титана является самой высокой среди карбидов переходных металлов, что и обуславливает высокие механические свойства и химическую стойкость.

### **2.3. Области применения карбида титана**

Одной из первых областей применения карбида титана является производство твердых сплавов. Введение карбида титана в металл-локерамические сплавы системы WC – Co существенно улучшает стойкость к окислению, твердость и жаропрочность, а также снижает теплопроводность твердых сплавов, что позволяет обрабатывать материалы, дающие сливную стружку (например стали). Кроме того, сплавы WC – TiC – Co обладают меньшей склонностью к схватыванию и привариванию стружки, что повышает стойкость инструмента к износу и позволяет применять более высокие скорости резания [117, 118].

Дефицитность и высокая стоимость карбида вольфрама привели к необходимости создания и внедрения в производство безвольфрамовых твердых сплавов (БВТС), не уступающих сплавам на основе WC по своим свойствам. В качестве основы таких сплавов используется карбид титана. Промышленные сплавы марок ТН20, ТН20-П, ТН50 содержат 15–30% никеля и 6–13% молибдена.

В целом безвольфрамовые твердые сплавы по твердости и износостойкости несколько превосходят, а по прочности приближаются к твердым сплавам на основе WC, обладают высокой жаро- и коррозионной стойкостью. Преимущество режущего инструмента из БВТС перед другими твердыми сплавами особенно ярко проявляются при высоких скоростях резания сталей. Инструмент на основе карбида титана также можно использовать для высокоточной резки углеродистых сталей [119]. Кроме того, высокая окалиностойкость этих сплавов делает их перспективными для изготовления конструктивных деталей узлов трения (подшипников, уплотнений), работающих при температурах до 1100°C. Твердые сплавы

на основе карбида вольфрама к эксплуатации при таких высоких температурах не пригодны [60, 118, 120].

При 1200°C сплавы TiC – 20-30 % Co превосходят по прочностным характеристикам известные высокожаропрочные материалы. Однако низкая ударная вязкость некоторых твердых сплавов на основе карбида титана не позволяет их применять для изготовления деталей, подверженных ударным нагрузкам, например турбинных лопаток. Исключения составляют высокожаропрочные сплавы на основе «скелетов» TiC или TiC-Mo<sub>2</sub>C, пропитанные связкой Ni – Co – Cr [117].

Используя различные материалы в качестве связки, исследователи стремятся получить сплавы на основе карбида титана, которые будут сочетать высокую твердость и износостойкость с пластичностью, а также жаростойкостью. Так, в работах [121, 122] получены композиционные порошковые материалы Ni–TiC, в которых сочетается высокая твердость карбида с пластичностью никелевой связки. В работе [123] предлагается использовать в качестве связки интерметаллид Ni<sub>3</sub>Al. Последние годы повышенный интерес вызывает получение трехкомпонентных фаз (так называемых MAX-материалов), таких как Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>AlC [124]. В [125] подчеркивается повышенная пластичность и усталостная прочность фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, не свойственная карбидам, наряду с высокой жаростойкостью (до 1200–1500°C).

Большую группу сплавов на основе карбида титана представляют карбидостали, которые по свойствам и назначению занимают промежуточное положение между быстрорежущими сталями и твердыми сплавами. Карбидостали сочетают твердость и износостойкость карбида титана с механическими свойствами стали. Этот класс материалов, имеющих один из самых низких коэффициентов трения по большинству металлов в сравнении с другими износостойкими материалами, в некоторых случаях превосходит твердые сплавы по пластичности, износо- и термостойкости и хорошо проявил себя в машиностроении [60]. Способами получения карбидосталей являются спекание перемешанных порошков карбида титана с порошками легированных сталей или пропитка расплавом стали спрессованных и спеченных брикетов карбида титана [126, 127].

Благодаря высокой температуре плавления, твердости, жаростойкости, жаропрочности TiC успешно используется в качестве компонента керметов для изготовления лопаток газовых турбин,

хорошо выдерживающих жесткие условия работы реактивных авиационных двигателей; составной части фрикционных дисков для самолетостроения; основы защитных покрытий некоторых элементов ракет (сопел, головных частей) [103]. Высокая износостойкость карбида титана способствует его успешному использованию в качестве основы для абразивных материалов [60, 112].

Высокая температура плавления TiC обусловила его использование для создания высокотемпературных материалов (тугоплавкие фильтры для литейного производства, футеровочные материалы и т.д.). Показана [128] перспективность использования сплава TiB<sub>2</sub> – TiC для создания испарительных тиглей, используемых в вакуумной металлзации и работающих при температуре 1400–1600°C.

Для пористых материалов, применяемых в машиностроении, помимо основных характеристик (пористость, размер пор, коэффициент гидравлического сопротивления) важную роль играют прочностные, теплофизические и химические свойства [129, 130]. Пористые материалы на основе карбида титана могут быть использованы как фильтрующие элементы в фильтрах тонкой очистки агрессивных жидкостей и газов, а также расплавов металлов и полимеров [60, 131–134].

Известна также высокая каталитическая активность карбида титана при реакциях гидрирования и дегидрирования соединений различных классов [135, 136]. Хорошая электропроводность и низкая скорость испарения обеспечили использование TiC в качестве электродного материала для термопар [60, 103].

Таким образом, карбид титана обладает рядом высоких эксплуатационных характеристик и является перспективным материалом для защитных покрытий деталей, работающих при высоких нагрузках, в том числе и в коррозионных средах при высоких температурах, но условия получения TiC оказывают значительное влияние на его свойства.

## **2.4. Методы получения карбида титана**

Среди методов получения карбида титана наибольшее распространение получили порошковые методы благодаря отработанной технологии, стандартному оборудованию. В качестве титансодержащих реагентов используются титан, гидрид и диоксид титана,

галогениды титана, бедные титановые руды, а также отходы титановых сплавов.

Одним из «традиционных» методов является карбидизация  $\text{TiO}_2$  при высоких температурах (углетермический или карботермический метод). Суть метода в следующем. Смесь, состоящая из 68,5%  $\text{TiO}_2$  и 31,5% сажи, подвергается продолжительному перемешиванию в жидкой среде с последующей сушкой. Затем эта смесь набивается в графитовый патрон либо прессуются под давлением 15 МПа в брикеты, которые загружаются в графитовые лодочки или тигли. Карбидизация смеси может производиться в атмосфере водорода, собственной защитной атмосфере или вакууме. В первых двух случаях процесс идет при температуре 2000°C, в вакууме – при 1200–1400°C. В среде CO рабочую температуру нужно доводить до 2300–2700°C. Добавка в шихту железа или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  значительно интенсифицирует процесс восстановления окиси титана и сдвигает его в область более низких температур. Измельченный и просеянный карбид титана содержит 19,5–20,5% общего углерода, из которых 1–2% находятся в виде свободного углерода (в вакууме – менее 1%) [60, 117, 137].

Менее распространенный метод псевдоплавления основан на взаимодействии расплавленных частиц титана с сажей и характеризуется меньшим содержанием свободного углерода в получаемом карбиде титана (0,1–0,4%) [60].

Отдельного внимания заслуживает метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из порошков титана и углерода [138–142]. Метод СВС основан на реакции горения, которая протекает в узкой зоне, перемещающейся по брикету после локального инициирования реакции в нагретой смеси реагентов. Он проводится в герметичных реакторах, которые заполняются инертным газом. Наилучшие результаты достигнуты при предварительном прессовании компонентов в таблетки. Сам процесс горения происходит в течение нескольких секунд, а охлаждение реакционной массы 1,5–2 часа, после чего необходим размол спека. Использование чистых полидисперсных порошков титана (около 90–100 мкм) позволяет обеспечить полноту реагирования компонентов и получать карбид титана высокой чистоты ( $C_{\text{своб}} \sim 0,1$  % вес.), а также сплавов на его основе.

Для методов, в которых в качестве исходного сырья используются порошки титана, из-за высокой активности последнего значи-

тельную трудность представляет получение карбида титана, не содержащего кислород. Снизить содержание кислорода в карбиде титана до минимума возможно, используя шихту с избыточным содержанием углерода по сравнению со стехиометрическим, но в этом случае наблюдается повышенное содержание свободного углерода.

Разработаны методы получения карбида титана из галогенидов титана путем нагрева в углеродсодержащей атмосфере. Титаносодержащим сырьем в данном случае являются соединения  $TiCl_4$  и  $TiI_4$ , а в качестве углеродсодержащих компонентов применяются углеводороды  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_6H_6$ . Процесс ведется при температурах 1200–1500°C [60, 143].

По данным работы [103], наиболее чистый карбид титана получен осаждением из газовой фазы. Карбид титана осаждали на вольфрамовой проволоке при температурах 1300–1700°C из смеси паров  $TiCl_4$ , водорода и толуола.

В работах [144–146] отмечается перспективность использования плазмы дугового разряда. Плазмохимический синтез обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью. Плазмохимическим синтезом получены ультрадисперсные порошки карбида титана с уникальными свойствами, средний размер частиц составляет 20–35 нм. К преимуществам данного метода относятся технологическая простота и высокая производительность, но его использование далеко не всегда оправдано из-за значительной реакционной способности и токсичности галогенидов титана.

Имеются сведения о получении монокристаллических порошков карбида титана гидридно-кальциевым методом, заключающимся в восстановлении оксида титана гидридом кальция и одновременной карбидизацией его карбидом кальция с последующим удалением  $CaO$ . Процесс описывается следующей реакцией:



Получаемые порошки  $TiC$  характеризуются высокой дисперсностью (средний размер частиц  $< 1$  мкм) и низким содержанием свободного углерода (0,01–0,03 масс %) [147–148].



В работе [149] описан способ получения нанопорошков карбида титана путем восстановления хлорида  $TiCl_4$  магнием в присутствии  $C_2Cl_4$  по реакции:



Известно о получении наночастиц  $TiC$  золь-гель методом, описанным в работе [150]. Обзор существующих методов получения «нанокарбидов» титана представлен в работе [151].

Однако, для того чтобы получаемые порошки превратить в готовые изделия, необходимо провести ряд длительных операций, таких, как предварительный мокрый размол, сушка, прессование, спекание, сопровождающиеся трудностями, связанными с защитой от возможного окисления или попадания примесей. Поэтому зачастую более целесообразным представляется получать покрытия [152–154] или малогабаритные изделия из карбида титана из расплавленного состояния. Одним из самых эффективных способов достижения расплавленного или псевдорасплавленного состояния – использование плазменных источников.

При получении монокристаллов  $TiC$  методом Вернейля, который заключается в плавлении порошка карбида в струе кислородно-водородной горелки, наблюдается загрязнение образцов газовыми примесями. Кроме того, при остывании случается растрескивание образцов [101, 155]. Есть данные о получении монокристаллов практически стехиометрического состава с низким содержанием кислорода плазмохимическим синтезом [156].

Наименее энергоемким методом получения монокристаллов  $TiC$  является растворный метод, заключающийся во взаимодействии порошков титана и углерода, растворенных в металлических расплавах. В качестве растворителя можно использовать железо, алюминий, магний и другие металлы, имеющие незначительную растворимость в  $TiC$  и относительно невысокую температуру плавления. Используя данный метод, можно получить монокристаллы высокой чистоты. К недостаткам метода следует отнести небольшой выход продукта и необходимость последующего отделения карбида титана от растворителя, что приводит к его потерям [60, 157].

Таким образом, получение беспористого карбида титана с минимальным содержанием кислорода и других примесей связано с большими энергетическими и временными затратами, кроме того, качество продукта не всегда оказывается приемлемым. При исполь-

зовании перечисленных и некоторых других методов необходимо постоянное поддержание определенных условий – высокой температуры, давления, а также защитной среды (или вакуума), что в свою очередь требует использования специальных печей или установок. В большинстве случаев нельзя избежать попадания в карбид титана кислорода и других примесей (при использовании  $\text{TiCl}_4$  – хлора), что отрицательно сказывается на его свойствах.

В работах [158, 159] предложен электродуговой метод обработки титановых сплавов, направленный на повышение их антифрикционных свойств путем формирования защитных поверхностных слоев на основе карбида титана. Условия обработки, которая проводится с использованием графитового анода в водном электролите, способствуют получению фазы  $\text{TiC}$ , не содержащей кислород. В результате электродугового воздействия в поверхностном объеме титанового сплава глубиной до 2 мм формируется гетерогенная микроструктура, состоящая из тонкодисперсных включений карбида титана, хаотично расположенных в титановой матрице. Такая микроструктура удовлетворяет принципу Шарпи – распределение твердых включений в пластичной матрице – и способствует повышению антифрикционных свойств сплава, а также его стойкости к окислению.

Чтобы не создавать дополнительных напряжений между покрытием и подложкой и в слое самого покрытия целесообразно формировать на поверхности не сплошной слой, а локальные участки, содержащие карбид титана. Данные локальные твердые включения будут противостоять абразивному изнашиванию поверхности, а мягкая титановая матрица играет роль пластичной связки, служащей для релаксации напряжений.

Высокая химическая стойкость карбида титана и незначительные с титаном различия в коэффициентах термического расширения (в области температур от 0 до 800 °С: для  $\text{TiC}$   $\alpha$  ( $\text{K}^{-1}$ ) = 7.95 – 8.58, а для  $\text{Ti}$   $\alpha$  ( $\text{K}^{-1}$ ) = 7.7 – 10) открывают перспективы для создания композиционных материалов на основе  $\text{Ti-TiC}$ . Такие материалы целесообразно использовать в областях, где их небольшой удельный вес удачно сочетается с абразивной и коррозионной стойкостью [60, 160, 161].

Следующие главы данной работы посвящены описанию электродугового метода обработки титановых сплавов и исследованию свойств обработанной поверхности.

### **Глава 3. СОСТАВ И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ОБРАБОТКОЙ**

---

В 1943 году Б.Р. и Н.И. Лазаренко исследовали физические процессы при искровых и дуговых разрядах в межэлектродном промежутке и предложили использовать эти явления для обработки материалов. В последующих многочисленных исследованиях рассмотрены физико-химические основы предложенных методов электроискрового легирования (ЭИЛ) и электроэрозионной размерной обработки (ЭЭО). В теории данных процессов подчеркивается необходимость взаимосвязанного рассмотрения таких фундаментальных разделов, как эрозия материалов электродов и их массоперенос [162–165].

Воздействие концентрированных потоков энергии влечет за собой быстрый локальный нагрев поверхностных слоев материала до температур плавления и испарения и последующее их интенсивное охлаждение. Отвод тепла осуществляется как в объем металла, так и в окружающую среду. Высокая скорость нагрева и охлаждения поверхностного слоя металла способствует формированию дисперсной кристаллической или аморфной структуры, высокой плотности дислокаций, а также изменению концентрации легирующих элементов. Введение в зону воздействия различных элементов приводит к образованию твердых растворов или химических соединений с материалом подложки. Кроме того, импульсным методам обработки поверхности свойственен недостаток времени для протекания и завершения структурных превращений из-за высокой скорости подачи и отвода тепла, что подавляет процессы диффузии легирующих элементов и элементов внедрения. В результате происходит «фиксация» полученных при нагреве неоднородных, неравновесных структур-кластеров [64].

Изучение структуры и свойств металлических материалов при высоких скоростях охлаждения (более  $10^3$  К/с) вызывает особый интерес исследователей, так как при мгновенной фиксации расплавов с растворенными компонентами подавляется образование кристаллической структуры. В результате, возможно получение однородных по составу аморфных сплавов на основе металлов – «метал-

лических стекол», значительно отличающихся по механическим, электрофизическим и коррозионным свойствам от кристаллического сплава [166–170].

Таким образом, регулируя условия энергетического воздействия на материал, можно изменять структуру, состав, а также эксплуатационные свойства материалов.

### **3.1. Процесс электродуговой обработки титановых образцов графитовым электродом**

Известно, что при синтезе карбида титана плазмохимическим методом реакция его образования в низкотемпературной плазме (до 10 000 К) протекает практически мгновенно (10<sup>-2</sup>–10<sup>-6</sup> с) [145]. Степень превращения титана в карбид титана в углеродсодержащей среде с близким к единице отношением Ti:C достигается при температурах выше 1900°C. Для получения карбида титана с низким содержанием свободного углерода и с содержанием связанного углерода более 18% рекомендуется проводить резкую закалку реакционной массы. Такие требования к содержанию свободного углерода характерны для карбида титана как материала, используемого в качестве основы композиций твердых сплавов для режущего инструмента [60].

В работах, посвященных исследованию процесса ЭИЛ [78–81], отмечается, что при электроискровой обработке графитом титана на поверхности последнего формируется покрытие, содержащее TiC и способствующее значительному повышению износостойкости титановых образцов. Однако в условиях обработки на воздухе наблюдается не только подгорание и излишний расход материала анода (графита), но окисление и насыщение поверхности кислородом самой титановой подложки, что, безусловно, сказывается на механических свойствах поверхности. Предотвратить процесс окисления поверхности во время обработки можно путем использования инертных газов в качестве защитной среды. Существует также трудность, которая сопровождает практически все плазменные методы обработки поверхности, – нежелательный перегрев поверхности во время обработки, что приводит к формированию непосредственно под покрытием зоны термического влияния, которая в условиях недостаточного охлаждения достигает толщины, в несколько раз превышающей толщину покрытия.

Другой особенностью электроискровых покрытий на титане является их высокая шероховатость, устранение которой механическим способом связано с определенными трудностями, так как толщина покрытия часто не превышает 20–30 мкм.

Принимая во внимание особенности процесса электроискровой обработки титана графитом, целесообразно использование защитной среды, не только предотвращающей процесс окисления, но и способствующей охлаждению обрабатываемой подложки. Кроме того, переходя от искрового разряда к дуговому можно значительно увеличить температуру в локальной области, что в конечном итоге приведет к увеличению толщины покрытия. Это позволит механически удалить верхний слой композитного покрытия, содержащий, как правило, избыточное количество углерода, и устранить шероховатость поверхности, придавая обработанной детали необходимые размеры.

Простейшим примером вышеописанных условий является электродуговая обработка титанового сплава с использованием угольного анода в водном электролите. При дуговом разряде пары анода (углерода) будут взаимодействовать с расплавленной поверхностью титана с образованием карбида титана, а также с продуктами термоллиза воды – кислородом и водородом. Как будет показано далее, обрабатываемый объем титанового сплава не подвергается окислению, что, очевидно, обеспечивается за счет образования восстановительной среды при использовании графитового анода и водного электролита. При этом вероятно образование газов CO, CO<sub>2</sub> и летучих углеводородов, которые будут самопроизвольно удаляться из зоны взаимодействия. Помимо защитной функции от газов воздуха, в водном электролите выполняются условия закалки обрабатываемого металла, что способствует как снижению содержания свободного углерода в формируемой на катоде карбидной фазе, так и образованию тонкодисперсной структуры.

При изучении электрических разрядов в жидкостях [171] наблюдается торможение расширения канала, вследствие чего увеличивается плотность выделяющейся в канале энергии и, следовательно, повышаются температура и давление плазмы в канале. Таким образом, проведение процесса плазменной обработки металла в водном электролите будет способствовать, с одной стороны, повышению температуры в локальной зоне обработки, с другой стороны – более высокой скорости охлаждения по сравнению с аналогичными процессами в газовой среде.

Следует отметить, что при перемещении графитового анода над поверхностью титанового катода можно получать сплошные слои на поверхности образцов, содержащие TiC. Этот процесс, несомненно, более технологичен, чем локальная обработка, и важен для рассмотрения с точки зрения технологии обработки материалов. Однако для детального анализа процессов, происходящих в межэлектродном промежутке, а также изучения состава и структуры формируемого слоя необходимо рассматривать локальный одиночный дуговой разряд без перемещения электродов друг относительно друга. Поэтому в разделах данной работы, посвященных исследованию состава и структуры композитных покрытий, речь идет не о покрытиях, а об отдельно сформированных локальных участках на поверхности титанового сплава. В дальнейшем для изучения механических свойств модифицированной поверхности в целом исследовали сплошные карбидные покрытия на титановом сплаве.

**Материалы и условия обработки.** Для исследований использовали образцы из титановых сплавов ВТ1-0 и ПТ-3В. Химический состав сплавов приведен в табл. 3.1.

Таблица 3.1

**Химический состав титановых сплавов по ГОСТ 19807–91 (ат. %)**

Марка сплава	Al	V	Zr	Si	Fe	O	H	N	C	Прочие при меси
ВТ1-0	-	-	-	0,08	0,15	0,1	0,008	0,04	0,05	0,1
ПТ-3В	3,5–5	1,2–2,5	0,3	0,12	0,25	0,15	0,006	0,04	0,1	0,3

Анодами служили графитовые электроды для спектрального анализа – «Электроды графитовые» марка С-3 6×200 ТУ 16-538-019-69, а также «Угли спектрально-чистые» С-3 6×200 ТУ 16-538.240-74. В качестве электролита использовали дистиллированную воду ГОСТ 6709-72 с добавлением 0,1 – 0,2 % NaCl.

Формирование карбидных покрытий и локальных участков на поверхности титановых сплавов производили по схеме, представленной на рис. 3.1.

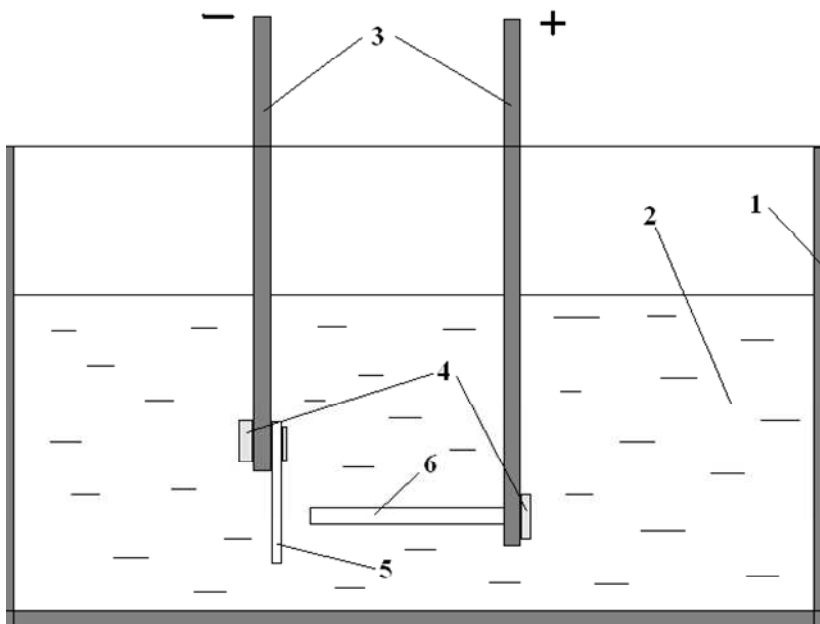


Рис. 3.1. Общая схема обработки образцов

В ванну 1 из непроводящего материала, заполненную электролитом 2, погружали изолированные медные электроды 3. К ним с помощью специальных зажимов 4 крепили титановый образец 5 и графитовый электрод 6 в соответствии с полярностью, показанной на рисунке. Формирование локального участка, содержащего TiC, проводили посредством возбуждения дугового разряда. При формировании покрытий электроды равномерно перемещали друг относительно друга.

Приспособление для обработки образцов (рис. 3.2а) имеет два параллельно расположенных горизонтальных стержня, по которым поступательно перемещаются закрепленные электроды 3. Конструкция установки позволяет перемещать электроды в горизонтальном и вертикальном направлении друг относительно друга. Источник тока подключается к клеммам электродов, расположенных сверху. Заточивая графитовые стержни, регулировали диаметр электродов от 2 до 6 мм (рис. 3.2б).

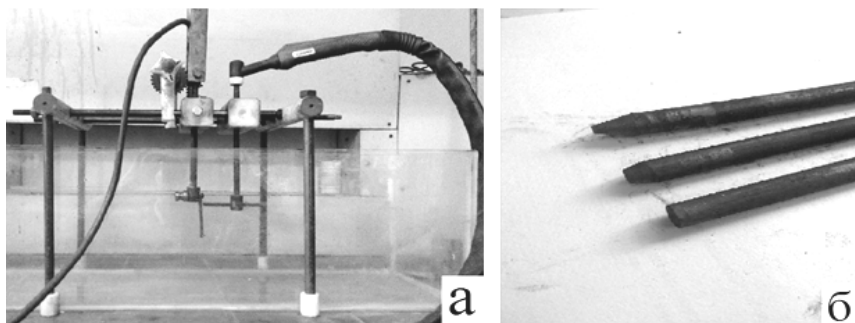


Рис. 3.2. Установка для обработки образцов в непроводящей ванне (а), графитовые электроды различного диаметра (б)

Перпендикулярно к катодно-поляризованному титановому образцу располагали графитовый анод. Электроды погружали в емкость с электролитом на глубину не менее 5 см. Зазор между электродами составлял не более 1 миллиметра, время возбуждения дугового разряда в локальных точках – 2–4 секунды. Силу тока устанавливали в диапазоне 50–100 А в зависимости от толщины образцов. В качестве источника тока использовали инверторный преобразователь типа TIG 200AC/DC.

При указанных условиях обработки на поверхности титанового сплава формируются локальные области, цветом от металлического серого до черного, после шлифовки – матовый серый, несколько темнее металла подложки (рис. 3.3а, б). Размер локальных участков зависит от диаметра анода и составляет в диаметре от 2 до 9 мм, в глубину – до 2 мм (рис. 3.3в, г).

Масса образцов в процессе обработки увеличивается, что говорит о преобладании явления массопереноса над эрозией электрода (катода). Зависимость диаметра локального участка от диаметра анода приведена на рис. 3.4а. Очевидно, что при увеличении диаметра анода  $d_A$  время горения дуги растет. Так, при диаметре 1 мм время разряда до самопроизвольного затухания, которое происходит вследствие эрозии анода и увеличения межэлектродного расстояния, – меньше секунды, а при диаметре 6 мм, время горения достигает 3–4 секунды. Соответственно, увеличивается массоперенос и площадь зоны взаимодействия на катоде. Таким образом, размер локального участка прямо пропорционален диаметру анода.



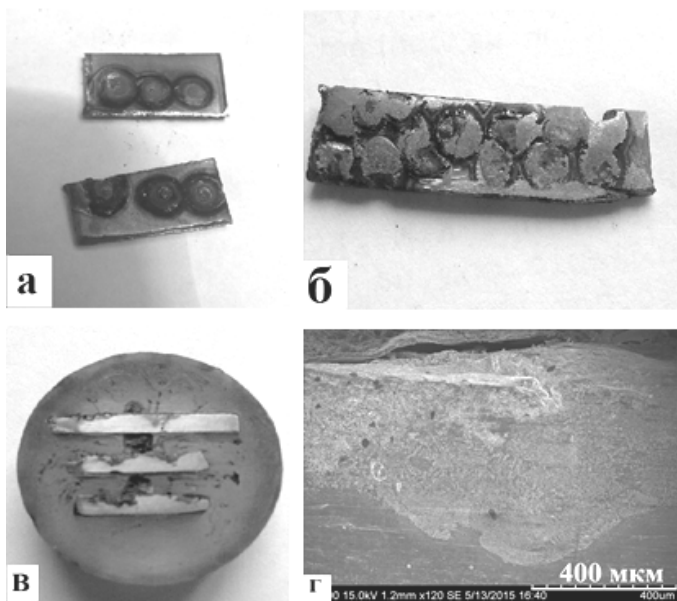


Рис. 3.3. Локальные участки после дугового разряда с угольным анодом: а) до шлифовки; б) после шлифовки

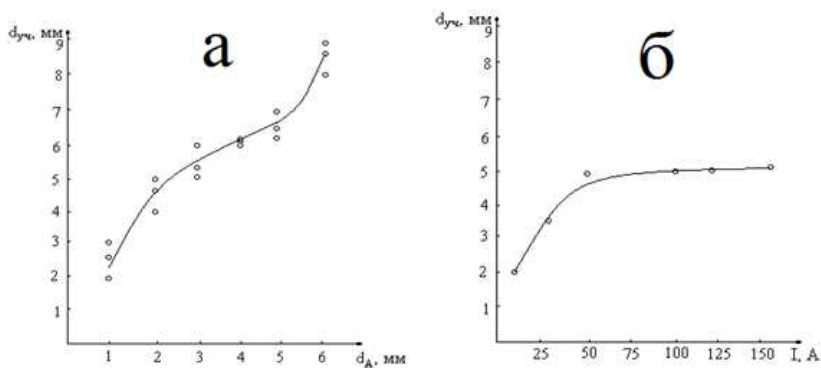


Рис. 3.4. Зависимость диаметра локального участка: а) от диаметра анода ( $I = 100$  А), б) от силы тока в цепи ( $d_{\text{А}} = 2$  мм)

На рисунке 3.4б приведена зависимость размера локальных участков от задаваемой силы тока  $I$  при постоянном диаметре анода  $d_{\text{А}} = 2$  мм. При увеличении силы тока от небольших значений (10 А) наблюдается увеличение диаметра участка в среднем до 5 мм. После достижения

определенного значения силы тока (50 А), площадь участка не увеличивается и остается примерно постоянной до 160 А. Но при токах более 100 А в центре участков образуются заметные лунки.

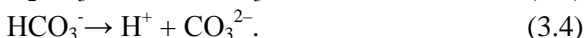
**Продукты процесса обработки.** Следует отметить, что после процесса обработки наблюдается уменьшение рН электролита в различных экспериментах от 0,2 до 0,5, что свидетельствует об увеличении концентрации катионов  $H^+$  в растворе. Это, по-видимому, объясняется образованием в процессе обработки углекислого газа вследствие взаимодействия паров анода и кислорода, образующегося при термоллизе воды:



Углекислый газ взаимодействует с водой с образованием угольной кислоты:



которая, в свою очередь, диссоциирует на ионы водорода  $H^+$  и отрицательные радикалы  $CO_3^{2-}$ :



Кроме этого при дуговом разряде в электролит попадают частицы графита и сажи, основная часть которых формирует порошкообразный осадок. Часть продуктов остается тонким слоем на водной поверхности.

С целью анализа продуктов процесса обработки фрагменты таких слоев собирали с поверхности электролита на бумажный фильтр или на алюминиевую фольгу и исследовали на сканирующем электронном микроскопе. При анализе СЭМ-изображений установлено, что данные фрагменты представляют собой тонкодисперсные частицы сажи (рис. 3.5).

При использовании смешанных электродов, содержащих никель, в сажевых отложениях встречаются наноразмерные образования, соответствующие по размерам углеродным нанотрубкам (рис. 3.6), имеющие в своем составе, согласно данным энергодисперсионного анализа, постоянное (округленное) соотношение (ат. %) C/Ti/Ni – 70/20/10.

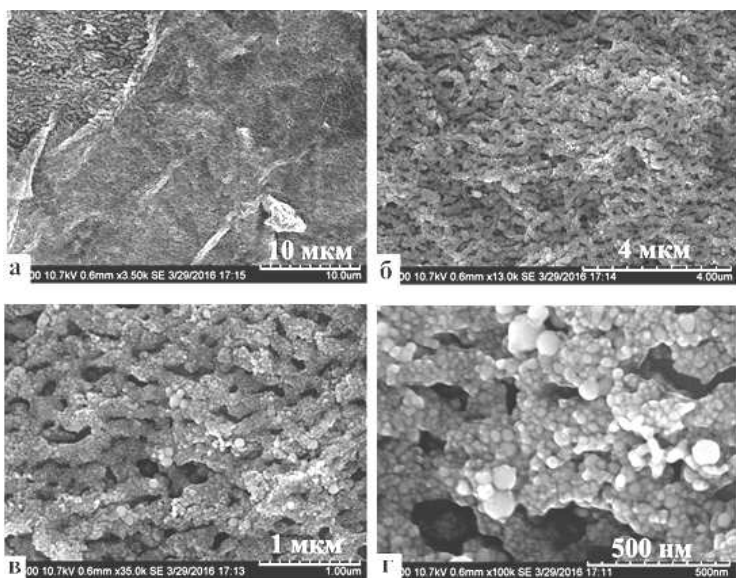


Рис. 3.5. Сэм-изображения углеродных слоистых фрагментов, образовавшихся в процессе электродуговой обработки

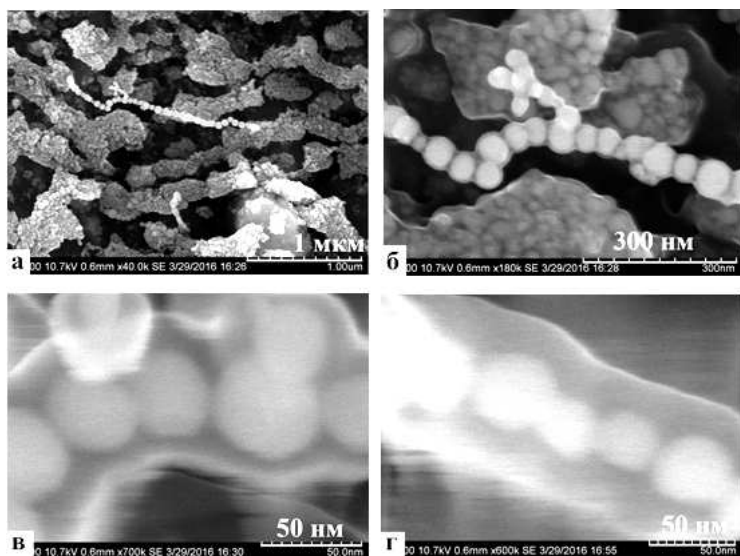


Рис. 3.6. Сэм-изображения наноразмерных образований на основе углерода, титана и никеля

По внешнему виду данные образования имеют схожесть с нанотрубками, заполненных металлами [172]. Попытки подтвердить или опровергнуть это предположение с использованием метода КР не увенчались успехом из-за незначительного количества подобных нанообразований в общем количестве сажевых отложений. Выделять же их из общей массы, несмотря на несомненный научный интерес, не входило в задачи данной работы, поэтому авторы ограничатся здесь лишь общими наблюдениями (рис. 3.7).

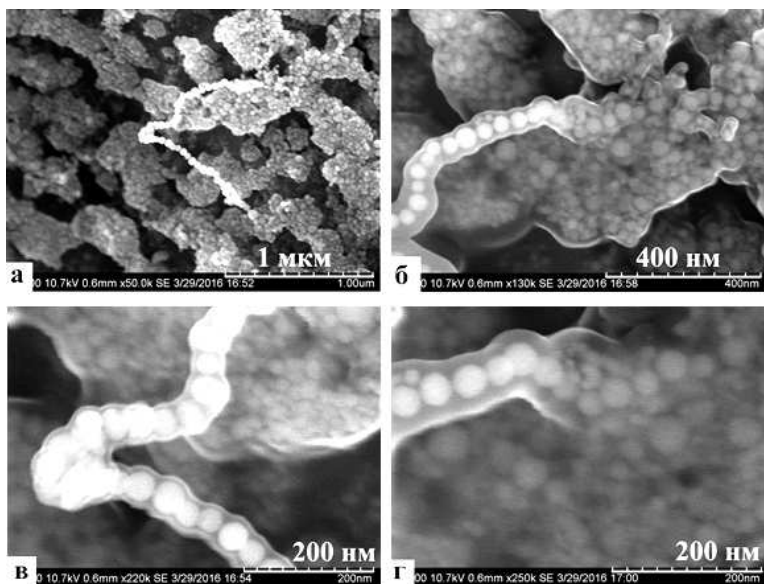


Рис. 3.7. Сэм-изображения наноразмерных образований на основе углерода, титана и никеля

### 3.2. Исследование фазового и элементного состава обработанной поверхности титановых сплавов

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре «Bruker D8 ADVANCE» в  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучении; идентификацию полученных рентгенограмм выполняли по программе EVA с банком порошковых данных PDF-2. Микроструктуру модифицированного слоя, а также его элементный состав исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа EVO-50XVP

с рентгеновским спектрометром INCA 350 Energy и сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 с приставкой для энерго-дисперсионного анализа Thermo Scientific. Спектры комбинационного рассеивания снимали на конфокальном Raman микроскопе WiTec alpha500. Длина волны лазера 532 нм, время накопления сигнала 0.5 с, с усреднением по 10 спектрам, погрешность измерения  $4 \text{ см}^{-1}$ .

По данным рентгенофазового анализа (рис. 3.8а), на поверхности обработанных образцов до шлифовки наряду с пиками, соответствующими фазам титана и рутила, видны пять четких пиков в области  $2\theta = 36, 42, 61, 72$  и  $76^\circ$ , соответствующих плоскостям (111), (200), (220), (311) и (222) фазы карбида титана [102].

Рутил образуется в виде тонкой пленки на обработанной поверхности при остывании образца в момент затухания дугового разряда: в условиях использования водного электролита обеспечивается высокая скорость охлаждения локального объема материала. При последующей шлифовке образцов тонкий рутильный слой удаляется, остаются – Ti и TiC (рис. 3.8б). Характерный вид обработанной поверхности до и после шлифования представлен на рис. 3.9.

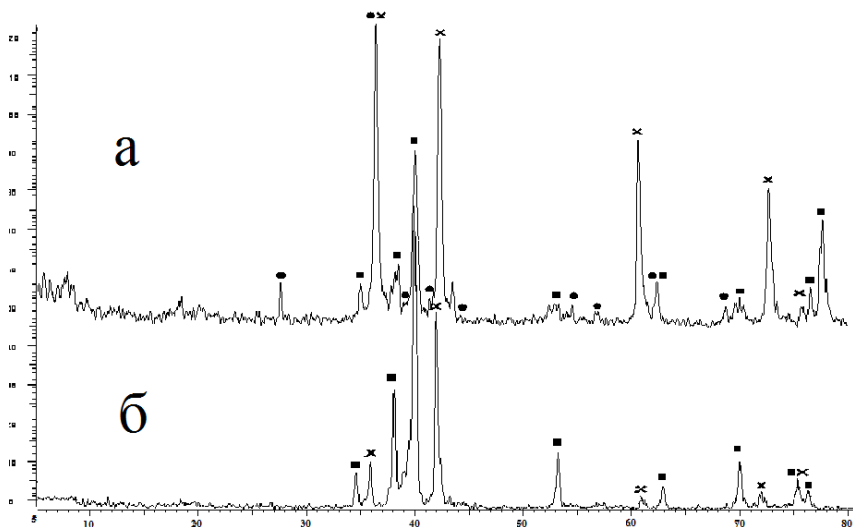


Рис. 3.8. Рентгенограммы титановых образцов: а) до шлифовки, б) после шлифовки (● –  $\text{TiO}_2$  (рутил), ■ – Ti, x – TiC)

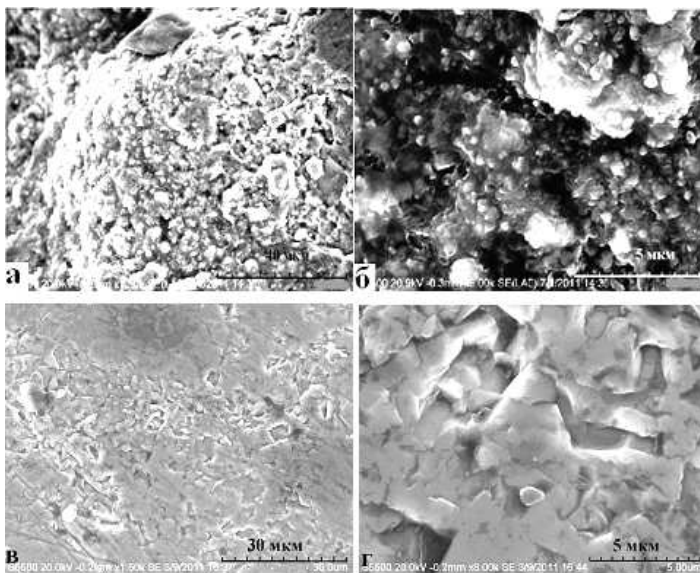


Рис. 3.9. Микрофотографии обработанной поверхности титанового сплава:  
а, б – до шлифовки; в, г – после шлифовки

Элементный состав в различных точках обработанной поверхности до и после шлифовки представлен в табл. 3.2.

Таблица 3.2

**Элементный состав локальных участков до и после шлифовки  
(ат. %)**

№	До шлифовки				После шлифовки			
	Ti	C	O	Др.	Ti	C	O	Др.
1	30,07	32,76	37,16	0,01	64,21	35,79	-	-
2	29,87	27,65	42,46	0,02	65,25	34,75	-	-
3	38,03	39,63	22,34	-	64,08	35,92	-	-
4	27,15	4,69	68,15	0,01	66,31	33,69	-	-
5	23,69	19,59	56,72	-	62,44	37,56	-	-

Из приведенных данных можно сделать вывод, что при дуговом разряде в водном электролите с использованием графитового анода в объеме катодно-поляризованного титанового сплава формируется фаза карбида титана, не содержащая кислород. Кислород присутствует только в составе окислов на поверхности до шлифовки. Из таблицы также видно, что соотношение титана и углерода составляет в среднем  $Ti:C=2:1$ , т.е. объемная доля титана примерно в 2 раза больше, чем углерода.

При анализе рентгенограмм обработанных образцов в различных случаях наблюдается смещение пиков, соответствующих карбиду титана, что связано с изменением периода его кристаллической решетки. Изменение параметров решетки карбида титана могут объясняться как его дефектностью по углероду, так и наличием примесей [60]. Период решетки формируемой фазы  $TiC$  соответствует в различных случаях как стехиометрическому карбиду титана, не содержащему кислорода и других примесей ( $a_0 = 4.326 \text{ \AA}$ ), так и нестехиометрическому, либо содержащего примеси ( $a_0 = 4.3300 \text{ \AA}$ ,  $4.317 \text{ \AA}$ ). Однако при проведении энерго-дисперсионного анализа поверхности идентифицируются только  $Ti$  и  $C$  без посторонних примесей, следовательно, данное несоответствие, скорее всего, следует объяснять различной стехиометрией формируемой фазы  $TiC$ .

Вывод о различной стехиометрии получаемого  $TiC$  подтверждается данными по КР (рис. 3.10).

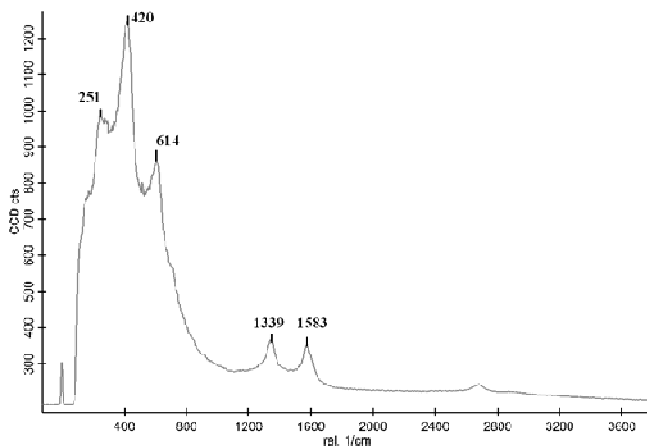


Рис. 3.10. Характерный КР-спектр, полученный с поверхности обработанных образцов

Пики спектра 251, 420 и 614  $\text{см}^{-1}$  относятся к фазе TiC [173]. Как отмечается в работах [174, 175], стехиометрический TiC не имеет рамановских активных колебательных мод, а все рамановские пики появляются благодаря углеродным вакансиям и относятся к  $\text{TiC}_x$ , где  $x < 1$ ; с уменьшением  $x$ , пики должны расширяться. Поэтому наличие ярковыраженных пиков свидетельствует о нестехиометрическом составе получаемого карбида титана.

Кроме того, при анализе спектров комбинационного рассеяния установлено, что на поверхности образцов после шлифовки присутствует углерод (пики 1339 и 1583  $\text{см}^{-1}$  [173]). Тот факт, что наличие свободного углерода на обработанной поверхности не выявлено с помощью РФА, свидетельствует о том, что углерод присутствует в виде аморфной фазы. Присутствие свободного углерода следует объяснять условиями электродуговой обработки, при которых не весь перенесенный с анода углерод прореагировал с титаном, часть углерода неизбежно остается на поверхности в свободном виде.

### **3.3. Травление обработанной поверхности титановых сплавов в неорганических кислотах для исследования ее микроструктуры**

В программе поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2, которая используется при выполнении рентгенофазового анализа, представлены данные по стехиометрическому TiC. Это значит, что по линиям спектра, соответствующим на рентгенограмме карбиду титана, может быть идентифицирован лишь стехиометрический состав TiC (т.е.  $\text{Ti/C}=1/1$ ). Отклонение состава TiC от стехиометрического может составлять несколько сотых долей. Но исходя из данных элементного анализа титана на поверхности должно быть больше примерно в два раза  $\text{Ti:C}=2:1$ . Таким образом, сопоставляя данные РФА и элементного анализа, можно заключить, что обработанная поверхность не состоит целиком из карбида титана, а имеет в составе кристаллы карбида титана наряду с несвязанным титаном.

Выявить микроструктуру обработанной поверхности можно методом селективного травления, т.е. вытравливания одной из двух фаз. Для этого необходим раствор, агрессивный для одной из двух фаз (титана или TiC) и химически инертный для второй.

Как известно [102], смесь кислот  $\text{HF} + 3\text{HNO}_3$  является для карбида титана очень агрессивной при любых температурах. Титан же



и его сплавы в этой смеси обладают большей стойкостью. Таким образом, если карбидный слой, полученный на титановом сплаве, обработать данной смесью, то карбид титана должен вытравиться с поверхности гораздо быстрее титана, что позволит судить о распределении зерен TiC и титана в данном объеме сплава.

Травление шлифованной поверхности в указанной смеси кислот производили в течение 20–30 секунд, отмывали в дистиллированной воде и анализировали на электронном микроскопе. Микроструктура поверхности после травления показана на рис. 3.11 [158].

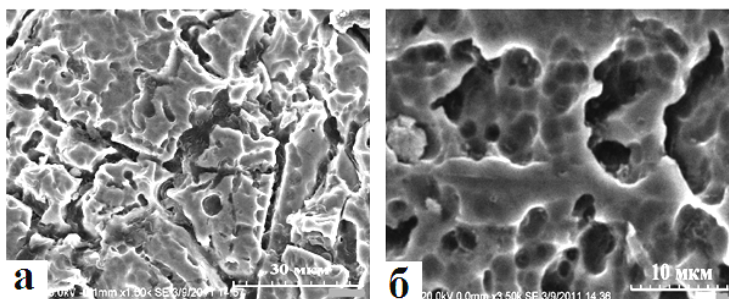


Рис. 3.11. Микрофотографии обработанной поверхности после травления

На микрофотографиях поверхности отчетливо просматривается пористая микроструктура. Элементный состав поверхности: 97–100 масс. % Ti, 0–3 масс. % C. Очевидно, что на месте образовавшихся пор находились вытравленные зерна TiC.

Оценивая площадь вытравленной поверхности, можно судить о площади, занимаемой зернами TiC до травления. Из рисунка видно, что площадь, занимаемая титаном, сопоставима с общей площадью пор. Таким образом, титан, идентифицируемый на поверхности по данным элементного анализа, относится и к карбиду титана, и к несвязанному титану, то есть в соотношении Ti:C титана должно быть всегда больше, в данном случае 2:1. Также исходя из масштаба снимков можно сделать вывод о размерах карбидных зерен. Они составляют от одного до нескольких десятков микрометров.

Однако при использовании смеси HF + 3HNO<sub>3</sub> возможно только непродолжительное травление (5–30 с), так как более длительное взаимодействие сплава с раствором приводит к заметному травлению титановой матрицы (титан взаимодействует с плавиковой кислотой с образованием TiF<sub>3</sub> и H<sub>2</sub> [176]), что, в свою очередь, влияет

на морфологию образовавшихся пор. Кратковременное же взаимодействие с раствором зачастую не позволяет добиться полного вытравливания TiC с поверхности сплава, что также не дает четкого представления о реальной микроструктуре композитного слоя.

Так, в растворе HF + 3HNO<sub>3</sub> в первую очередь начинают вытравливаться зерна карбида титана, но при увеличении времени травления вся поверхность композитного слоя равномерно деградирует, подвергаясь воздействию раствора (рис. 3.12). Кроме того, по данным энерго-дисперсионного анализа, на исследуемой поверхности идентифицируется углерод, что можно отнести как к недостаточно очищенной поверхности после травления, так и к следам TiC. Следовательно, в данном растворе четкая селекция фаз титана и карбида титана (а значит – и выявление микроструктуры композитного слоя) весьма затруднительна [177].

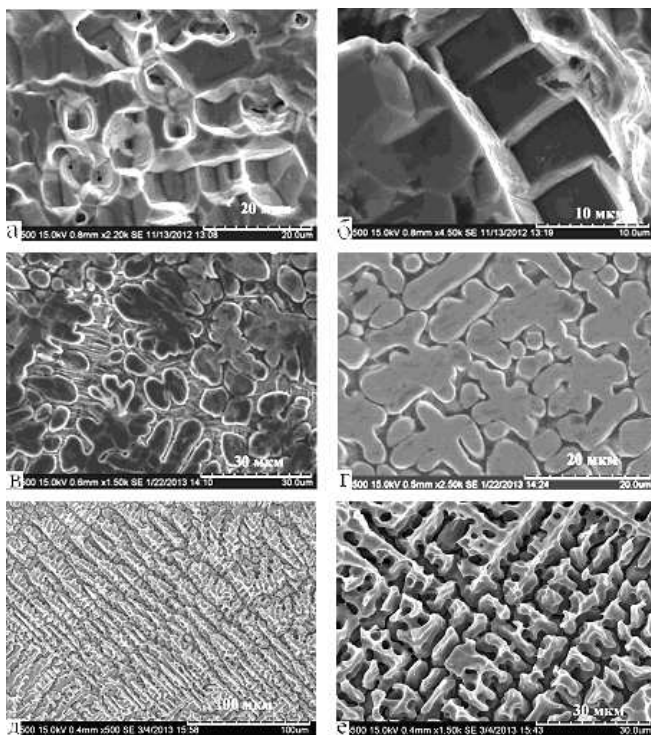
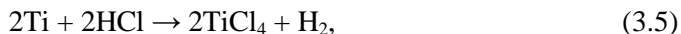


Рис. 3.12. Поверхность композитного слоя Ti-TiC после травления в смеси HF + 3HNO<sub>3</sub> (а, б – до 2 мин., в, г – 2 часа, д, е – 24 часа)

Как известно [60, 176], карбид титана, в отличие от титана, имеет высокую стойкость к соляной кислоте. Следовательно, в HCl возможно селективное травление композита Ti-TiC. В этом случае титан при повышенных температурах (50–80°C) должен активно взаимодействовать с кислотой по реакции:



а зерна карбида титана останутся на поверхности.

В азотной кислоте, по данным [60], порошок карбида титана растворяется полностью за 24 часа даже при комнатной температуре. Титан же, благодаря способности пассивироваться в окислительных средах, обладает повышенной стойкостью в HNO<sub>3</sub> при температурах до 100°C [176]. Следовательно, необходимо рассмотреть результаты травления в обеих кислотах – HCl и HNO<sub>3</sub>. В первом случае должна растворяться титановая матрица, во втором – TiC.

**Травление в HCl** производили путем нагрева раствора с образцами до 80°C в течение 60 с. После этого образцы промывали в дистиллированной воде и сушили при 100°C. Микрофотографии поверхности после травления приведены на рис. 3.13.

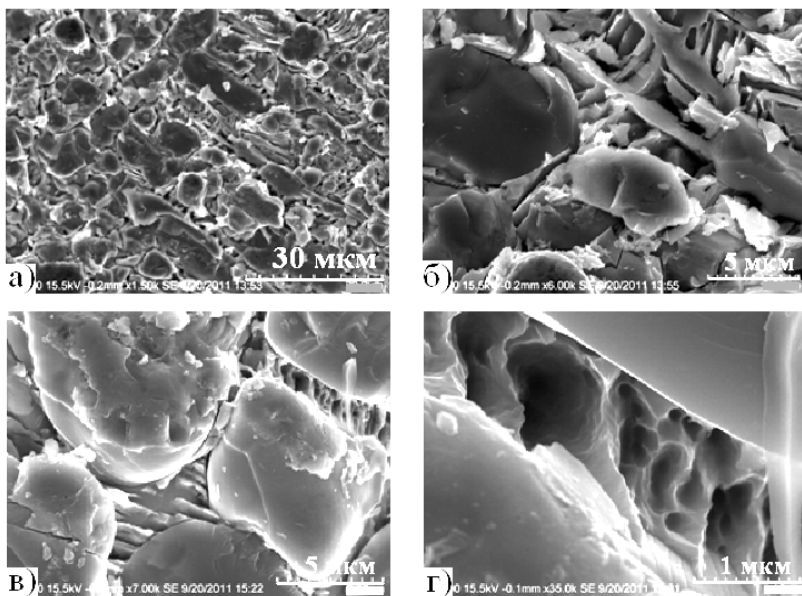


Рис. 3.13. Поверхность композитного слоя Ti-TiC после травления в HCl

Как видно из рисунка, на поверхности после травления различимы зерна сферической формы размером в несколько микрометров. Содержание в них углерода (по данным элементного анализа) изменяется в довольно широких пределах: от 5 до 19 масс. %. Состав вытравленной матрицы (рис. 3.13г) – 100% титан. Однако на рентгенограммах образцов после травления наблюдается значительное смещение линий, соответствующих карбиду титана, что может являться результатом образования более развитой поверхности в процессе травления или взаимодействием TiC с соляной кислотой. Как отмечалось ранее, зерна карбида титана в составе композитного слоя имеют различную стехиометрию. А высокую устойчивость в соляной кислоте имеет только стехиометрический карбид титана, и, как подчеркивается в работе [60], с ростом дефектности по углероду в среде хлора при температурах выше 40 °С TiC все же образует TiCl<sub>4</sub>.

Таким образом, травление композитного слоя Ti-TiC в соляной кислоте сопровождается удалением титановой матрицы и позволяет выявить зерна карбида титана на поверхности сплава. Но при этом TiC может взаимодействовать с кислотой, что будет искажать представление о реальной микроструктуре слоя.

После *травления в азотной кислоте* композитного слоя Ti-TiC в течение суток при комнатной температуре на поверхности просматриваются вытравленные включения (рис. 3.14), но, по данным элементного анализа, содержание углерода на поверхности достигает 5 масс. %. Это свидетельствует о неполном вытравливании зерен TiC и объясняется, по-видимому, достаточно медленным взаимодействием карбида с кислотой из-за пассивации титановой матрицы.

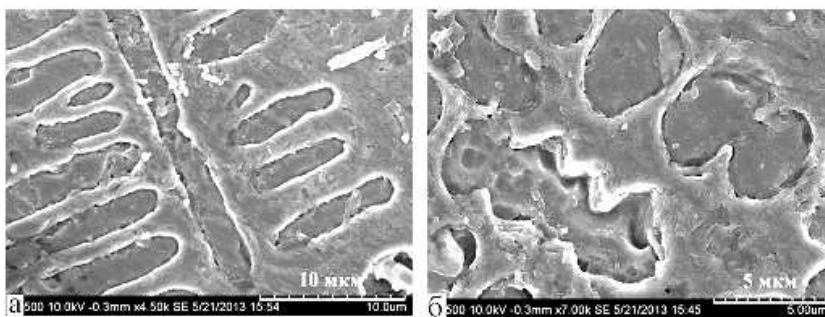


Рис. 3.14. Поверхность композитного слоя Ti-TiC после травления в HNO<sub>3</sub> 24 часа при комнатной температуре

Для практически полного вытравливания зерен карбида необходимо более продолжительное травление или нагрев до температур ниже 100°C, чтобы не инициировать процесс растворения титана. Микрофотографии поверхности после выдержки 7 суток при комнатной температуре в концентрированной азотной кислоте представлены на рис. 3.15.

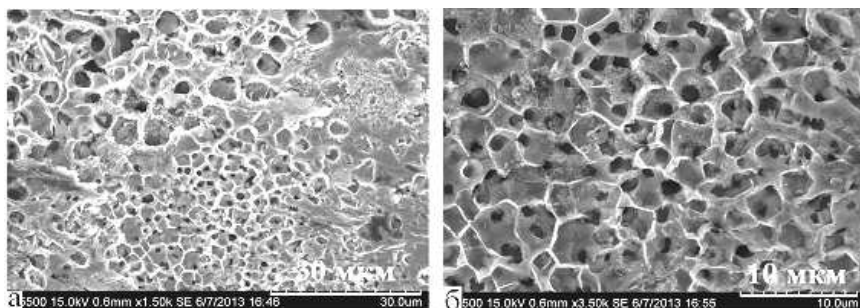


Рис. 3.15. Поверхность композитного слоя Ti-TiC после травления в  $\text{HNO}_3$  7 суток при комнатной температуре

На снимках четко просматриваются следы от вытравленных карбидных включений. При этом титановая матрица не подвергается воздействию азотной кислоты. По данным энерго-дисперсионного анализа, углерод после травления на поверхности не идентифицируется (за исключением отдельных локальных областей, где содержание углерода достигает 1 масс. %).

Таким образом, при использовании азотной кислоты в качестве травящего раствора получены наиболее точные результаты по селективному травлению композита Ti-TiC для выявления его микроструктуры, хотя длительность самого процесса травления при этом значительно увеличивается.

#### **3.4. Влияние времени воздействия дугового разряда на микроструктуру композита Ti-TiC**

Подобрав оптимальный состав травящего раствора и продолжительность процесса травления, необходимо установить, как влияет на микроструктуру композитного слоя (локальных участков) и морфологию зерен TiC продолжительность дугового разряда.

Время воздействия дугового разряда фиксировали при помощи электронного секундомера (ошибка измерения 0,2 с). Время воздействия дугового разряда  $\tau$  на поверхность титанового сплава было выбрано 1, 2 и 3 секунды. Более длительное поддержание дугового разряда при используемом диаметре анода ( $d_a = 4$  мм) затруднительно ввиду самопроизвольного затухания, которое происходит из-за эрозии анода и увеличения межэлектродного расстояния.

При увеличении времени воздействия  $\tau$  дугового разряда на поверхности до шлифовки более отчетливо различимы кристаллические включения (рис. 3.16). Причем с продолжительностью воздействия растет дисперсность таких включений. В среднем по поверхности образцов, обработанных при  $\tau = 1$  и 2 с (рис. 3.16 а и б соответственно), соотношение титана и углерода (Ti:C) по данным энерго-дисперсионного анализа колеблется в пределах от 2:1 до 3:1 независимо от места положения на локальном участке воздействия (в центре или на периферии).

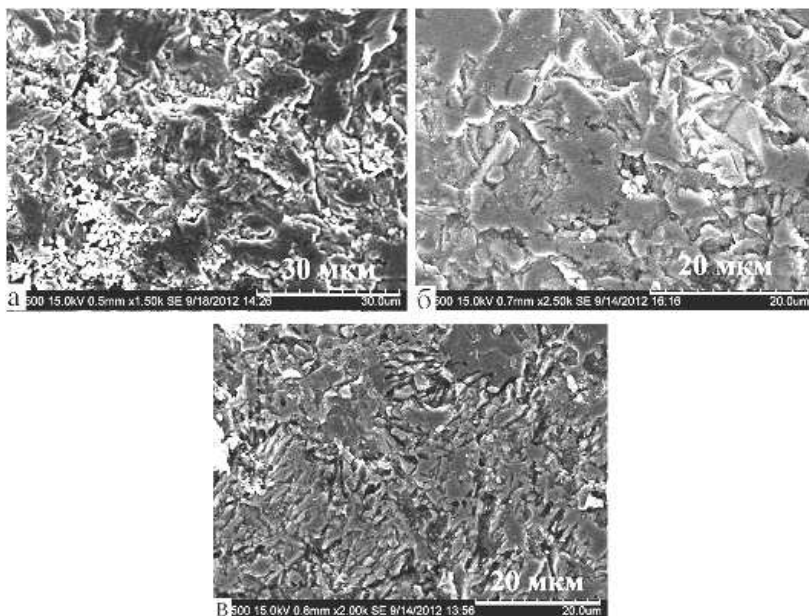


Рис. 3.16. Поверхность титанового сплава после обработки при времени воздействия  $\tau$ : а – 1 с; б – 2 с; в – 3 с (центральная область участка)

Также при увеличении времени воздействия на поверхности локальных участков визуально становятся все более различимы две области с четкими границами (рис. 3.17): периферийная область, имеющая приблизительно одинаковое соотношение  $Ti:C = 3:1$  на всех образцах (рис. 3.17, обл. 1) и ярковыраженная центральная область, отличающаяся более темным цветом, на поверхности которой значительно больше содержание углерода –  $Ti:C$  близко к  $1:1$  (рис. 3.17, обл. 2).

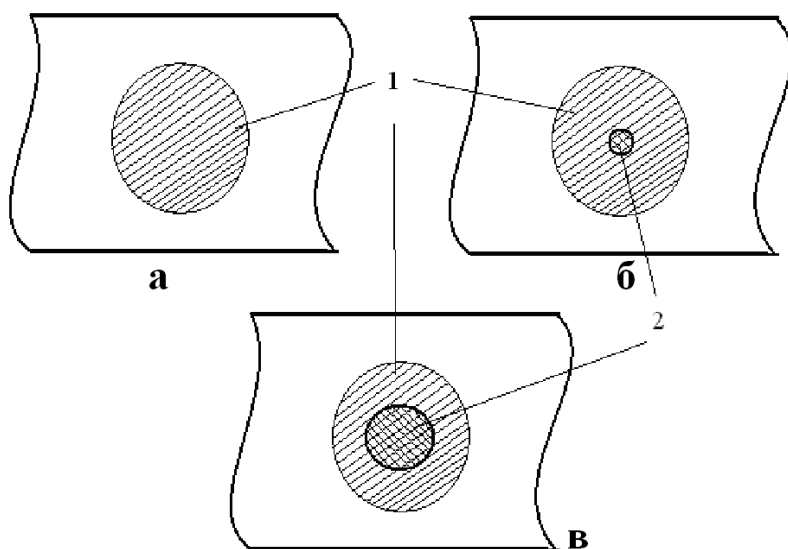


Рис. 3.17. Схематическое изображение локальных карбидсодержащих областей (при  $t$ : а – 1 с; б – 2 с; в – 3 с)

Вследствие этого на образцах, обработанных 2 и 3 с, соотношение  $Ti:C$  отличается неравномерностью: по поверхности центральной области  $Ti:C$  близко к  $1:1$  (рис. 3.17, обл. 2), за ее пределами количество углерода значительно уменьшается и соответствует значениям на других образцах,  $Ti:C = 3:1$  (рис. 3.17, обл. 1). Тонкодисперсные включения, наблюдаемые на поверхности области 2 после шлифовки (рис. 3.18), если учесть соотношение титана и углерода –  $1:1$ , представляют собой кристаллы  $TiC$ , размеры которых варьируются от сотен нанометров до нескольких микрометров.

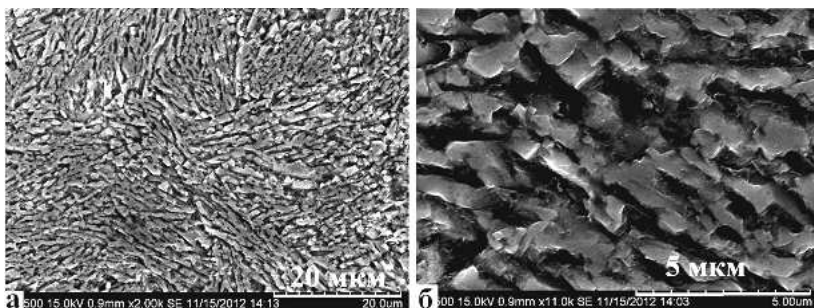


Рис. 3.18. Поверхность обл. 2 на рис. 3.17 после шлифовки

На рисунках 3.19–3.21 показаны микрофотографии поверхности образцов после шлифовки и травления в азотной кислоте. По данным энерго-дисперсионного анализа, состав на поверхности – 98–100 ат. % титан.

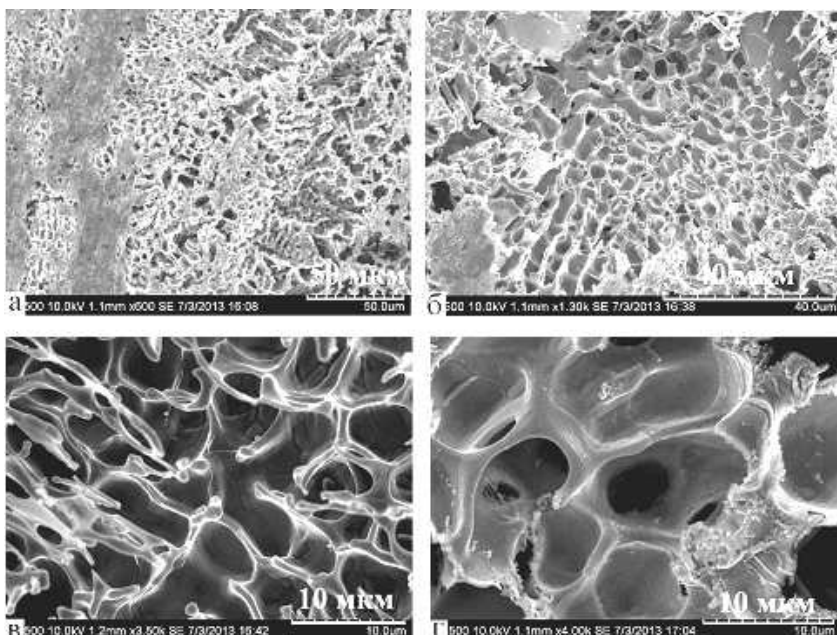


Рис. 3.19. Поверхность титанового сплава после электродуговой обработки ( $\tau = 1$  с) и травления



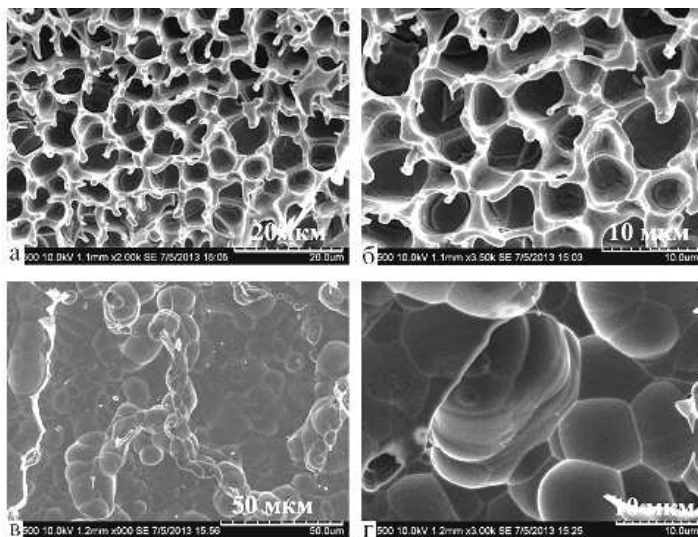


Рис. 3.20. Поверхность титанового сплава после электродуговой обработки ( $\tau = 2$  с) и травления (а, б – периферийная область, в, г – центральная область участка)

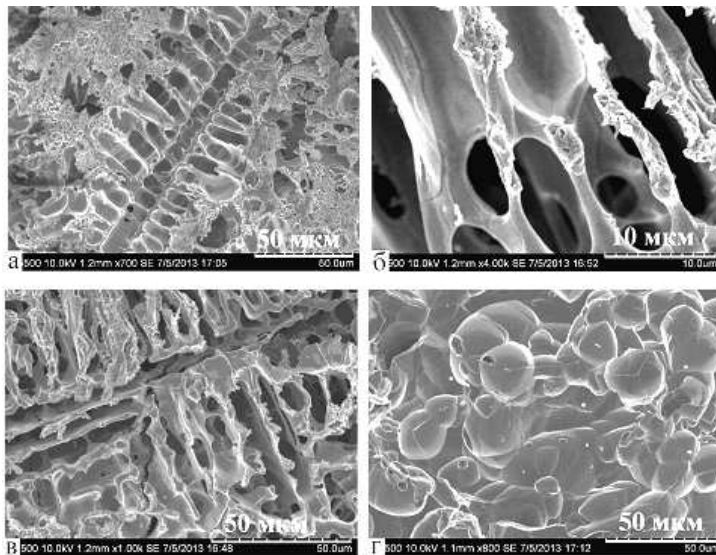


Рис. 3.21. Поверхность титанового сплава после обработки ( $\tau = 3$  с) и травления (а – в – периферийная область, г – центральная область участка)

После травления образцов, обработанных при  $\tau = 1$  и  $2$  с (рис. 3.19 и 3.20, соответственно), следы, оставшиеся от карбидных включений, представляют собой сеть ячеек округлой формы, разделенных титановой связкой. Размеры зерен TiC составляют от единиц до десятков микрометров. Такая микроструктура характерна для всей поверхности локального участка при  $\tau = 1$  с. На образцах, имеющих четко выраженную центральную область ( $\tau = 2$  с), такая микроструктура характерна только для периферийных зон участка. В центре же, где соотношение Ti:C близко к 1:1 (рис. 3.20 в, г), более тесное расположение карбидных включений препятствует образованию «ячеистой» микроструктуры с прослойками титановой связи.

На периферийных зонах образцов, обработанных 3 с (рис. 3.21а–в), форма карбидных включений заметно изменяется: вместо отдельных округлых зерен наблюдаются дендриты, вытянутые в направлении центра участка. Длина их может достигать 200 мкм, ширина – 3–10 мкм.

Форма и размеры подобных включений TiC в титановой матрице согласуются с полученными результатами при использовании в качестве травящего раствора  $\text{HF} + 3\text{HNO}_3$  (рис. 3.22).

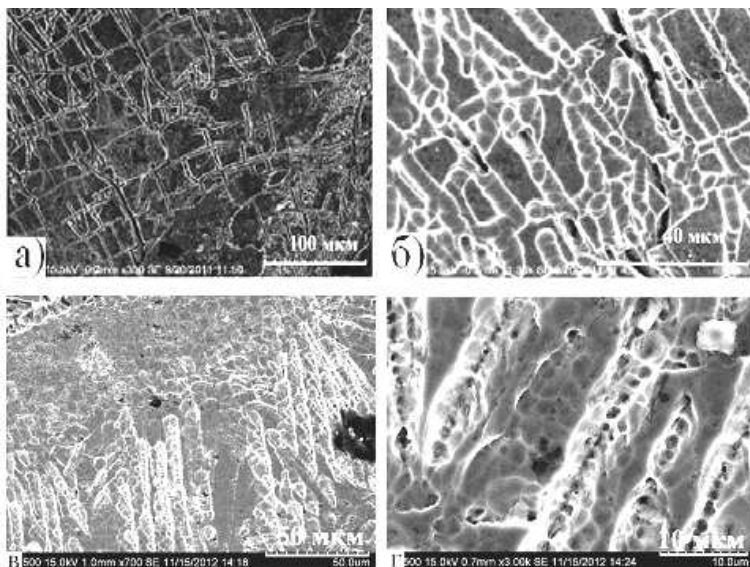


Рис. 3.22. Поверхность титанового сплава после обработки и травления в смеси  $\text{HF} + 3\text{HNO}_3$

Формирование в центре образцов с  $\tau = 3$  с тонкодисперсных кристаллических зерен с высоким содержанием углерода (рис. 3.18), очевидно, связано с тем, что именно центральная область локального участка на катоде в момент плазменного воздействия обладает максимальной температурой (относительно периферийных областей), и именно туда поступает большее количество паров анода (углерода), а высокая скорость охлаждения приводит к снижению скорости роста зародышей карбидной фазы и формированию дисперсной структуры.

Рост карбидных зерен в длину на периферийных зонах (на образцах с  $\tau = 3$  с), по-видимому, является результатом наложения нескольких факторов – не только достаточно длительное воздействие на поверхность высоких температур, способствующих формированию TiC на периферии участка, но и градиент температур между центральной и периферийной зонами, обуславливающий направленный рост зерен.

Приведенные выше структуры характерны для образцов, обработанных с ограничением времени горения дуги. Если изменить условия эксперимента и не контролировать время горения дуги, то процесс будет продолжаться до самопроизвольного затухания. В этом случае титановый образец будет плавиться, расплавленный объем кристаллизуется в виде капли. Остывшую каплю разрезали пополам и готовили поперечный шлиф для изучения ее микроструктуры (рис. 3.23).

Аналогично описанным выше примерам, в застывшем объеме расположена область с максимальным содержанием углерода (темная область). Высокое содержание углерода, а также высокие скорости нагрева и охлаждения привели к образованию трещин в этой области.

Фазы, идентифицируемые на поверхности при помощи рентгеновского анализа, – Ti и TiC. В темных областях общее содержание углерода достигает 50 ат. %, по мере удаления от центральной области уменьшается до 20 ат. %, и поверхность приобретает более светлый оттенок. По мере удаления от центральной области изменяется морфология карбидных зерен и соотношение в них титана и углерода. При этом, как и в случае с контролируемой продолжительностью дугового разряда, в центральных областях карбидные зерна имеют глобулярную форму, а в периферийных зонах – дендритную. Стехиометрическое соотношение (Ti:C = 1:1) достигается лишь в довольно небольшой области, непосредственно прилегаю-

шей к микротрещине. Далее состав постепенно становится все более дефектным по углероду. По данным энерго-дисперсионного анализа в точках между дендритными зёрнами TiC (рис. 3.23в) идентифицируется 100% титан.

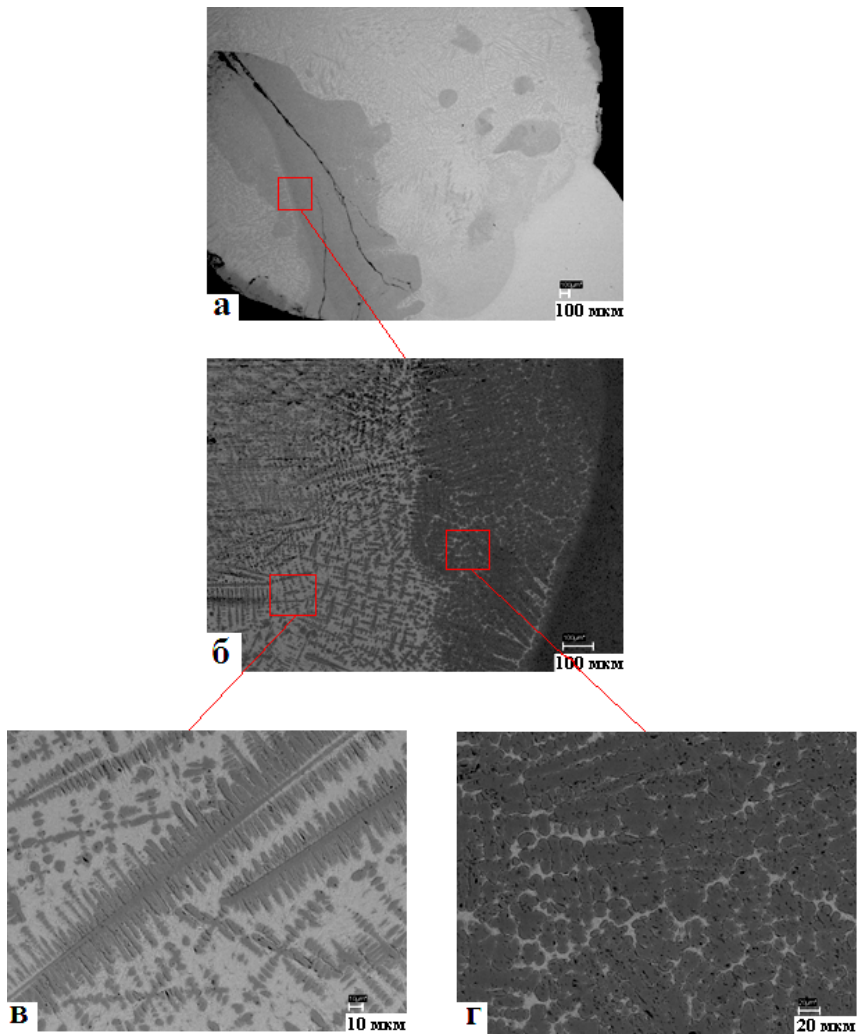


Рис. 3.23. Структура поверхности среза расплава при неконтролируемом по времени дуговом разряде

Таким образом, при увеличении времени воздействия электродугового разряда на поверхность катодно-поляризованных титановых сплавов ВТ1-0 и ПТЗ-В, с использованием графитового анода увеличивается общее содержание углерода и карбида титана в локальных объемах сплава. С ростом времени воздействия наблюдается также разделение локального объема на центральные и периферийные зоны, резко отличающиеся по составу, морфологии и размерам зерен TiC [178].

## Глава 4. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ti-TiC

---

---

### 4.1. Механические свойства обработанной поверхности

В предыдущей главе, как указано (п. 3.1), состав и структуру композитного покрытия Ti-TiC изучали на отдельных локальных участках, сформированных электродуговым способом без перемещения электродов. В данной главе и далее функциональные свойства поверхности исследовали на сплошных карбидных покрытиях.

**Микротвердость и модуль Юнга.** Микротвердость поверхности по восстановленному отпечатку определяли на микротвердомере МНТ-10 Microhardness tester, оснащённому микроскопом LEICA DM 4000M (увеличение  $\times 500$ ). Индентор – пирамидка Виккерса, нагрузка 150 г. Модуль Юнга определяли при помощи динамического микротвердомера Dynamic Ultra Hardness Tester DUH – W201 (Shimadzu, Япония).

Микротвердость обработанной поверхности после шлифовки варьируется в широких пределах – от 7,6 до 29,5 ГПа со множеством промежуточных значений (табл. 4.1). Такой широкий интервал значений объясняется как хаотичным расположением зерен TiC по объёму композитного слоя, так и различной стехиометрией самих зерен: как известно [60], микротвердость чистого карбида титана – 30 ГПа – уменьшается по мере дефектности его решетки по углероду.

Изменение микротвердости по толщине карбидного слоя графически показано на рис. 4.1. Максимальные значения достигаются в середине слоя и затем наблюдается постепенное уменьшение до значений микротвердости подложки, что, видимо, следует объяснять соответствующим распределением и плотностью зерен карбида титана по глубине композитного слоя.

Таблица 4.1

**Значения микротвердости поверхности образца ВТ1-0  
на необработанных (№ 1–6) и обработанных при катодной  
поляризации (№ 7–28) участках**

№ изм.	HV, МПа	№ изм.	HV, МПа	№ изм.	HV, МПа
1	4730	11	18920	21	25600
2	5490	12	25550	22	18920
3	4120	13	14420	23	16560
4	4730	14	7930	24	14490
5	4410	15	28790	25	18800
6	5090	16	25800	26	12830
7	16480	17	29480	27	18950
8	7660	18	10200	28	10270
9	8410	19	25850		
10	29510	20	25750		

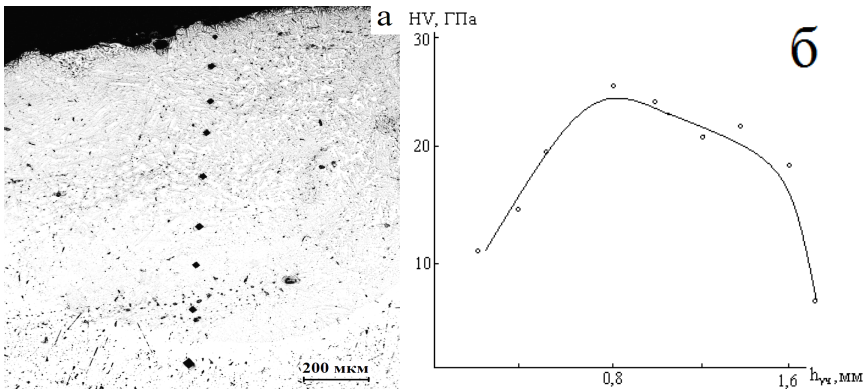


Рис. 4.1. Отпечатки индентора на поперечном срезе карбидного слоя (а), зависимость микротвердости карбидного слоя от его толщины (б)

Значения модуля Юнга композитного слоя, рассчитанные программным пакетом при измерении микротвердости в различных точках, более характерны для титана, чем для монокристаллического карбида титана (табл. 4.2), что, скорее всего, связано с высокой дисперсностью зерен TiC в пластичной титановой матрице.

Таблица 4.2

**Значения модуля Юнга для титана, карбида титана  
и композитного слоя Ti-TiC**

Материал	Ti [101]	TiC [101]	Карбидный слой
Е, ГПа	119	455	115 – 130

**Износостойкость и антифрикционные свойства.** Испытания на износостойкость выполнены на специализированном стенде (АО «Автоваз», г. Тольятти) с возвратно-поступательным движением контртела относительно неподвижного образца. Образцы изготовлены из титанового сплава ВТ1-0 размером 40×10×2, контртело – из стали ШХ15 размером 10×10×4. Параметры испытания: ход контртела – 15 мм; частота вращения вала  $1470 \pm 70$  мин<sup>-1</sup>; трение сухое (без смазки). Время испытания  $\tau$  и нагрузка на образец Р изменялись: режим 1 –  $\tau = 600$  с,  $P = 30$  Н; режим 2 –  $\tau = 1200$  с,  $P = 50$  Н. Приведенные значения износа получены путем усреднения трех результатов испытаний.

Скратч-тестирование проводили на установке Revetest-RST («CSM industries», Швейцария). Метод основан на царапании поверхности пирамидкой Виккерса с заданной нагрузкой и регистрацией параметров процесса – силы трения, коэффициента трения и глубины проникновения индентора в поверхность образца. Испытания проводили при линейно увеличивающейся нагрузке – от 1 до 35 Н.

Трибологические испытания проводили на установке Tribometer TRB («CSM industries», Швейцария) по схеме «шар-диск» с вращением контртела по радиусу в плоскости образца. Контртело – шарик диаметром 6 мм из стали Ac100Cr6 (российский аналог – ШХ15). Испытания проводили в два этапа:

- 1) при постоянной вертикальной нагрузке 10 Н с переменной скоростью скольжения 0,05, 0,1 и 0,2 м/с;
- 2) при постоянной скорости скольжения 0,1 м/с с переменной вертикальной нагрузкой 5, 10 и 20 Н.

Путь трения для каждого испытания составлял 100 м; трение сухое, на воздухе.

Коэффициент трения  $\mu$  определялся путем автоматического пересчета из значений силы трения, фиксируемой в непрерывном режиме. Для скратч-теста использовали прямоугольные образцы



20×10×3 мм, для трибологических испытаний – плоские диски толщиной 3 мм и радиусом 17 мм. Все образцы изготовлены из сплава ВТ1-0. Износ образцов и контртел оценивали по изменению их массы в процессе трения, а также измерением площади поперечного сечения канавки  $S_k$  с помощью профилметра фирмы Taylor Hobson; взвешивание проводили на лабораторных весах с точностью до 0,1 мг.

Изменения массы образцов при испытаниях на износостойкость приведены в табл. 4.3 и на рис. 4.2. Абсолютные значения износа поверхности при испытаниях изменяются по-разному в зависимости от нагрузки и времени испытания, поэтому в таблице также приведены значения износа исходных образцов, отнесенные к износу обработанных образцов  $\Delta m_{исх}/\Delta m_{обр}$ . Это относительное повышение износостойкости остается примерно постоянным при различных режимах испытания – и составляет около 40.

Таблица 4.3

### Износ образцов при испытаниях на износостойкость

№	Режим испытаний	Исходные образцы $\Delta m_{исх}$ , мг	Обработанные образцы $\Delta m_{обр}$ , мг	$\Delta m_{исх}/\Delta m_{обр}$
1	t = 10 мин., P = 30 Н	167,1	4,1	40,76
2	t = 20 мин., P = 50 Н	493,0	12,1	40,74

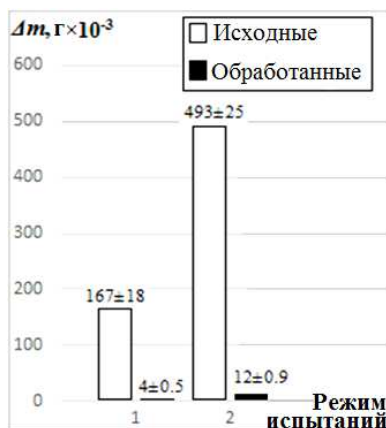


Рис. 4.2. Износ образцов при испытаниях на износостойкость: режим 1 –  $\tau = 600$  с, P = 30 Н; режим 2 –  $\tau = 1200$  с, P = 50 Н

Об общих изменениях образцов в ходе испытаний можно судить по их характерному внешнему виду. На рисунке 4.3 приведены снимки двух образцов (исходного и обработанного) до и после испытаний в режиме 1. Образование на исходном образце канавки с задирами (рис. 4.3в) свидетельствует о значительном износе титановых образцов в ходе испытаний. Образец с предварительно сформированной карбидной дорожкой при том же режиме испытаний не подвергается заметным изменениям.

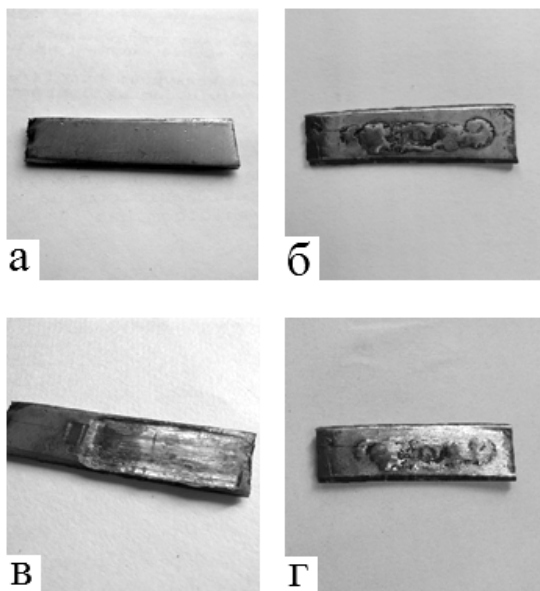


Рис. 4.3. Титановые образцы до испытаний: а) исходный, б) обработанный; после испытаний в режиме 1: в) исходный, г) обработанный

Скратч-тестирование обработанных и необработанных образцов проводилось после шлифовки поверхности (рис. 4.4).

По внешнему виду царапин на исходной поверхности титанового образца (рис. 4.4а) и на поверхности карбидсодержащего слоя (рис. 4.4б) можно заключить, что исходная поверхность имеет значительно меньшую твердость и большую вязкость, о чем свидетельствуют как размеры царапин, так и наличие явных задиrow внутри царапины на исходной поверхности.

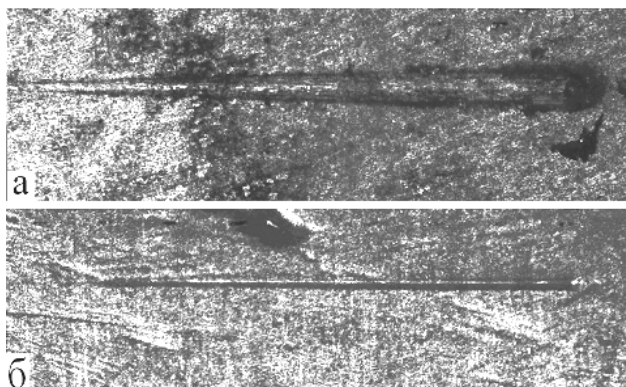


Рис. 4.4. Царапины после скратч-тестирования поверхности сплава ВТ1-0 (а) и карбидсодержащего слоя (б),  $\times 10$

На рисунке 4.5 приведены характерные зависимости силы трения и коэффициента трения от увеличивающейся нагрузки для исходной (необработанной) поверхности титанового сплава ВТ1-0 (а) и карбидсодержащего слоя (б). Из рисунка видно, что после электродуговой обработки коэффициент трения уменьшается в 7–8 раз: на поверхности сплава ВТ1-0 составляет в среднем 0,35–0,4, а для карбидного слоя – около 0,05, что, очевидно, обусловлено присутствием TiC, коэффициент трения которого по большинству материалов значительно ниже, чем у титана и его сплавов.

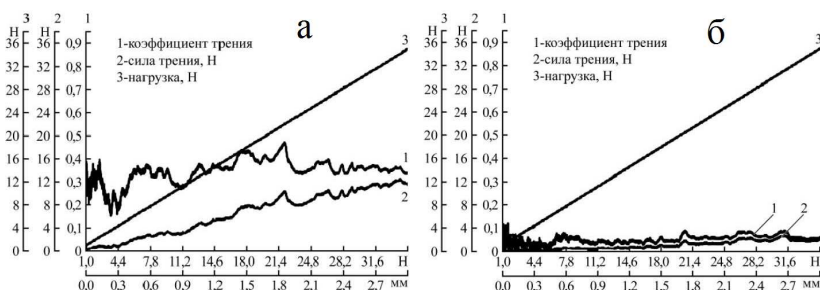


Рис. 4.5. Зависимость коэффициента трения от нагрузки: исходной поверхности (а), карбидсодержащего слоя (б)

Зависимость глубины проникновения индентора  $h$  от увеличивающейся нагрузки и восстановленная глубина после снятия нагрузки  $h_e$  приведена на рис. 4.6. При одинаковой нагрузке (от 0 до

32 Н) индентор проникает в исходную поверхность на глубину около 75 мкм, а после снятия нагрузки за счет упругости материала глубина уменьшается до 20 мкм, в то время как в поверхность карбидного слоя глубина проникновения индентора составляет около 21 мкм, а после снятия нагрузки – около 4 мкм. Такое различие между значениями для исходной поверхности и карбидного слоя объясняется не только высокой твердостью последнего, но и сохранением упругости титановой матрицы.

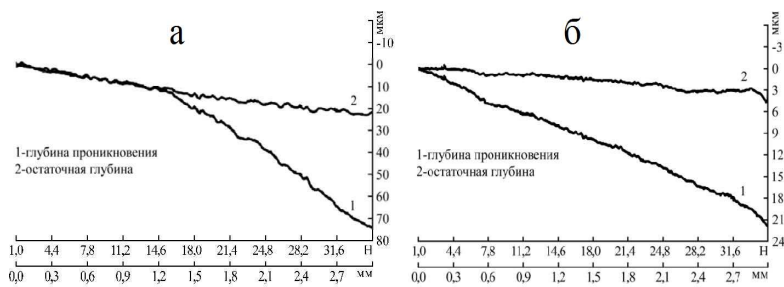


Рис. 4.6. Зависимость глубины проникновения индентора от нагрузки и восстановленная глубина (после снятия нагрузки) при царапании: исходной поверхности (а), карбидсодержащего слоя (б)

Результаты серии подобных испытаний сведены в таблицу (табл. 4.4). Некоторый разброс в значениях параметров при тестировании исходных образцов, видимо, следует отнести к большей их шероховатости.

Таблица 4.4

### Результаты скратч-тестирования поверхности образцов

Образцы	№	$\mu$	$h$ , мкм	$h_b$ , мкм	$\Delta h$ , мкм
Исходные	1	0,3	59	14	45
	2	0,4	68	18	40
	3	0,4	63	19	44
Обработанные	1	0,1	16	4	12
	2	0,1	16	3	13
	3	0,1	13	3	10

При проведении трибологических испытаний на исходных образцах хотя и формируется дорожка трения шириной около 1 мм (рис. 4.7а, б), но в связи с относительно небольшим суммарным путем трения – 100 м – потеря массы самих образцов при этом незначительна (табл. 4.5): при скорости скольжения 0,1 м/с и вертикальной нагрузке 10 Н она составляет 2,5–3 мг. Увеличение массы контртела связано с налипанием титана в процессе трения (рис. 4.8а).

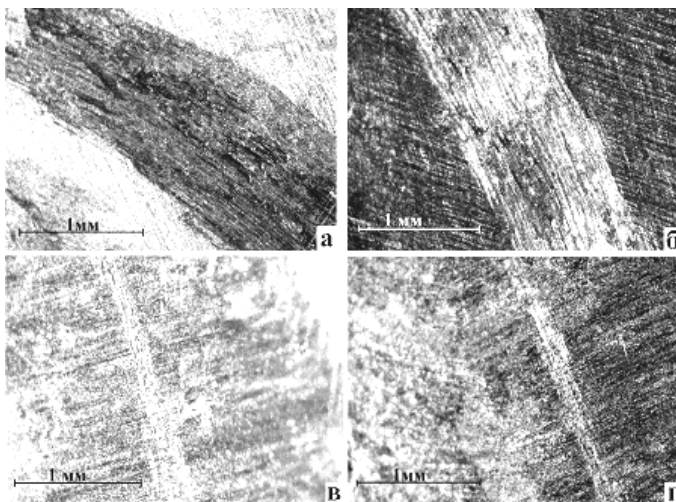


Рис. 4.7. Дорожки трения на исходных (а, б) и на обработанных (в, г) образцах.  $\times 5$

Таблица 4.5

**Результаты трибологических испытаний образцов до и после электродуговой обработки**

Образцы	№	$S_{\text{к}}$ , мкм <sup>2</sup>	$\Delta m$ , мг	$\Delta m_{\text{контртела}}$ , мг
Исходные	1	21701	-2,7	+ 0,1
	2	19871	-2,5	+ 0,1
	3	29824	-3,0	+ 0,5
Обработанные	1	-	0	-0,6
	2	-	0	-0,1
	3*	-	+ 0,6	+0,3

\*суммарный путь – 500 м.

Изменение массы обработанных образцов в ходе испытаний находятся ниже предела измерения прибора. Дорожка трения на обработанных образцах при визуальном осмотре едва различима (рис. 4.7в, г), значение площади поперечного сечения канавки  $S_k$  также находится ниже предела обнаружения профилометра (на уровне шероховатости), но при этом наблюдается износ контртела (рис. 4.8б). Увеличение массы образца и контртела (табл. 4.5, п. 3\*) может быть объяснено окислением обеих поверхностей пары трения. Следует отметить, что столь незначительные величины (десятые доли мг) соизмеримы с ошибкой измерения, хотя и согласуются с условиями эксперимента.

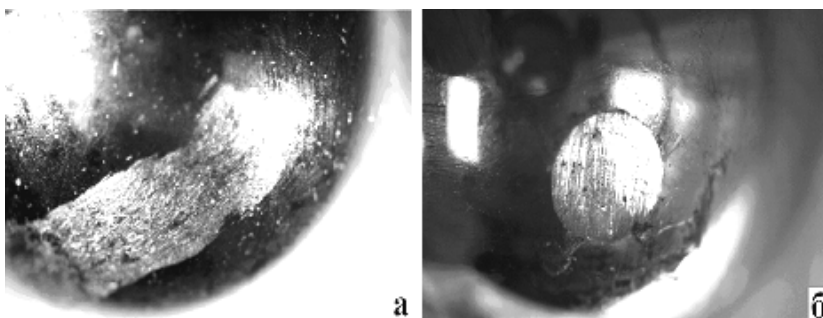


Рис. 4.8. Поверхность контртела после испытаний исходных (а) и обработанных (б) образцов.  $\times 5$

Изменение коэффициента трения в процессе трения исходных образцов в паре со стальным шариком при различных скоростях скольжения и вертикальной нагрузке представлено на рис. 4.9.

При скоростях скольжения 0,1 м/с и 0,2 м/с (при одинаковой нагрузке 10 Н) пары трения демонстрируют схожее фрикционное поведение (рис. 4.9 а): коэффициент трения  $\mu$  сначала возрастает, достигая максимума (около  $\mu=0,5$ ), затем наблюдается некоторое снижение  $\mu$  до значений 0,45. Увеличение  $\mu$  в начале испытаний, видимо, связано с увеличением площади контакта пары (образование канавки), а также с локальным повышением температуры, инициирующим как процессы окисления, так и фазовый переход в титане  $\alpha$  (ГПУ)  $\rightarrow \beta$  (ОЦК), который должен способствовать резкому увеличению коэффициента трения [21, 179]. Необходимо также учитывать, что при трении титана в паре с любым более твердым

материалом присутствует эффект налипания (холодного схватывания) на сопряженную поверхность, в результате чего происходит трение титана по титану, коэффициент трения такой пары приближается к  $\mu$  пары титан-титан, который находится в пределах 0,45–0,55 в зависимости от условий трения. Дальнейшее плавное снижение  $\mu$  в процессе приработки пары трения, возможно, обусловлено образованием оксидов титана, препятствующих схватыванию. Однако подобное явление наблюдалось и в вакууме и объяснено авторами снижением роли деформационного упрочнения (наклепа) [21], в работе [20] авторы связывают это с рекристаллизационными процессами в поверхностном слое титановых образцов.

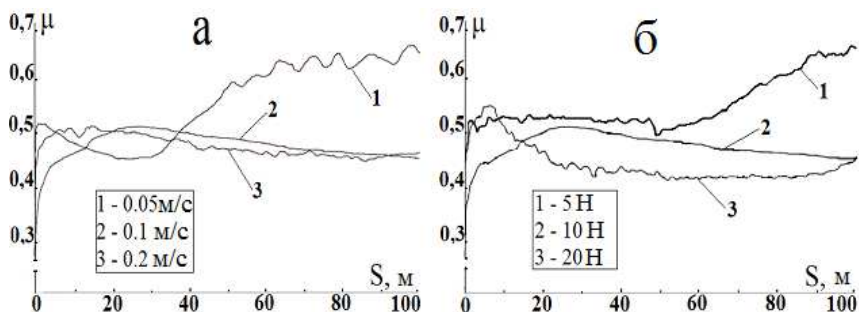


Рис. 4.9. Изменение коэффициента трения при трибологических испытаниях исходных титановых образцов: а) при постоянной нагрузке 10 Н с переменной скоростью скольжения 0,05, 0,1 и 0,2 м/с, б) при постоянной скорости скольжения 0,1 м/с с переменной нагрузкой 5, 10 и 20 Н.

При более низкой скорости скольжения 0,05 м/с, напротив, наблюдается первоначальное снижение коэффициента трения до относительно невысоких значений ( $\mu=0,45$ ) с последующим постепенным нарастанием до значений 0,61–0,65 после прохождения 40 м пути (кривая 1, рис. 4.9 а). Такое поведение пары, возможно, связано с тем, что при низкой скорости скольжения значительно медленнее происходит процесс образования дорожки трения, т.е. площадь контакта пары трения сначала ниже, чем при более высоких скоростях, а образующаяся в процессе трения оксидная пленка выполняет защитную функцию. Однако в процессе дальнейшего трения площадь контакта увеличивается, и роль процессов холодного схватывания

вания, более интенсивных при низких скоростях скольжения, становится определяющей.

При постоянной скорости скольжения (0,1 м/с), но при переменной вертикальной нагрузке наблюдается схожее поведение пар трения (рис. 4.9б): при нагрузке 10 Н и 20 Н кривая коэффициента трения в начале пути проходит через максимум (около  $\mu=0,5$ ) и постепенно снижается до значений 0,40–0,45. При нагрузке 5 Н коэффициент трения остается постоянным на протяжении первых 45 м пути, затем начинает расти, достигая значений 0,63–0,65. Столь близкие значения пути трения, после которых начинается интенсивный рост коэффициента трения (кривая 1 рис. 4.9а и кривая 1 рис. 4.9б), позволяют предположить, что в этих точках увеличения  $\mu$  происходит фазовый  $\alpha \rightarrow \beta$  переход в поверхностном слое титанового образца. Отсутствие данного эффекта при других режимах, видимо, объясняется более активным образованием оксидов при высоких значениях скорости скольжения и вертикальной нагрузки.

Аналогичные данные для обработанных титановых образцов приведены на рис. 4.10.

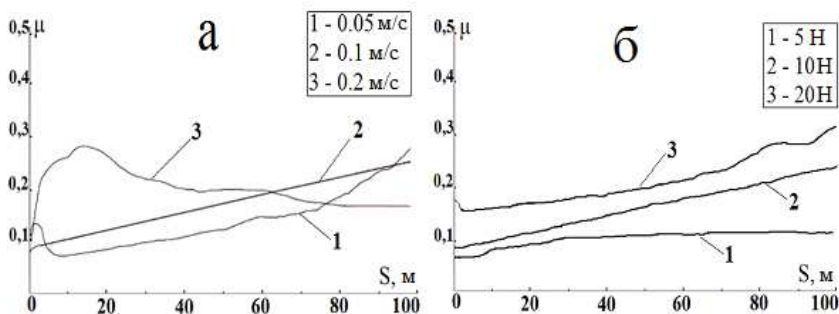


Рис. 4.10. Изменение коэффициента трения при трибологических испытаниях обработанных образцов: а) при постоянной нагрузке 10 Н с переменной скоростью скольжения 0,05 м/с, 0,1 м/с, 0,2 м/с; б) при постоянной скорости скольжения 0,1 м/с с переменной нагрузкой 5, 10 и 20 Н

При трении титановых образцов с композитным Ti-TiC слоем в паре со стальным шариком при различных скоростях скольжения и вертикальной нагрузки неизменно наблюдается линейное увеличе-



ние коэффициента трения. Кривые коэффициента трения отличаются лишь углом наклона в зависимости от условий трения (рис. 4.10). Такое увеличение  $\mu$  при трении обработанных образцов следует связывать с процессом износа стального шарика: в паре с более твердым карбисодержащим слоем локальное повышение температуры в зоне трения значительно больше, чем при трении исходных образцов за счет меньшей площади контакта (канавка практически отсутствует) при одинаковой нагрузке. Это влечет за собой структурные изменения в материале контртела – образование «аустенита трения», сопровождающееся повышением силы трения и износа [179]. По мере износа стального шарика увеличивается площадь контакта пары трения и, как следствие, коэффициент трения монотонно увеличивается.

Таким образом, результаты испытаний показывают, что электродуговая обработка поверхности титановых сплавов (на примере ВТ1-0) графитовым анодом в водном электролите с образованием композитной микроструктуры Ti-TiC способствует значительному повышению антифрикционных свойств поверхности сплава [180].

**Пористость.** Как известно [60, 101], немаловажной характеристикой карбида титана как износостойкого материала является пористость формируемых изделий. К примеру, пористость образцов при использовании порошковых методов может варьироваться в широких пределах и достигать 20% от площади поверхности. С целью измерения пористости формируемых композитных слоев проводили ртутный порометрический анализ, который основан на интрузии ртути в испытываемый образец при контролируемом давлении. Для этого из обработанных образцов при помощи механической гильотины вырезали фрагменты размером 5×5×3 мм и подвергали анализу на приборе Auto Pore IV 9500 (Micromeritics Instrument Corp., США). Ошибка измерения для датчика высокого давления составляет 1% от полной шкалы.

Из полученных данных следует, что композитные слои дорожки, а также одиночные локальные участки, формируемые на титановых образцах, являются беспористыми (рис. 4.11). Незначительное отклонение кривой от нулевой отметки находится в пределах ошибки измерения.

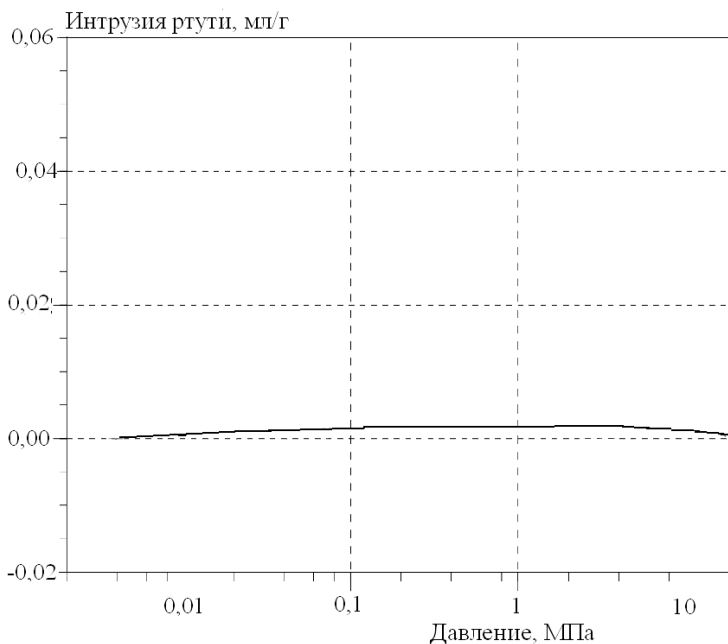


Рис. 4.11. Зависимость интрузии ртути в образец от давления

## 4.2. Термическое поведение композитного слоя

Термическое поведение образцов изучали методом термогравиметрии на дериватографе Q-1500 D системы Ф. Паулик, П. Паулик, Л. Эрдеи фирмы «МОМ» (точность определения температуры  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ). Нагрев производили в платиновых тиглях до  $1000^{\circ}\text{C}$  на воздухе, скорость нагрева составляла  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Для термических испытаний по аналогии с порометрическим анализом фрагменты обработанных образцов из сплава ПТ-3В размером  $5 \times 5 \times 3$  мм вырезали при помощи механической гильотины. Для сравнения использовали аналогичные фрагменты исходного сплава ПТ-3В и образцов чистого TiC, предварительно полученных аргоно-дуговой плавкой в инертной среде из порошков титана и графита. На рисунке 4.12 приведены термогравиграммы указанных материалов.

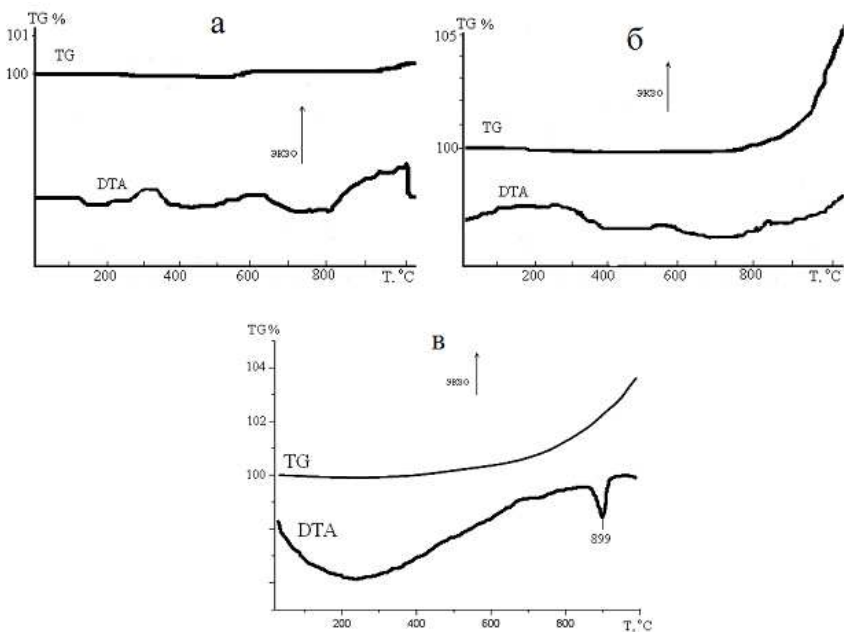


Рис. 4.12. Термогравиграммы образцов: карбида титана, полученного дуговой плавкой (а), обработанных образцов из сплава ПТ-3В (б) и исходного сплава ПТ-3В (в)

Как видно из рисунка, у всех образцов наблюдается привес вследствие окисления титана или  $TiC$  и образования  $TiO_2$ , сопровождающиеся экзоэффектом. Привес титанового сплава начинается примерно после  $400^\circ C$  (рис. 4.12 в), композитных образцов – после  $700^\circ C$  (рис. 4.12 б), что свидетельствует об их более интенсивном окислении по сравнению с образцами  $TiC$ . При нагреве образцов  $TiC$  (рис. 4.12 а) наблюдается сначала незначительная убыль массы навески, а после  $550^\circ C$  – столь же незначительный привес. Это следует объяснять недостаточной чистотой полученных образцов, в которых, очевидно, присутствует как свободный углерод, так и несвязанный титан. Графит, как известно, начинает окисляться на воздухе уже при  $300^\circ C$  с образованием  $CO_2$ , что будет приводить к уменьшению массы навески, а процесс окисления титана сопровождается образованием  $TiO_2$ , что, напротив, будет приводить к привесу образца.

Выдержка при  $1000^\circ C$  не приводит к заметному изменению кривой TG для образцов карбида титана. При выдержке  $1000^\circ C$

композитных образцов активно продолжается процесс увеличения массы навески, связанный с окислением титановой матрицы. После 5 часов выдержки привес составил 24,8% от массы навески.

Привес у композитных образцов начинается при более высоких температурах, чем у необработанного титанового сплава ПТЗ-В, что свидетельствует о большей стойкости композитного слоя к окислению по сравнению с титановым сплавом. При нагреве исходного сплава наблюдается четко выраженный фазовый переход, сопровождающийся эндоэффектом, чего не наблюдается у композитных образцов, видимо, из-за незначительного содержания чистого титана в объеме навески и присутствия свободного углерода, работающего как  $\alpha$ -стабилизатор. Температура наблюдаемого перехода в исходных образцах титанового сплава – 899°C – выше теоретической (882°C), что объясняется присутствием в сплаве  $\alpha$ -стабилизатора – алюминия.

Таким образом, композитный слой на основе Ti-TiC имеет большую стойкость к окислению чем титановый сплав, но меньшую, чем карбид титана.

Поперечные шлифы исходных титановых образцов и образцов с композитным слоем после нагрева до 1000°C приведены на рис. 4.13.

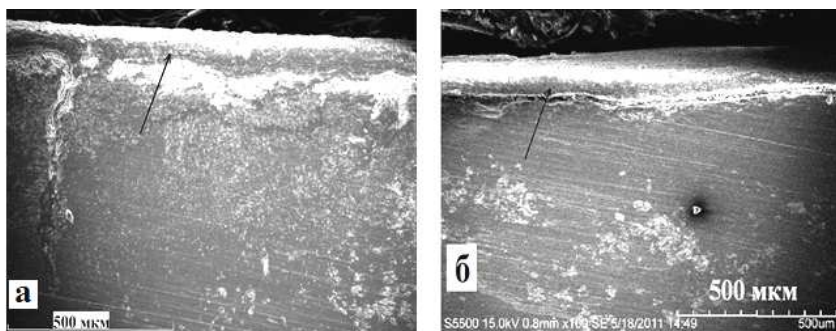


Рис. 4.13. Оксидная пленка на композитном образце (а) и образце из титанового сплава ПТ-3В (б) после нагрева до 1000°C

На снимках видно, что толщина оксидных пленок (указаны стрелками) приблизительно одинаковая. Если учесть, что температура начала окисления карбида титана находится выше 1000°C, то можно полагать, что в объеме композитного образца окислению подвергается преимущественно титановая матрица.

На рисунке 4.13б заметно явное разделение оксидной пленки и титановой основы, чего не наблюдается на образце с композитным слоем (4.13а). Из работ по оксидированию титана известно [1, 46], что оксидные пленки, сформированные на титане при температурах 900–1000°С, имеют низкую адгезию к подложке и повышенную склонность к отслаиванию. Это обстоятельство может свидетельствовать о более высокой адгезии пленки к композитной подложке и служить косвенным подтверждением данных о том, что при окислении карбида титана вместо рутильной пленки на поверхности образуется твердый раствор TiC – TiO [103], который может обеспечивать более высокую прочность сцепления покрытия и подложки.

Для изучения состава и структуры, формирующихся непосредственно на границе раздела пленка–подложка, фрагмент оксидной пленки механически отделили от композитного образца и исследовали на электронном микроскопе высокого разрешения сторону, прилегающую к подложке.

При анализе пленки выявлена кристаллическая структура (рис. 4.14), состоящая, по данным элементного анализа, из титана, углерода, кислорода и азота в различных соотношениях (табл. 4.6).

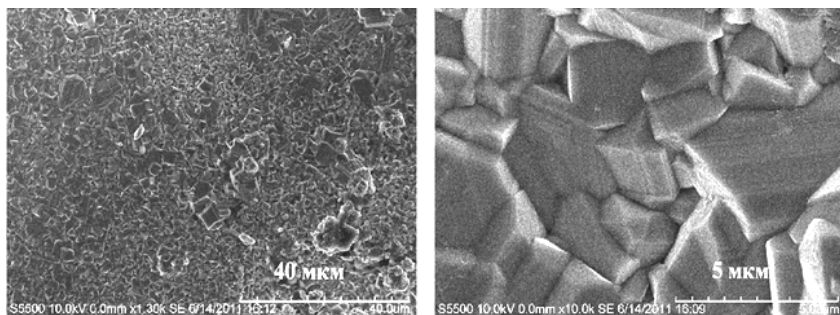


Рис. 4.14. Внутренняя сторона оксидной пленки, прилегающей к композитному слою Ti-TiC после нагрева до 1000°С

Наличие кислорода и азота указывает на то, что в процессе отжига образовались сложные по составу кристаллические системы: оксикарбиды и оксикарбонитриды титана.

Таблица 4.6

**Элементный состав оксидной пленки с композитного образца  
после нагрева до 1000 °С (ат. %)**

№ изм.	Ti	C	O	N
1	17,61	24,49	27,13	30,76
2	11,13	24,13	28,77	35,97
3	35,71	31,54	32,75	-
4	22,36	26,17	51,46	-
5	32,78	-	47,77	19,45

### 4.3. Влияние термической обработки титановых сплавов с карбидными покрытиями на их прочностные свойства

Термическая обработка титановых сплавов, основанная на фазовых превращениях, оказывает большое влияние на их механические свойства. Помимо двух полиморфных модификаций титана – низкотемпературной  $\alpha$ -фазы с гексагональной решеткой и высокотемпературной  $\beta$ -фазы с объемноцентрированной кубической решеткой – при термической обработке титана могут возникать метастабильные фазы  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  и  $\omega$ , имеющие мартенситную природу, а также интерметаллиды, образование и свойства которых зависят от состава сплавов и условий термического воздействия на них.

Процесс электродуговой обработки в водном электролите по своей сути является закалочным процессом, в результате которого вероятно образование метастабильных фаз и возникновение высоких внутренних напряжений. Путем использования различных видов последующей термической обработки можно в значительной степени изменять фазовый состав и структуру сплава, полученных после закалки, с образованием термодинамически более устойчивых структур.

Влияние термической обработки на прочностные свойства титановых сплавов с карбидсодержащим слоем на примере ВТ1-0 изучали путем испытаний на растяжение образцов. Для этого прямоугольные образцы из сплава ВТ1-0 размером 150×20×3 мм обра-

батывали электродуговым способом с перемещением электрода, формируя на поверхности образцов карбидные дорожки. На рисунке 4.15 приведено схематичное изображение такой обработки: относительно неподвижного титанового образца 1 перемещали графитовый электрод 2 в емкости с электролитом 3, электродуговую обработку производили при начальной силе тока – 70–90, а согласно указанной на рисунке полярности, стрелкой показано направление перемещения электрода. Затем из обработанных титановых образцов вытачивали образцы для испытаний на статическое растяжение, соответствующие типу ХШа из [181], так, чтобы дорожка располагалась посередине образца (рис. 4.16). Ширина карбидной дорожки составляла – 5–5,5 мм, площадь поперечного сечения шейки образцов составляла  $S_{п.с.} = 38 \text{ мм}^2$ . Испытания на статическое растяжение проводили со скоростью 0,5 мм/мин на разрывной машине SHIMADZU AUTOGRAPH AG-X plus 50 kN. Для каждого вида термической обработки испытывали серию из 3-х образцов с последующим получением среднего арифметического значения предела прочности  $\sigma_b$ .

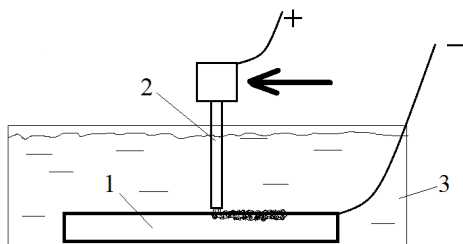


Рис. 4.15. Схема обработки образцов для получения на поверхности карбидсодержащей дорожки

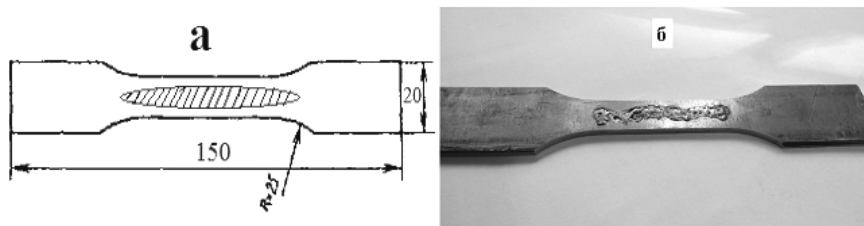


Рис. 4.16. Схематичное изображение образцов для испытаний на статическое растяжение (а), снимок образца (б)

Первоначально к обработанным образцам применяли два вида термической обработки: 1) старение при 600°C в течение 5 часов, охлаждение на воздухе; 2) высокотемпературный отжиг при 950°C в течение 1,5 часов, охлаждение на воздухе. Попытки применения рекристаллизационного отжига 700–800°C приводили к значительному падению прочностных свойств, что подтверждается литературными данными [182], поэтому дальнейшие исследования в этом диапазоне температур не проводились.

Предел прочности  $\sigma_b$  термически обработанных образцов сравнивали с пределом прочности образцов без термической обработки и с исходными титановыми образцами без карбидного покрытия. На рисунке 4.17 приведены результаты проведенных испытаний в координатах «нагрузка-удлинение». С учетом площади поперечного сечения образцов получены значения  $\sigma_b$  (табл. 4.7).

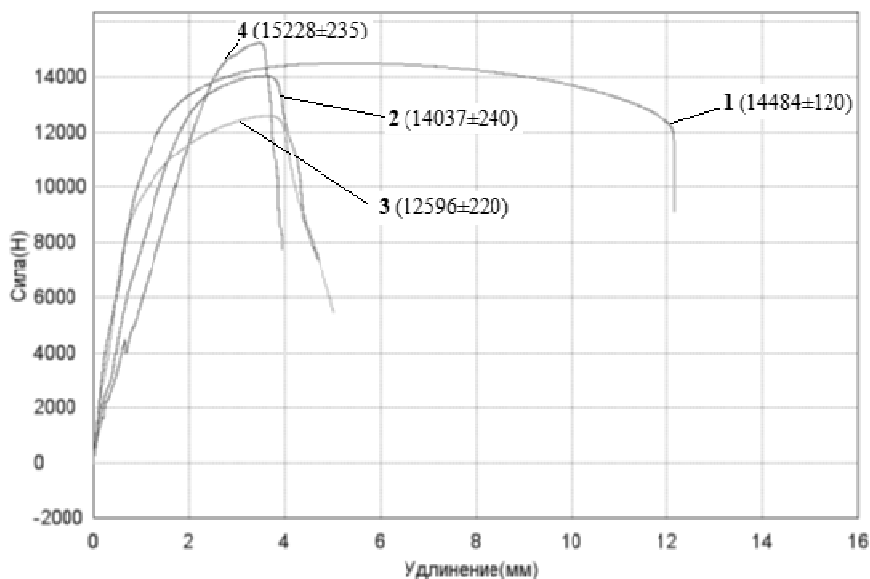


Рис. 4.17. Кривые «нагрузка-удлинение» при испытаниях на растяжение образцов: 1 – исходных без покрытия; 2 – с карбидным покрытием; 3 – с покрытием, старение 600°C; 4 – с покрытием, отжиг 950°C



Таблица 4.7

**Средние значения предела прочности  $\sigma_b$  титановых образцов  
после обработки, МПа**

Вид обработки	Средние значения $\sigma_b$ , МПа
Исходные образцы без покрытия	381
Образцы с карбидным покрытием	368
Образцы с покрытием, старение 600°C	331
Образцы с покрытием, отжиг 950°C	400

Как следует из представленных данных, после электродуговой обработки предел прочности  $\sigma_b$  сплава уменьшается, очевидно, вследствие закалочных процессов, происходящих при электродуговой обработке поверхности и образования хрупкой фазы TiC. С одной стороны, как упоминалось выше, закалка способствует формированию ряда метастабильных фаз, таких как  $\alpha'$ -,  $\alpha''$ - и  $\omega$ -фазы, имеющих мартенситную структуру и отрицательно влияющих на предел прочности сплава. С другой – силы адгезионного взаимодействия между зёрнами двух различных фаз – титана и карбида титана – значительно ниже, чем связь зёрен в гомогенном материале [183]. На рисунке 4.18 показана поверхность излома титановых образцов с карбидным покрытием после испытаний на разрыв. На рисунке отчетливо просматривается текстура дендритных зёрен TiC, оторванных от матрицы, из чего следует, что разрыв происходит по границам зёрен карбида. Следовательно, межфазная прочность между титановой матрицей и карбидными зёрнами Ti–TiC в объеме покрытия ниже, чем прочность связи зёрен титана Ti–Ti. Из этого, очевидно, следует, что получение композитного материала путем формирования или введения в его объем новых фаз влечет за собой уменьшение его прочностных свойств.

Вследствие этих же факторов значительно уменьшается удлинение образцов при разрыве, что свидетельствует о падении пластичности сплава.

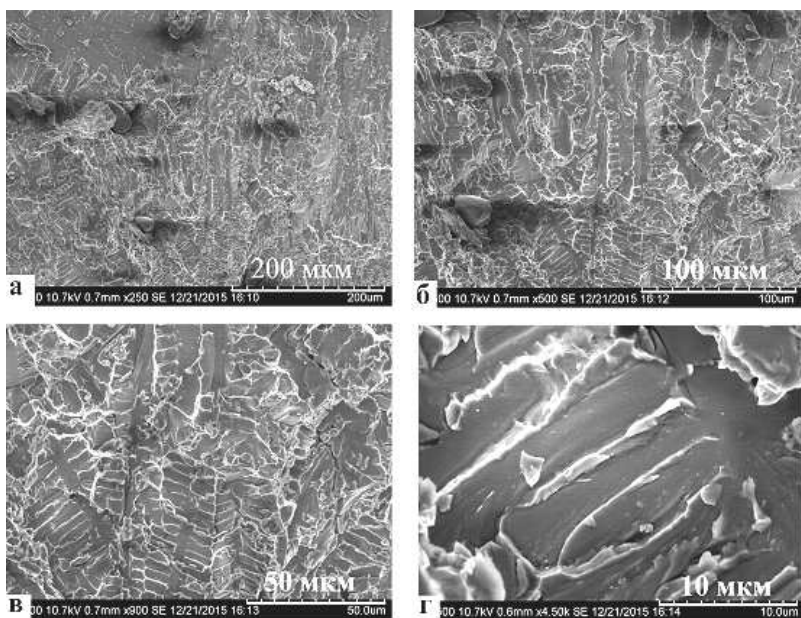


Рис. 4.18. Поверхность излома титановых образцов с карбидным покрытием

Путем правильного выбора дополнительной термической обработки можно частично уменьшить отрицательное влияние электродуговой обработки на прочностные свойства сплава. Так известно, что в ходе старения закаленных титановых сплавов метастабильные фазы должны переходить в более стабильную  $\alpha$ -фазу титана, в результате будет наблюдаться повышение прочностных свойств обработанных образцов.

Однако старение при  $600^{\circ}\text{C}$  в течение 5 часов на воздухе (рис. 4.17, кривая 3) приводит к еще большему уменьшению  $\sigma_{\text{в}}$ , что, скорее всего, связано с рекристаллизационным ростом зерна (температура рекристаллизации титана составляет  $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$  в зависимости от количества примесей и степени предшествующей деформации). Кроме того, в работе [54] отмечается, что в зависимости от состава титанового сплава максимум прочности после закалки достигается при температуре старения  $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$  за счет выделения из  $(\alpha'+\beta)$ -фаз, образовавшихся при закалке, тонкодисперсной  $\alpha$ -фазы. Дальнейшее повышение температуры старения приводит к коагуляции  $\alpha$ -фазы и, соответственно, разупрочнению сплава.

Опираясь на полученные результаты, был выбран другой режим старения для образцов с карбидным слоем – 450°C в течение 8 часов и проведена дополнительная серия испытаний. Среднее значение предела прочности образцов, обработанных при таком режиме, несколько увеличилось, составив 353 МПа.

При испытании карбидных покрытий максимум  $\sigma_b$  титановых образцов был достигнут при высокотемпературном отжиге до  $\beta$ -области (рис. 4.17, кривая 4). Кроме того, при высокотемпературном отжиге принципиально изменяется характер излома при испытаниях на растяжение (рис. 4.19).

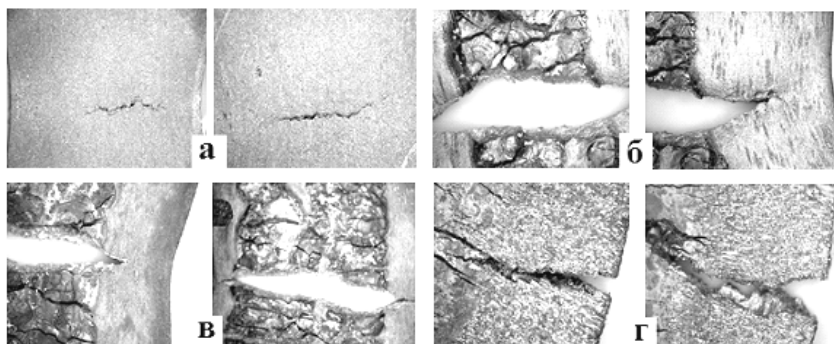


Рис. 4.19. Снимки трещин, образовавшихся при испытаниях на растяжение образцов: а – исходных без покрытия; б – с карбидным покрытием; в – с покрытием, старение 600°C; г – с покрытием, отжиг 950°C

При растяжении исходных (рис. 4.19а) и обработанных (рис. 4.19б) образцов, а также обработанных образцов с последующим старением (рис. 4.19в) трещина зарождается в центре и распространяется к краям испытываемого образца. В случаях (б) и (в) это тем более очевидно, так как хрупкая карбидная дорожка при растяжении является крупным концентратором напряжений и предел прочности обработанной области заметно ниже, чем необработанная часть образца. При растяжении обработанных образцов с последующим высокотемпературным отжигом (рис. 4.19 г) трещина, напротив, зарождается и распространяется от края образца к его центру, что свидетельствует об относительном увеличении предела прочности карбидной дорожки по отношению к необработанной части образца в процессе отжига.

На рисунке 4.20 приведены средние значения предела прочности образцов в МПа в зависимости от режима их обработки.

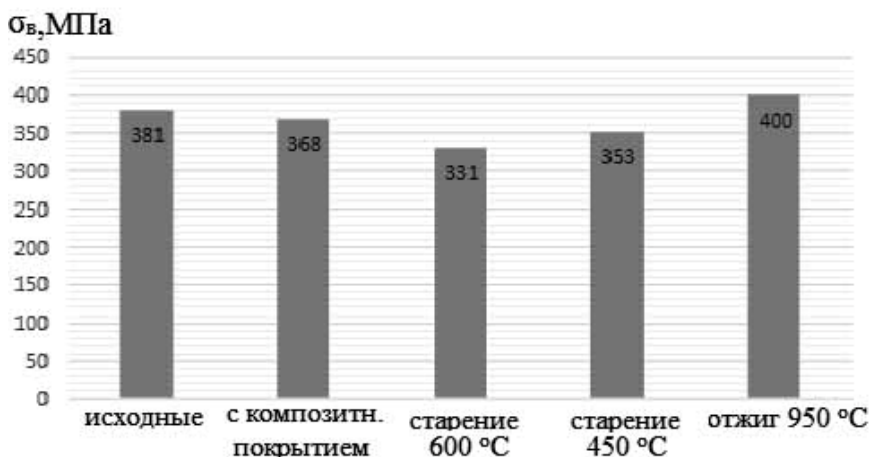


Рис. 4.20. Зависимость среднего значения  $\sigma_{в}$  титановых образцов от режимов обработки

Как известно, отжиг титанового сплава, при котором достигаются температуры выше фазового перехода, называется  $\beta$ -отжиг. Он характеризуется существенным увеличением предела текучести, однако при температурах, соответствующих  $\beta$ -области, интенсивно растет зерно, что сказывается на таких характеристиках сплава, как поперечное сужение и относительное удлинение. Следует учитывать, что последующее исправление крупнозернистой макроструктуры титановых сплавов методами только одной термической обработки весьма затруднительно из-за малого объемного эффекта  $\alpha$ - $\beta$ -превращения, поэтому использование данного вида отжига далеко не всегда оправдано.

Таким образом, последующая термическая обработка титановых сплавов с композитным карбидным покрытием, очевидно, влияет на их прочностные свойства. При использовании сплава VT1-0 данный эффект не столь значителен, так как содержание легирующих элементов, влияющих на состав и структуру сплава, в нем минимально. В зависимости от состава обрабатываемого сплава будет изменяться и влияние термической обработки на его структуру.

# Глава 5. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ОБРАБОТКИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

---

---

## 5.1. Физико-химический механизм формирования TiC в объеме титана

Исследование состава, структуры и свойств материалов, подвергаемых плазменному воздействию, невозможно без рассмотрения физической картины и механизма всей совокупности явлений, происходящих при разрядных процессах. В данном разделе мы попытаемся подробно остановиться на некоторых вопросах, касающихся поведения материала при пробое, затронутых еще в работах [184, 185] и сегодня не имеющих однозначного ответа.

При разряде в воде следует различать два механизма пробоя [171]: стримерный (лидерный), соответствующий высоким напряжениям, и тепловой, протекающий при низких напряжениях. Первый обусловлен образованием лидеров в результате срыва с катода электронных лавин. Образование канала в этом случае происходит в результате замыкания межэлектродного промежутка одним из лидеров. Данный механизм осуществляется при пробое межэлектродных промежутков длиной в несколько сантиметров при напряжении в несколько десятков киловольт, что не соответствует описанным выше условиям электродуговой обработки. Поэтому в процессе формирования карбида титана следует рассматривать тепловой механизм, когда под воздействием тока проводимости происходит разогрев и испарение воды у электродов. В результате между электродами образуется газовый мостик, по которому далее и происходит пробой межэлектродного промежутка.

Согласно существующим представлениям [171, 186–188] физико-химический механизм формирования карбидных включений в титановой матрице следует рассматривать следующим образом. Первой стадией процесса пробоя между графитовым анодом и титановым катодом в электролите можно считать образование газового «мостика» (пузыря) под действием джоуль-ленцовского тепла, состоящего из продуктов термолитиза водного электролита

( $O^{2-}$  и  $2H^+$ ), по которому далее и происходит пробой межэлектродного промежутка по известным законам газового разряда. Температура газа в столбе дуги в зависимости от условий может достигать  $15 \cdot 10^3 - 25 \cdot 10^3$  К [171], в работе [186] даны значения до  $50 \cdot 10^3$  К, что приводит к мгновенному испарению и ионизации материалов электродов. При возникновении дугового разряда образовавшийся плазменный канал наполняется преимущественно парами анода [186] (в данном случае – углерода), которые при остывании активно взаимодействуют с кислородом, образуя газы  $CO$  и  $CO_2$ , что способствует формированию в зоне пробоя восстановительной среды. На катоде под действием высокой температуры образуется объем расплавленного титана, в котором при реакции с парами углерода с высокой скоростью растут зерна карбида титана. Высокая скорость охлаждения такого локального объема в водном растворе приводит к «фиксации» расплава, содержащего кристаллы  $TiC$ , в результате в зоне воздействия разряда формируется титановый каркас с твердыми включениями карбида титана. Описанный процесс схематически изображен на рис. 5.1.

В электрической схеме анод – межэлектродный промежуток – катод максимальным сопротивлением обладает именно межэлектродный промежуток, следовательно, большая часть тепловой энергии выделяется именно в нем. Поэтому, если в процессе обработки используются разряды большой мощности, то велика вероятность разбрызгивания металла и образования лунок на поверхности обрабатываемого металла. Для эффективного использования тепловой энергии дуги необходимо максимально уменьшать расстояние между электродами. Возможно также использование контактного зажигания как в процессе электроискрового легирования или специальных проволочных мостиков с их последующим электрическим взрывом [171].

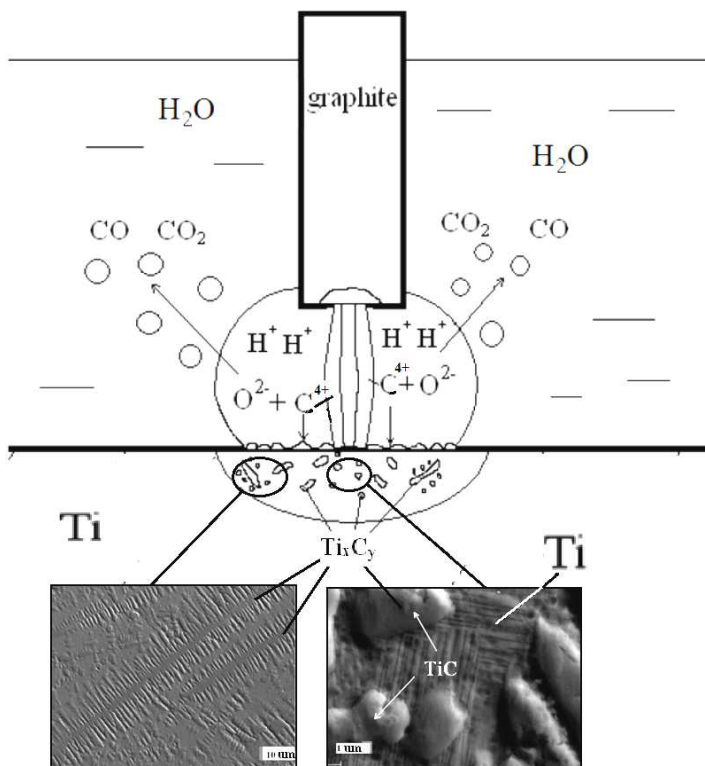


Рис. 5.1. Схематичное изображение физико-химического процесса при электродуговой обработке титана графитом в водном электролите

## 5.2. Электрический взрыв в разрядных явлениях

Начиная с 1940-х годов, когда разрядные процессы стали использовать для обработки материалов, важнейшими вопросами, интересовавшими исследователей, были процессы, происходящие в момент разряда в межэлектродном пространстве, эрозия различных материалов при этих процессах, а также физические причины данных явлений. В работе [163] рассмотрена вероятная физическая картина происхождения сил, обеспечивающих выброс металла с электродов при импульсном энергетическом воздействии. Учитывая порядок величины различных сил, действующих на расплавленный металл в момент разряда, а также используя данные скоростной фо-

тосьемки, автор делает вывод, что было бы необоснованным приписывать выброс металла из лунки отдельно электростатическим или пондеomotorным силам, а также ударной волне, возникающей при разряде. Кроме того, в работе подчеркивается, что массовый выброс металлических частиц из лунки наблюдается после того, как импульс тока уже закончился. Возможное объяснение последнего обстоятельства автор связывает с наличием в металле растворенного газа, что приводит к его взрывообразному выделению после угасания разряда. Но данное предположение представляется маловероятным, так как эта особенность – начало взрыва в момент падения тока – является общей закономерностью при электрическом взрыве различных проводников [189].

Для того чтобы оценить порядок действующих сил и их происхождение можно рассматривать пары материалов электродов, образовавшиеся при плазменном воздействии, как идеальный газ.

Принимая во внимание тепловой механизм пробоя, можно полагать, что явление выброса частиц металла при пробое между электродами является аналогичным взрывным процессам, происходящим при электродиспергировании проводников [190–193].

При пробое температура поверхности анода превышает точку плавления и испарения материала, кроме того [164], при разряде вследствие кратковременности импульсов термодинамические процессы, происходящие на электродах, могут рассматриваться как адиабатические. Таким образом, локальный объем материала за время порядка сотен микросекунд превращается в пар (газ) с различным размером частиц («квазигаз»). Следует подчеркнуть, что размеры частиц «квазигаса» значительно превышают размеры молекул обычного газа и определяются условиями электро-взрыва: параметрами разряда, природой проводника и составом окружающей среды [192]. Тем не менее образовавшийся пар, как любой идеальный газ, согласно закону Менделеева-Клапейрона, создает давление:

$$P = (m/M) \cdot RT/V = N/N_A \cdot RT/V, \quad (5.1)$$

где  $m/M = N/N_A = n$  – количество вещества,

$N$  – количество частиц вещества, находящихся в объеме  $V$ ,

$N_A$  – число Авогадро.

В уравнении (5.1)  $N$  можно рассматривать, как количество частиц «квазигаса» в объеме  $V$ . Наиболее энергетически выгодная гео-



метрическая форма частицы, как известно, сфера. Следовательно, размер частицы можно условно записать как объем шара  $4/3\pi r^3$  ( $r$  – радиус частицы). Таким образом:

$$N = V/4/3\pi r^3 \quad (5.2)$$

Подставив выражение (5.2) в (5.1), получим:

$$P = V RT/V \cdot (4/3\pi r^3) \cdot N_A = 3RT/4\pi r^3 \cdot N_A. \quad (5.3)$$

Из этого выражения следует, что в адиабатических условиях при определенной температуре давление  $P$ , создаваемое паром металла с известной плотностью и молекулярной массой, будет определяться только размером и количеством частиц такого газа – чем меньше размер частиц, тем больше давление. Так, выбирая размер частиц в несколько ангстрем, несложно определить, что локальное давление, создаваемое таким паром, будет составлять порядок в тысячи атмосфер в зависимости от температуры. А увеличение частиц до нанометрового размера приведет к падению локального давления до нескольких атмосфер.

Подставляя числовые значения в (5.3), необходимо также учитывать, что для вещества с конкретной молекулярной массой используется не универсальная, а индивидуальная газовая постоянная  $R$ :

$$R = R_0/M \text{ [кДж/кг} \cdot \text{K]},$$

где  $M$  – молекулярная масса вещества, из которого состоит обрабатываемый материал.

Таким образом, при попытках оценки сил и давлений, обеспечивающих выброс материала с поверхности электродов, необходимо принимать во внимание мгновенное давление, создаваемое образовавшимся паром. Однако, влияние на результирующую силу выброса частиц оказывает давление, создаваемое другими явлениями, такими как пинч-эффект (магнитное сжатие столба дуги), направленное в обратную сторону.

Из работ по электродиспергированию металлов [190] известно, что размер частиц пара, как и давление, им создаваемое, будет определяться мощностью импульса. Однако при возможной оценке размеров частиц следует учитывать скин-эффект, т.е. неравномерное распределение плотности тока по сечению проводника, что в свою очередь зависит от частоты импульса. Поэтому диспергирование материала, особенно при высокочастотных импульсах, должно носить послонный характер, т.е. не мгновенный взрыв всего объема,

а испарение проводника с поверхности [192, 194]. Этим же обстоятельством, видимо, объясняется дискретность эрозионного следа, описанного в работе [195].

### 5.3. Электрофизическая модель эрозии электродов при импульсном энергетическом воздействии

В работе [195], посвященной теоретическому анализу электрической эрозии электродов, подчеркивается, что теория электрической эрозии без учета теплопроводности в материале позволяет качественно и количественно объяснять закономерности данного явления. Так, при оценке массовых потерь вследствие эрозии электродов при электрических пробоях зачастую используется уравнение теплопроводности и, по сути, не учитывается скорость распространения тепла в материалах [163]. В связи с этим наблюдаемые явления теплового воздействия на материалы качественно и количественно характеризуются по конечному результату – по разнице масс электродов до и после разряда.

В работах [196, 197], принимая за основу теорию Дебая, рассматривается электрофизическая модель эрозии электродов при импульсном энергетическом воздействии, где основным критерием оценки распространения тепловой энергии в материале является скорость распространения фононов (скорость звука в материале). Основные положения данной модели сводятся к следующему.

В энергетической модели атомов  $A$  и  $B$  (рис. 5.2) минимальное время  $\tau'$  перемещения атома  $B$  к атому  $A$  с учетом максимальной скорости распространения фононов определяется из уравнения:

$$\tau' = \frac{r_0 - r}{V_3}, \quad (5.4)$$

где  $V_3$  – скорость звука в материале.

Случай, когда определенному объему материала  $V_0$  с плотностью  $\rho$ , молекулярной массой  $M$  передается от внешнего источника энергия  $E_{им}$  за время  $\tau_{им}$  можно записать так:

$$E_{им}/\tau_{им} = E_d \cdot (V_0 \cdot \rho / M) / \tau' \quad (5.5)$$

Рассмотрим три случая:

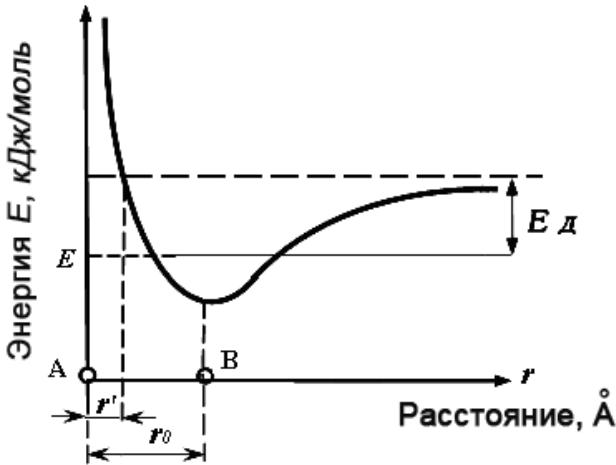


Рис. 5.2. Зависимость энергии  $E$  взаимодействия атомов от межатомного расстояния  $r$ :  $E_d$  – энергия диссоциации;  $E$  – энергия взаимодействия в равновесном состоянии; A, B – атомы вещества;  $r'$  – минимальное расстояние между атомами, при котором энергия их взаимодействия достигает значения энергии диссоциации  $E_d$ ;  $r_0$  – расстояние между атомами в равновесном состоянии

–  $\tau_{\text{им}} \leq \tau'$  – тогда правая часть больше или равна левой, т.е. атом получил энергию, достаточную для диссоциации. В этом случае атом свободен, наблюдается испарение материала;

–  $\tau_{\text{им}} > \tau'$  – та же энергия за более продолжительный период времени успевает передаться другим атомам, она распространяется «вглубь» материала – ее может оказаться достаточно для смещения атомов и разрушения кристаллической решетки, т.е. плавления материала, но не испарения;

–  $\tau_{\text{им}} \gg \tau'$  – энергия распространяется в объеме материала – происходит нагрев.

Таким образом, если передаваемая локальному объему материала энергия в расчете на один атом  $E_{\text{им}}$  будет равна или больше энергии диссоциации  $E_d$  для данного материала, а время ее подвода  $\tau_{\text{им}}$  окажется равным или значительно меньшим, чем время распространения упругой волны на межатомное расстояние, то в адиабата-

тическом приближении поглощенная атомом энергия не передается другим атомам за время энергетического воздействия  $\tau_{им}$  и единственно возможным процессом будет испарение материала.

Принимая во внимание положения данной модели и используя значения скорости звука в конкретных материалах, можно произвести расчет потери массы этих материалов при электрическом разряде.

В изотропном твердом теле скорость распространения продольной звуковой волны  $V_3$  равна:

$$V_3 = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}}, \quad (5.6)$$

где  $G$  – модуль сдвига;  $K$  – модуль объемного сжатия;  $\rho$  – плотность материала.

Тогда в общем виде, при прочих равных условиях, масса диссоциированного материала может быть определена из выражения:

$$E_d \cdot \frac{V_0 \rho}{M} = B \cdot \left[ \frac{E_{имп}}{\tau_{имп}} \cdot \frac{r_0}{\sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}}} \right], \quad (5.7)$$

где  $M$  – молекулярная масса;  $B$  – безразмерный коэффициент, определяемый из эксперимента;  $V_0 \rho = m_{эр}$  – масса диссоциированного материала.

Из (5.7) следует:

$$m_{эр} = \frac{B \cdot M}{E_d} \left[ \frac{E_{имп}}{\tau_{имп}} \cdot \frac{r_0}{\sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}}} \right]. \quad (5.8)$$

Результаты расчетов по уравнению (5.8), произведенные с ограничивающим параметром – скоростью звука в данном материале, коррелируют с экспериментальными данными по эрозии электродов при электроискровом легировании, полученными в [163] (рис. 5.3).

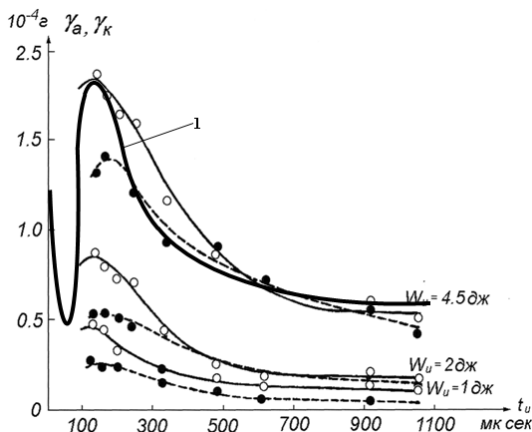


Рис. 5.3. Экспериментальная зависимость эрозии медных электродов ( $\gamma_a$  – анода ( $\circ$ ),  $\gamma_k$  – катода ( $\bullet$ )) от длительности импульсов.  $N = 10000$  [163]. Расчетная кривая (1) построена по уравнению (V)

Аналогичные расчеты произведены для различных материалов с учетом их продольной и поперечной скорости звука (рис. 5.4), а также длительности импульсов [197].

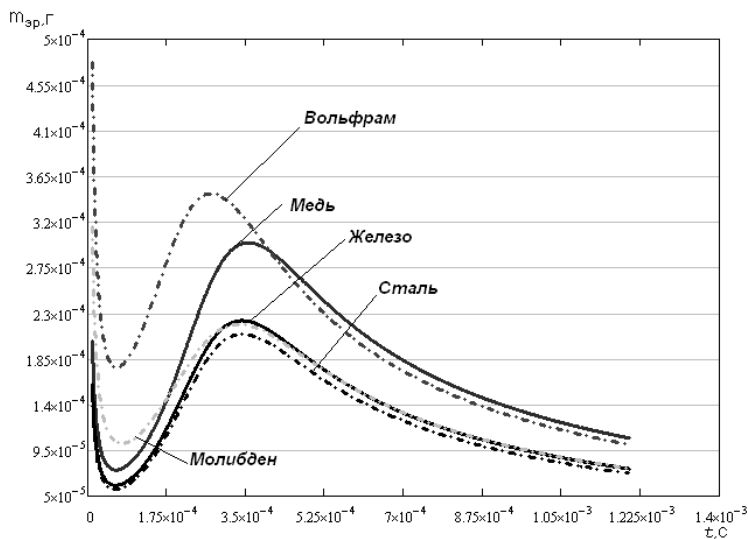


Рис. 5.4. Зависимость эрозии электродов от длительности импульса для различных материалов при одинаковой  $E_{им} = 4,5$  Дж.

Предложенная модель может быть использована для расчета потерь материала не только при электроискровом легировании, но при любой электрической эрозии материала.

#### **5.4. Термодинамический анализ процесса образования TiC при дуговом разряде в водном электролите**

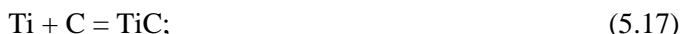
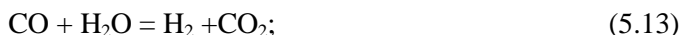
При дуговом разряде температура в межэлектродном промежутке может достигать нескольких тысяч градусов, а давление при пробое – порядка 1000 атм. [171], что влечет за собой протекание целого ряда реакций с участием химических элементов электродов и электролита. Поэтому для подбора оптимального режима формирования карбида титана на катоде необходим учет всех реакций с участием компонентов системы.

Для оценки данного процесса с учетом протекания возможных реакций и образования их конечных продуктов был использован термодинамический анализ равновесных процессов, который применяется в теории металлургии и сварки для прогнозирования хода реакций и состава сварных швов. Термодинамический анализ является первой стадией исследования, в которой по значениям свободной энергии определяется принципиальная возможность развития изучаемого процесса и получения соответствующих материалов [198–200]. При использовании данного метода допускается, что, несмотря на кратковременность процесса, высокие температуры нагрева металла и большая удельная поверхность его контакта со средой практически обеспечивают достижение термодинамического равновесия [201]. В работе [164] также отмечается, что при разряде вследствие кратковременности импульсов термодинамические процессы, происходящие на электродах, могут рассматриваться как адиабатические.

Расчет, обработка данных и графические изображения зависимостей свободной энергии от температуры осуществляли с помощью программы MATCAD V11.A.

При проведении термодинамического анализа необходимо рассчитывать свободные энергии возможных реакций с участием химических элементов, входящих в состав рассматриваемой системы, в зависимости от температуры, и оценить вероятность протекания тех или иных реакций и образования их продуктов. В простейшем случае исследуемая система включает три компонента: вода, титан и

графит. Основные реакции в данной системе при высоких температурах могут быть следующие:



Условия равновесия для химической реакции определяются из уравнения для приращения энергии Гиббса с учетом изменения энтропии и теплоемкости системы от температуры. Это выражение можно записать в виде уравнения Улиха [201]:

$$\Delta G_{x.p.}^0 = \Delta H_{x.p.}^0 - \Delta S_{x.p.}^0 \cdot T - \Delta C_{p.x.p.}^0 \cdot M_0 T, \quad (5.19)$$

где  $\Delta G_{x.p.}^0 = \Delta G_{\text{прод.}}^0 - \Delta G_{\text{исх.}}^0$  – приращение энергии Гиббса химической реакции, а  $\Delta G_{\text{прод.}}^0$ ,  $\Delta G_{\text{исх.}}^0$  – приращения энергии Гиббса, соответственно, продуктов реакции и исходных веществ;

$\Delta H_{x.p.}^0$  – приращение энтальпии системы в результате химической реакции, определяется как разность энтальпий продуктов реакции и исходных веществ:  $\Delta H_{x.p.}^0 = \Delta H_{\text{прод.}}^0 - \Delta H_{\text{исх.}}^0$ ;

$\Delta S_{x.p.}^0$  и  $\Delta C_{p.x.p.}^0$  – соответственно приращения энтропии и изобарной теплоемкости системы в результате химической реакции;

$M_0$  – коэффициент Улиха, учитывающий изменение теплоемкости от температуры.

Следует отметить, что в работе [202] данное уравнение носит название Темкина и Шварцмана, а  $M_0$  – коэффициент Темкина и Шварцмана.

Так как учет фазовых переходов компонентов в ходе реакции вносит незначительный вклад в расчет свободной энергии, но значительно усложняет расчеты, выполнена качественная термодинамическая оценка, без учета фазовых переходов.

Используя стандартные значения термодинамических величин для каждого компонента соответствующих реакций, найдены зна-

чения  $\Delta H^0_{x.p.}$ ,  $\Delta S^0_{x.p.}$  и  $\Delta C^0_{px.p.}$  для каждой реакции (5.9–5.18). По уравнению (5.19) рассчитаны значения энергии Гиббса от температуры с учетом коэффициента  $M_0$  для каждой конкретной реакции.

Например, для реакции (5.16) стандартные термодинамические параметры для каждого компонента реакции приведены в табл. 5.1 [203, 204].

Таблица 5.1

**Стандартные термодинамические величины для компонентов реакции (5.16) [203, 204]**

Компоненты реакции	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/мольК	$\Delta C^0_p$ , Дж/мольК
TiO <sub>2</sub>	- 943,9	50,23	56,44
Ti	0	30,66	25,00
O <sub>2</sub>	0	205,03	29,36

С использованием этих данных по уравнению (5.19) рассчитаны  $\Delta H^0_{x.p.}$ ,  $\Delta S^0_{x.p.}$  и  $\Delta C^0_{px.p.}$ . Уравнение зависимости свободной энергии  $\Delta G^0_{x.p.}$  реакции (5.16) от температуры:

$$\Delta G^0_{x.p.} = - 943900 + 185,46T - 2,08 M_0T \quad (5.20)$$

На рисунке 5.5. представлены зависимости энергии Гиббса от температуры для реакций (5.9–5.18).

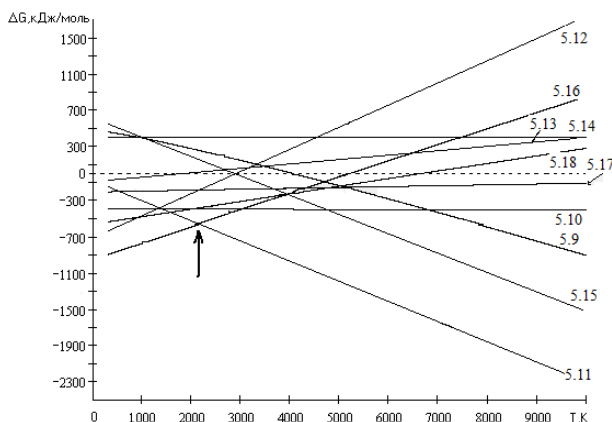


Рис. 5.5. Зависимость энергии Гиббса от температуры для реакций 5.9–5.18 в системе Ti, C, H<sub>2</sub>O



Из рисунка следует, что конечными продуктами наиболее вероятных реакций при высоких температурах являются CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и TiC (реакции (5.9–5.11), (5.15) и (5.17)). С повышением температуры вероятность протекания реакции (5.16) уменьшается и при температурах более 5000 К окисления титана не происходит, а кислород, образующийся в результате диссоциации воды, связывается с углеродом, образуя CO и CO<sub>2</sub> (при высоких температурах наиболее вероятны реакции (5.11) и (5.15)). Образующийся карбид титана при указанных температурах также не окисляется. Окисление титана с образованием TiO<sub>2</sub> происходит в короткий промежуток времени при остывании локального объема, в момент, когда исчезает разрядный канал и углерод не поступает в расплав: реакция (5.16) становится наиболее вероятной при температурах, меньших 2000 К (точка на диаграмме отмечена стрелкой). Поэтому диоксид титана образуется лишь в виде тонкой пленки на обработанной поверхности после затухания разряда.

При проведении термодинамического анализа необходимо учитывать, что, согласно уравнению Вант-Гоффа, изменение концентрации одного из исходных компонентов приводит к изменению температуры, при которой наступает равновесие ( $\Delta G_{x,p}^0 = 0$ ). В этом случае свободная энергия *i*-го компонента определяется химическим потенциалом  $\mu$ :

$$\mu_i = \Delta G_i^0 + RT \cdot \ln N_i, \quad (5.21)$$

где  $N_i$  – концентрация *i*-го компонента.

$$\mu_{x,p} = \sum \mu_i. \quad (5.22)$$

Если в химических реакциях участвуют газы, то вместо концентрации  $N_i$  компонента учитывается парциальное давление  $p_i$  соответствующего газа. Тогда уравнение (5.21) будет выглядеть следующим образом:

$$\mu_i = \Delta G_i^0 + RT \cdot \ln p_i. \quad (5.23)$$

Применив уравнение (5.23) к реакции (5.16), получим:

$$\mu_{x,p} = \sum \mu_i = \Delta G_{TiO_2}^0 - \Delta G_{Ti}^0 - (\Delta G_{O_2}^0 + RT \cdot \ln p_{O_2}). \quad (5.24)$$

На основании уравнения (5.24) произведен расчет зависимости  $\Delta G_{x,p}^0$  от температуры с учетом изменения парциального давления кислорода (рис. 5.6). Таким образом, если учесть, что парциальное давление кислорода в системе намного меньше единицы, то сво-

бодная энергия для реакции (5.16) должна увеличиваться и термодинамическое равновесие данной системы ( $\Delta G_{x,p}^0=0$ ) установится при более низких температурах.

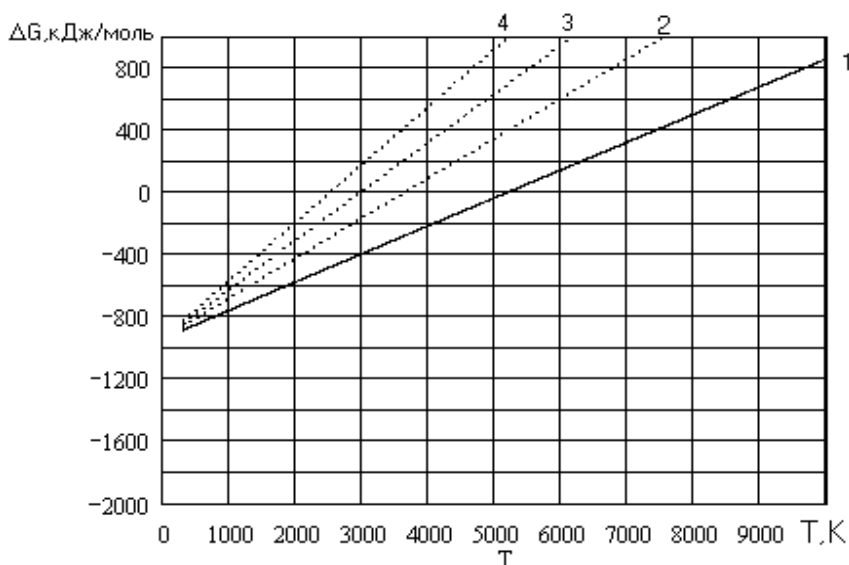


Рис. 5.6. Изменение энергии Гиббса для реакции (5.16) при различных парциальных давлениях кислорода (Па): 1 –  $10^5$ , 2 – 10, 3 –  $10^{-2}$ , 4 –  $10^{-5}$

На рисунке 5.6 указаны изменения изобарного потенциала при различных значениях парциальных давлений кислорода. Реальное значение  $p_{O_2}$  при горении дуги в водном электролите неизвестно и к тому же непостоянно во времени. Но известно, что  $p_{O_2}$  в воде всегда намного меньше единицы, поэтому  $\mu_{O_2}$  будет больше  $\Delta G_{O_2}^0$ . Причем эта разница будет тем больше, чем выше температура. Следовательно, и изменение энергии Гиббса для реакции (5.16) будет проходить выше кривой 1. Такая качественная оценка позволяет сделать вывод о том, что в данной системе при температурах, которые достигаются при дуговом разряде, реакции с участием кислорода, в том числе и окисление титана и карбида титана, будут менее вероятны, чем образование TiC.

Следует также учитывать, что в процессе дугового разряда взаимодействие расплавленного титана происходит не с твердым углеродом, а с газообразным [186]. Иными словами, TiC формиру-

ется из паров углерода, уже имеющих значительный запас энергии, а термодинамические параметры газообразного и твердого углерода, применяемые для расчетов, и рассчитанные зависимости энергии Гиббса от температуры будут в значительной мере отличаться (табл. 5.2 [203, 204], рис. 5.7).

Таблица 5.2

**Стандартные термодинамические параметры различных состояний углерода [203, 204]**

Компоненты реакции	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/мольК	$\Delta C_p^0$ , Дж/мольК
$C_{\text{тв}}$ (графит)	0	5,74	8,53
$C_{\text{газ}}$	717,0	158	20,8

Как видно на рис. 5.7, реакция образования карбида титана из паров углерода имеет гораздо меньшее значение изобарного потенциала до температур порядка 4000 К, следовательно, при таких температурах она энергетически более выгодна, чем реакция образования  $TiC$  из твердого углерода.

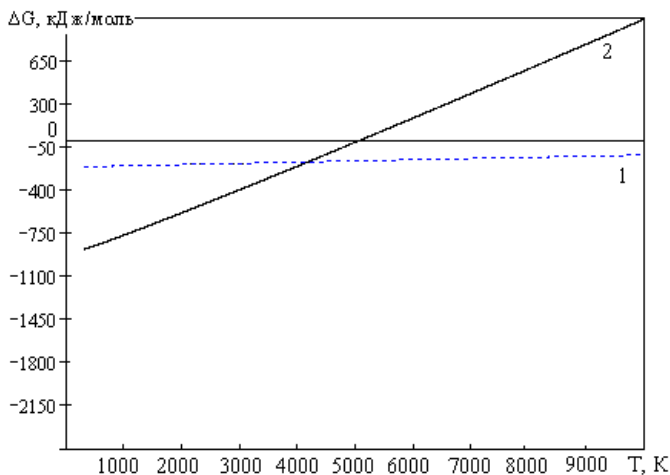


Рис. 5.7. Изменение энергии Гиббса от температуры для реакции (5.17):  
1 – для реакции с твердым углеродом,  $C_{\text{тв}}$ , 2 – для реакции с парами углерода  $C_{\text{газ}}$

Кроме того, в газовом пузыре, который образуется в воде при пробое, продукты диссоциации воды ( $H_2$  и  $O_2$ ) сначала образуются в атомарном состоянии ( $2H$  и  $O$ ), поэтому реакции с их участием следует рассматривать также для атомарного состояния. Ионизацию в данном случае можно не учитывать, так как пары воды состоят преимущественно из нейтральных атомов водорода и кислорода вплоть до температур  $10^3$  К [198]. Таким образом, в межэлектродном промежутке и на поверхности электродов возможны следующие реакции (рис. 5.8):

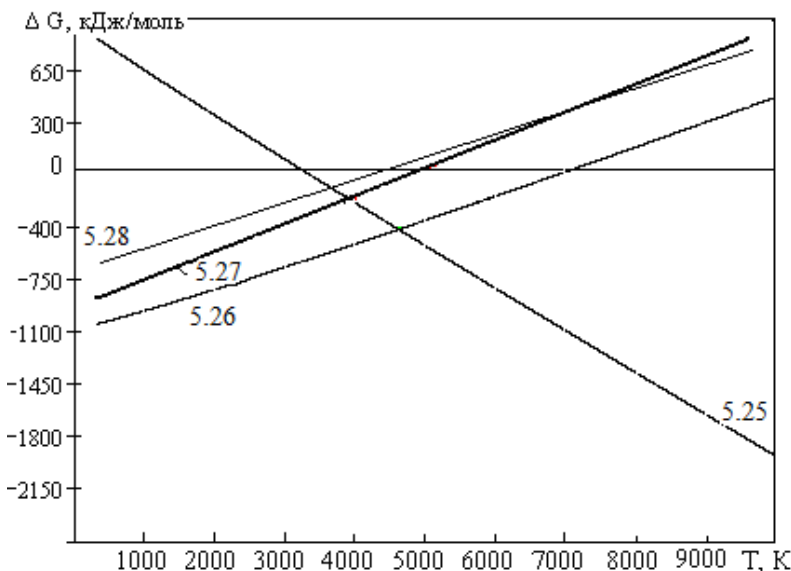


Рис. 5.8. Изменение энергии Гиббса от температуры для реакций (5.25–5.28)

Из рисунка следует, что наиболее энергетически выгодной реакцией с участием углерода в диапазоне температур 300–4500 К является реакция (5.26) – образование угарного газа. Но, т.к. в этих

условиях парциальное давление углерода  $p_{\text{Сгаз}}$  намного больше, чем кислорода  $p_{\text{O}}$ , то с учетом уравнения (5.23), кривые для реакций с участием кислорода сдвинутся влево, и при определенной температуре наиболее вероятной станет реакция образования карбида титана (рис. 5.9). Например, при парциальном давлении кислорода  $p_{\text{O}} = 10^{-2}$  Па реакция образования карбида титана становится наиболее энергетически выгодной уже при  $T > 2000$  К (заштрихованная область).

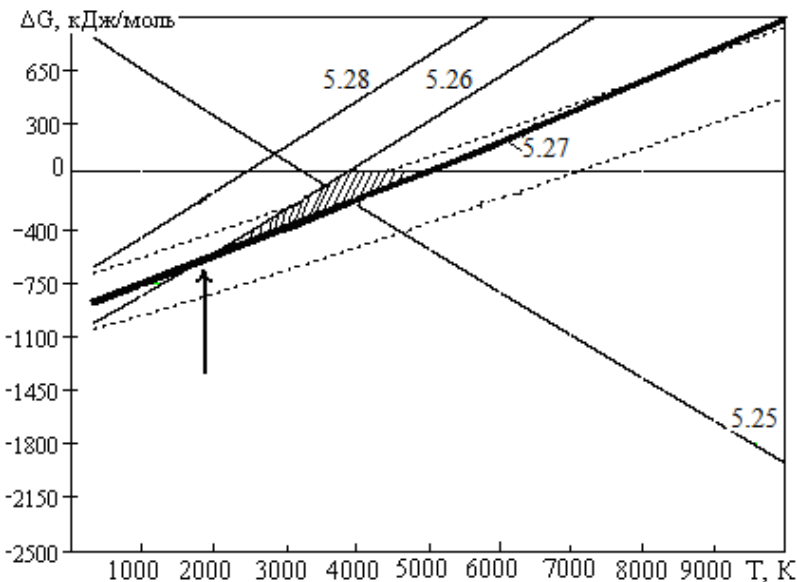
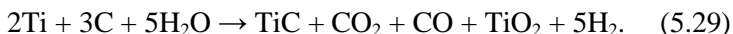


Рис. 5.9. Изменение энергии Гиббса для реакций (5.25–5.28) с учетом уравнения (5.23),  $p_{\text{O}} = 10^{-2}$  Па

Учитывая вышесказанное, процесс образования карбида титана на катодно-поляризованной поверхности титана при дуговом режиме с использованием угольного анода в водном электролите можно представить в виде общей реакции:



При термолитзе воды в зоне энергетического воздействия также выделяется водород. Об этом также свидетельствуют экспериментальные наблюдения: в присутствии открытого пламени над поверхностью водного электролита (от зажженной спички или горел-

ки) при проведении процесса обработки наблюдается небольшое периодическое вспыхивание.

Содержание водорода в обрабатываемых образцах экспериментально не определяли. Можно предположить, что в процессе обработки титановый сплав поглощает выделяемый водород. Попадание водорода в кристаллическую решетку титана с образованием гидридов крайне неблагоприятно сказывается на механических свойствах титановых сплавов и приводит к охрупчиванию (водородная хрупкость) [18, 205]. Согласно аналогичным расчетам по уравнению (5.19), при температурах, которые достигаются при воздействии дугового разряда, образование  $TiH_2$ , как и поглощение водорода титаном, энергетически не выгодно.

На рисунке 5.10 представлено изменение энергии Гиббса для реакции образования гидроксида титана из молекулярного и атомарного водорода (при  $p_H = 10^5 Pa$ ):



Из рисунка видно, что вероятность образования  $TiH_2$  из молекулярного водорода при температурах выше 1000 К, а из атомарного – выше 2000 К, равна нулю. Расчет произведен без учета уравнения (5.23). С учетом реального парциального давления водорода в зоне обработки температура возможного образования гидроксида титана будет значительно ниже.

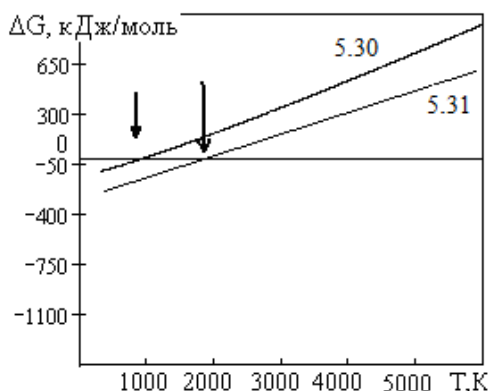


Рис. 5.10. Изменение энергии Гиббса для реакций (5.30) и (5.31)

Тем не менее, данный факт не исключает поглощения водорода в короткий период остывания расплавленного объема и/или насыщения водородом зоны термического влияния путем термодиффузии по аналогии с хорошо изученными явлениями при сварке титановых сплавов [1]. Однако такие факторы, как наличие на поверхности обработанных титановых образцов окисной пленки, которая является эффективным барьером для поглощения титаном водорода, а также данные, свидетельствующие, что процесс поглощения водорода титаном значительно замедляется в присутствии водяного пара [14], могут в значительной мере препятствовать данному явлению.

Следует учитывать, что представленные экспериментальные наблюдения и теоретические расчеты, относящиеся к поглощению титаном водорода в процессе электродуговой обработки, носят косвенный характер. Поэтому затронутый здесь вопрос о присутствии водорода в обработанных титановых образцах следует считать открытым.

Таким образом, термодинамическая оценка химических процессов при энергетическом воздействии на материал позволяет определить направление реакций и учесть вероятность их протекания, что в свою очередь позволяет прогнозировать состав конечных продуктов реакций. Применение вышеописанного подхода к процессу образования карбида титана в объеме титановых сплавов позволяет качественно прогнозировать фазовый состав как композитных покрытий на титане и его сплавах, так и образовавшихся продуктов электродугового процесса в водном электролите в присутствии графитового анода [206].

## Глава 6. ЛЕГИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ Ti-TiC-ПОКРЫТИЙ

---

---

В предыдущих главах этой работы речь идет о двойной системе Ti-TiC, однако в последние годы большой интерес вызывают карбидные или нитридные системы с двумя металлическими компонентами на основе титана, еще называемые MAX-фазы, такие как  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_3SiC_2$  и др [124, 125, 207]. Так, фаза  $Ti_3SiC_2$  обладает высокой пластичностью, не свойственной обычным карбидам [208, 209], а также высокой износостойкостью [210]. Также известно [211], что добавка таких металлов, как Cr, Si, Al в покрытия на основе аморфного углерода способствует снижению доли алмазоподобных  $sp^3$  связей с увеличением доли графитоподобных  $sp^2$  связей, что приводит к значительному снижению внутренних напряжений. Следовательно, в результате введения второго металла в карбидную систему на основе Ti-TiC можно ожидать некоторого уменьшения твердости модифицированного слоя и увеличения его пластичности. При добавлении хрома в титановые сплавы [212] или в цементирующую связку сплавов на основе карбида титана [213–216] отмечается, напротив, повышение их твердости и износостойкости. Увеличение стойкости к окислению как керамики на основе TiC, так и титановых сплавов наблюдается при добавлении в их состав кремния [217–221].

Таким образом, введение в состав двойной системы Ti-TiC третьего металлического компонента, несомненно, влияет на ее свойства. С этой точки зрения представляет интерес легирование данной системы переходными и вентильными материалами. Для этого при формировании карбидных слоев на титановых сплавах дополнительно вводили следующие металлы – Al, Si, Ni и Cr. Описание различных способов введения металлов в состав композитного покрытия приведено далее на примере хрома.



## 6.1. Легирование композитных покрытий на основе Ti-TiC хромом

Из-за своей хрупкости карбид титана не используется в чистом виде в качестве конструкционного материала для деталей, испытывающих высокие механические нагрузки. При производстве безвольфрамовых твердых сплавов используются двух-, трех- и многокомпонентные системы с обязательным добавлением связующего материала (TiC-Co, TiC-Mo<sub>2</sub>C-Ni, TiC-VC-NbC-Co и др.). Добавляя компоненты в различных соотношениях, исследователи добивались повышения целого комплекса свойств, необходимых для использования той или иной системы для каждой конкретной задачи [117]. Хром в состав связующего способствует не только повышению механических свойств, но и обеспечивает защитную функцию при окислении, что особо важно для работы сплава при высоких температурах.

Так, в работе [213] путем прессования под давлением смеси порошков TiC и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в различных соотношениях и дальнейшего спекания при 2200°C в течение 25–30 мин были получены образцы, которые подвергались прокаливанию при температурах 650, 850, 1200 и 1400°C, и измерялось их увеличение в массе. Результаты, представленные на рис. 6.1, свидетельствуют о том, что наилучшая стойкость к окислению достигается при 5% хрома. При более низком и более высоком содержании хрома стойкость к окислению уменьшается. Такое поведение объясняется образованием прочно соединяющейся с основным материалом газонепроницаемой защитной пленки, содержащей окись хрома.

Согласно данным работы [222], композиция Cr – 11% TiC эвтектического состава перспективна для нанесения покрытий на детали металлургического и энергетического оборудования, работающих в условиях высокотемпературного износа и окислительной атмосферы, так как такие покрытия сохраняют стойкость к износу вплоть до 1000°C. Как следует из работ [117, 214], с использованием хрома в составе связки возможно получение твердых сплавов, которые как по окислительной стойкости, так и по физико-механическим характеристикам удовлетворяют требованиям высокотемпературной техники.

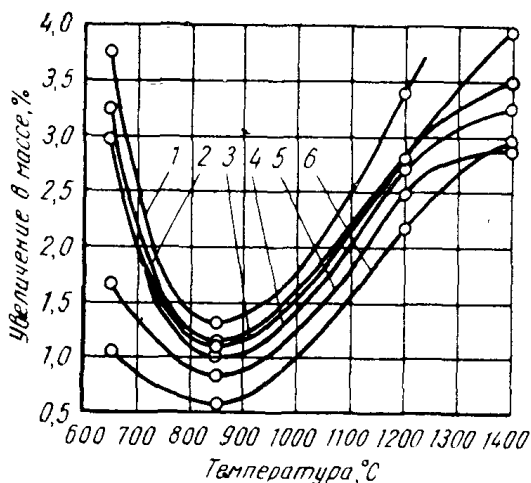


Рис. 6.1. Окалинообразование TiC с присадкой хрома: 1 – 1% Cr; 2 – 0% Cr; 3 – 2,1% Cr; 4 – 0,5% Cr; 5 – 3,8% Cr; 6 – 5% Cr [212]

Таким образом, легирование карбидных слоев на титановом сплаве хромом представляет интерес для создания поверхности, сохраняющей эксплуатационные характеристики при высоких температурах.

**Способы введения хрома в состав покрытия.** При электродуговой обработке титанового сплава VT1-0 в водном электролите с графитовым анодом легирование хромом проводили несколькими способами:

- а) предварительным растворением в электролите хромсодержащей соли  $K_2Cr_2O_7$  в различных концентрациях;
- б) предварительным хромированием анода;
- в) предварительным хромированием катода.

Хромирование образцов проводили гальваническим методом по методикам, приведенным в работах [223, 224], в растворе, содержащем 250 г/л оксида хрома VI ( $CrO_3$ ) и 2,5 г/л концентрированной серной кислоты. Плотность тока  $i = 0,2-0,4$  А/см<sup>2</sup>, продолжительность формирования покрытия  $\tau = 5-10$  мин;

г) введением в дуговое пространство твердых присадок на основе хрома, а также использование предварительно подготовленных электродов (анодов), содержащих в своем объеме «вкладыши» из чистого хрома.

В первом случае при дуговом режиме хром, осаждаясь из раствора, должен взаимодействовать с расплавленным локальным объемом титанового сплава, в остальных случаях – в виде расплавленного металла попадать в область воздействия дугового разряда, где будет формироваться твердый раствор [225].

Элементный состав покрытия до и после шлифовки определяли с помощью энерго-дисперсионного анализа на электронном микроскопе EVO-50XVP с рентгеновским спектрометром INCA Energy. Каждое значение в табл. 6.1–6.3 получено путем усреднения результатов трех измерений количественного содержания элементов на одном локальном участке исследуемой поверхности.

(а) В таблице 6.1 приведен элементный состав карбидной фазы после дуговой катодной обработки образцов в хромсодержащем электролите при разных концентрациях  $K_2Cr_2O_7$ .

Таблица 6.1

**Элементный состав карбидного покрытия после дуговой обработки образцов в хромсодержащем электролите**

Концентрация $K_2Cr_2O_7$	Элементный состав карбидного слоя (масс. %.)									
	до шлифовки					после шлифовки				
	С	Ti	O	Cr	Другие элементы	С	Ti	O	Cr	Другие элементы
2 г/л	14,5	60,4	24,6	0,6	-	16,4	83,6	-	-	-
50 г/л	15,6	53,7	27,4	9,7	0,6	11,8	88,2	-	-	-
100 г/л	25,6	41,3	29,4	33,2	1,5	19,9	62,4	16,4	0,9	1,4

Как видно из таблицы, содержание хрома в карбидном слое увеличивается с ростом концентрации раствора, и при обработке в концентрированном электролите до шлифовки может достигать 30 масс. %. Однако после шлифовки образцов содержание хрома на поверхности составило менее 1 масс. % независимо от концентрации раствора. Это, очевидно, связано с тем, что хром, присутствующий в растворе, по сути, не участвует в процессе формирования карбидной фазы и не проникает в расплавленный объем, а осаждается на поверхности слоя после его остывания.

Вообще в ходе экспериментов по электродуговой обработке замечено, что состав электролита очень незначительно влияет на состав карбидного слоя. Любая примесь, находящаяся в электролите, осаждается в процессе обработки только на поверхности. Поверхность шлифуют для устранения шероховатости, с верхним слоем, содержащем оксиды и свободный углерод, удаляются и остальные примеси. Так, в работе [226] в качестве электролита использовали водный раствор фосфорнокислого натрия. После шлифовки в составе покрытия не обнаружено следов компонентов электролита.

(б) При электродуговой обработке образцов хромированным анодом до шлифовки наблюдается незначительное содержание хрома на поверхности карбидного слоя, а после шлифовки хром в составе покрытия не обнаружен (табл. 6.2). Это свидетельствует о том, что хром хотя и переносится вместе с основным материалом анода – графитом – в зону обработки, но практически не проникает в расплавленный объем обрабатываемого образца.

Таблица 6.2

**Элементный состав карбидного покрытия после дуговой обработки с хромированным графитовым анодом**

№ участка	Состояние поверхности	Элементный состав карбидного слоя (масс. %.)				
		C	Ti	O	Cr	Другие элементы
1	до шлифовки	13,5	44,8	35,4	8,3	-
2		6,4	51,3	37,6	4,4	-
3		3,7	55,5	44,5	1,8	-
1	после шлифовки	5,9	94,1	-	-	-
2		7,3	82,4	10,3	-	-
3		6,7	93,3	-	-	-

(в) В случае электродуговой обработки предварительно хромированного титанового образца (катода) на поверхности карбидного слоя до шлифовки обнаруживается незначительное содержание хрома. Но после шлифовки его содержание достигает 20 масс. % в карбидном слое. Очевидно, что предварительно нанесенное хромо-

вое покрытие в ходе обработки плавится вместе с поверхностью титанового образца с образованием твердых растворов или химических соединений на основе хрома (табл. 6.3).

Таблица 6.3

**Элементный состав карбидного покрытия после дуговой обработки с хромированным катодом**

№ участка	Состояние поверхности	Элементный состав карбидного слоя (масс. %.)				
		C	Ti	O	Cr	Другие элементы
1	до шлифовки	10,5	41,0	48,0	0,4	-
2		8,4	46,9	44,2	0,4	-
3		73,1	9,8	15,0	1,7	0,4
4		68,1	10,5	13,7	4,3	2,4
5		10,3	49,9	39,8	-	-
6		9,6	48,4	42,1	-	-
7		6,4	39,0	46,5	8,1	-
1	после шлифовки	7,8	81,2	-	11,0	-
2		11,1	84,8	-	4,1	-
3		14,6	80,9	-	4,0	0,5
4		22,9	76,8	-	-	0,3
5		6,0	88,6	-	5,4	-
6		-	80,1	-	19,9	-
7		14,7	79,4	5,9	-	-

(2) При введении хрома в виде твердых присадок в зону обработки или при использовании специально изготовленных анодов с «вкладышем» из кусочков металлического хрома (рис. 6.2) наблюдается наплавление металла на поверхность карбидного слоя. После шлифовки данного наплава (рис. 6.3) на поверхности отчетливо видны светлые включения (показаны стрелками), содержание хрома в которых достигает 15 масс %. Размер их составляет от 1 до 10 микрон.

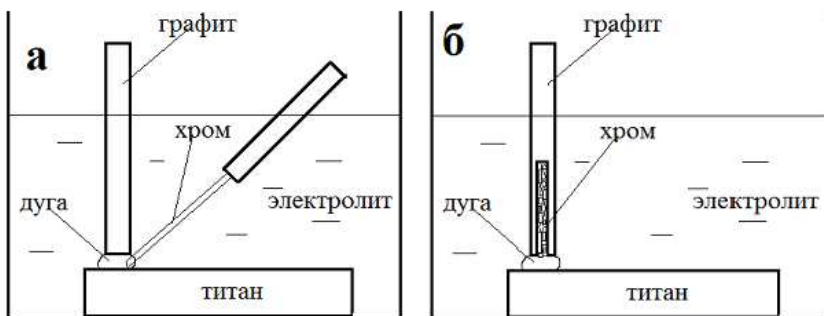


Рис. 6.2. Схематичное изображение способов введения хрома в зону обработки при формировании композитного слоя: а) введение дополнительных присадок на основе хрома; б) использование «смешанного» анода на основе графита и хрома

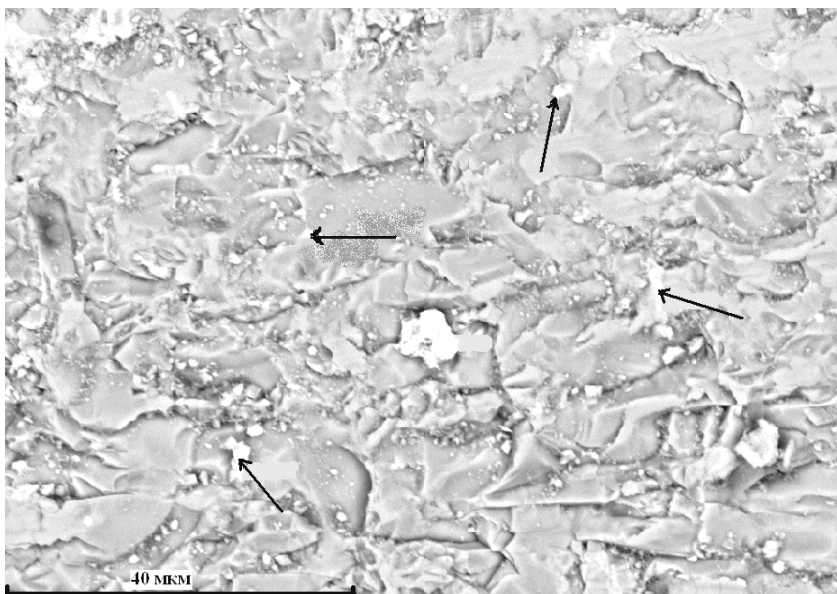


Рис. 6.3. Снимок шлифованной поверхности карбидного слоя после обработки с металлическим хромом

Из рассмотренных способов введения хрома в формируемый карбидный слой наиболее приемлемыми следует считать предварительное гальваническое нанесение хрома на поверхность титанового

сплава (6), а также введение хрома в виде твердых присадок или использование хромосодержащих анодов (2). С процессом гальванического хромирования титана связаны известные трудности, такие как тщательная предварительная подготовка поверхности, ограниченная толщина гальванического покрытия. При попытках увеличения толщины покрытий путем увеличения тока или времени осаждения наблюдаются отслаивание и шелушение покрытия (рис. 6.4).

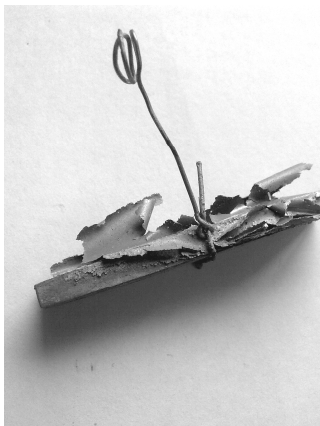


Рис. 6.4. Отслаивание покрытия на титановом образце

Кроме того, многочисленные технические и технологические трудности гальванического процесса значительно затрудняют такой способ предварительной обработки.

Таким образом, из нескольких возможных способов легирования композитного слоя хромом для дальнейших исследований был выбран способ электродуговой обработки титановых образцов с использованием смешанных электродов на основе графита, содержащих необходимый металл (рис. 6.2б) как наиболее простой и эффективный.

Влияние хрома на стойкость к окислению композитных слоев на основе Ti-TiC на сплаве BT1-0 испытывали с помощью термogravиметрического анализа. Анализ производили на дериватографе DTG-60H фирмы Shimadzu. Так как хром присутствует только в составе композитного покрытия, но не подложки, то способ приготовления навески отличался от способа, приведенного в разделе 4.2: после разрезания на гильотине фрагменты композитного покрытия механически откалывали от подложки и дробили в порошок фракцией 1–3 мм.

Результаты по термогравиметрии для измельченных хромсодержащих покрытий сопоставляли с аналогичными данными для покрытий Ti-TiC, не содержащих хрома (рис. 6.5).

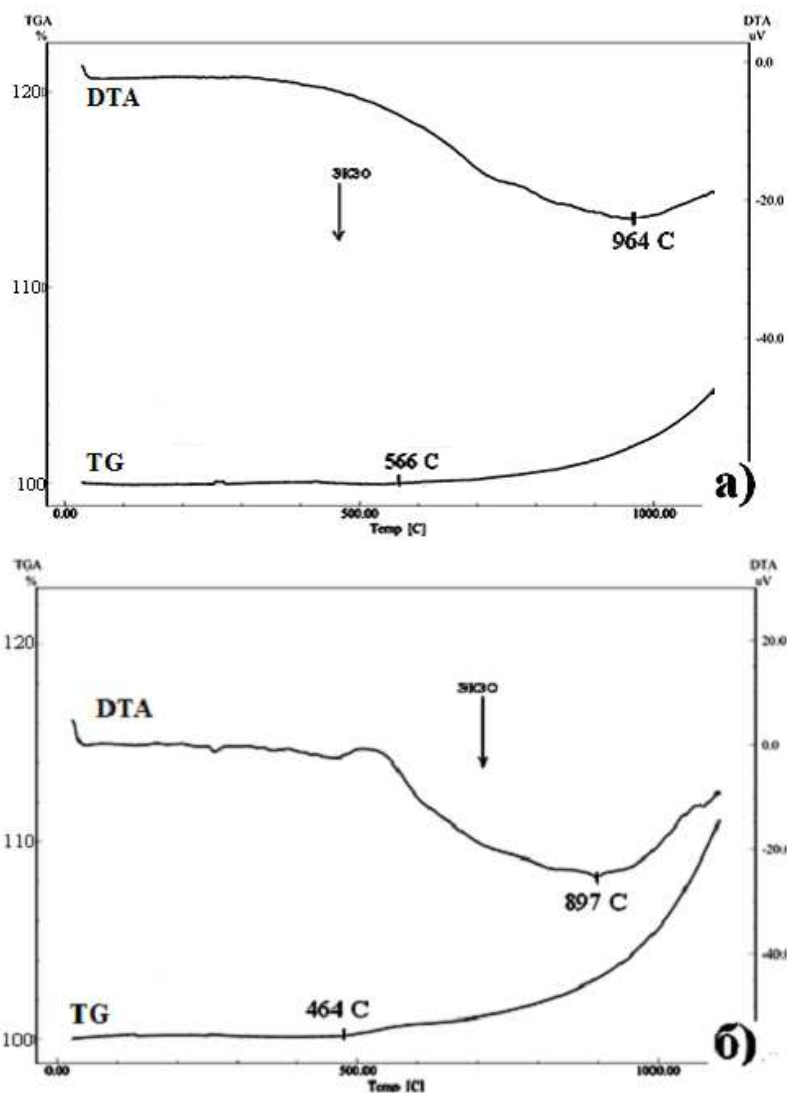


Рис. 6.5. Термогравиграмы измельченных фрагментов композитных покрытий, содержащих (а) и не содержащих (б) хром



Из представленных данных следует, что образцы, содержащие хром, меньше прибавляют в весе и начинают окисляться при более высокой температуре, т.е. обладают большей стойкостью к окислению, чем образцы, не содержащие хром. Как видно из рисунка, температура начала окисления измельченного покрытия Ti-TiC (464°C – для исходного и 566°C – для хромсодержащего покрытия) значительно ниже, чем при аналогичном анализе монолитных фрагментов, что можно объяснить способом приготовления навески, при котором во много раз увеличивается площадь поверхности компонентов покрытия.

Таким образом, дополнительное введение хрома при формировании композитных покрытий на основе Ti-TiC способствует повышению их окислительной стойкости, что в свою очередь может повышать температуру эксплуатации обработанной поверхности.

## 6.2. Легирование композитных покрытий на основе Ti-TiC различными металлами

По аналогии со способом легирования хромом карбидное покрытие легировали с использованием смешанных электродов, содержащих Al, Si и Ni. Микротвердость таких покрытий измеряли методом Виккерса при нагрузке 200 г. Изменения микротвердости по толщине карбидного слоя представлены на рис. 6.6. Стрелкой показано направление перемещения индентора рис. 6.6а, кривые на рис. 6.6б построены на основании шести значений микротвердости. Испытания на статическое растяжение с определением предела прочности проводили аналогично, описанным в разделе 4.3.

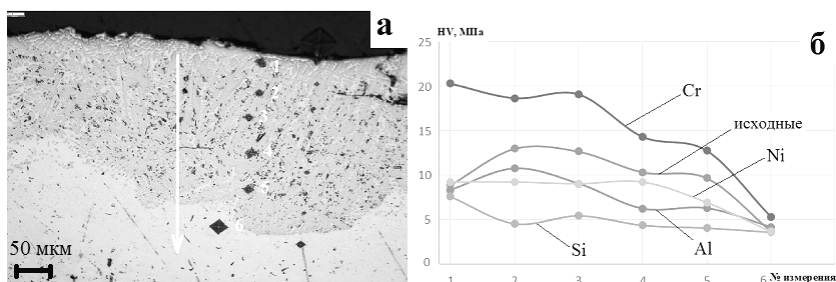


Рис. 6.6. Изменение микротвердости по толщине композитного покрытия на титановых образцах при добавлении различных металлов

Результаты испытаний на растяжение образцов с Ti-TiC-покрытиями, полученными с добавлением различных металлов, представлены на рис. 6.7 (приведены средние значения из 3-х измерений).

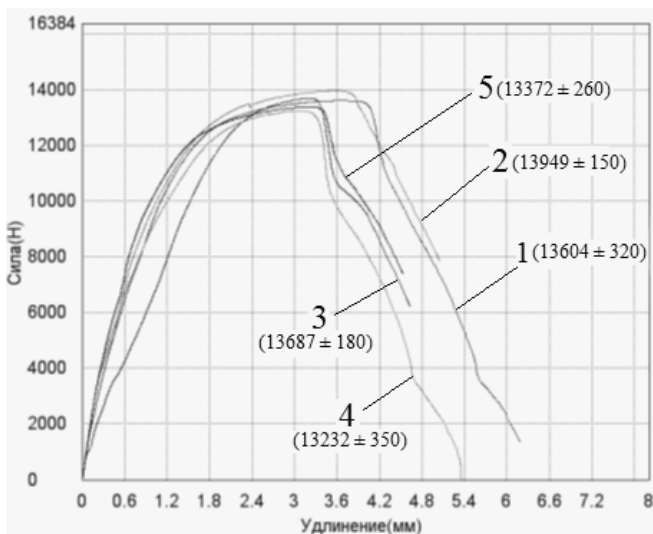


Рис. 6.7. Кривые «нагрузка-удлинение» при испытаниях на растяжение образцов с композитными покрытиями, полученными с добавлением металлов: 1 – исходное Ti-TiC покрытие, 2 – Cr, 3 – Ni; 4 – Al; 5 – Si

В пересчете на площадь поперечного сечения образцов ( $S_{п.с} = 38 \text{ мм}^2$ ) получены средние значения  $\sigma_b$  (табл. 6.4).

Таблица 6.4

**Средние значения предела прочности  $\sigma_b$  титановых образцов с композитными покрытиями, полученными с добавлением металлов, МПа**

Металл в составе покрытия	Средние значения $\sigma_b$ , МПа
Исходные образцы с карбидным покрытием	358
Карбидное покрытие с Cr	367
Карбидное покрытие с Ni	360
Карбидное покрытие с Al	348
Карбидное покрытие с Si	352

Как видно из представленных данных, наибольшие значения микротвердости и предела прочности получены на образцах с покрытиями, содержащими хром. Причиной такой закономерности, по-видимому, является то, что хром относится к эвтектоидообразующим  $\beta$ -стабилизаторам для титана, упрочняющим титановую матрицу. Наименьшие значения  $HV$  и  $\sigma_b$  демонстрируют покрытия, содержащие Al и Si, что, скорее всего, связано с образованием в процессе обработки интерметаллидов на основе титана и метастабильных мартенситных фаз, образующихся в условиях быстрого охлаждения в малолегированных титановых сплавах и отрицательно влияющих на механические свойства сплава.

В качестве доказательства последнего утверждения на рис. 6.8 представлены результаты металлографического исследования образцов, обработанных никельсодержащими смешанными электродами, после травления в азотной кислоте.

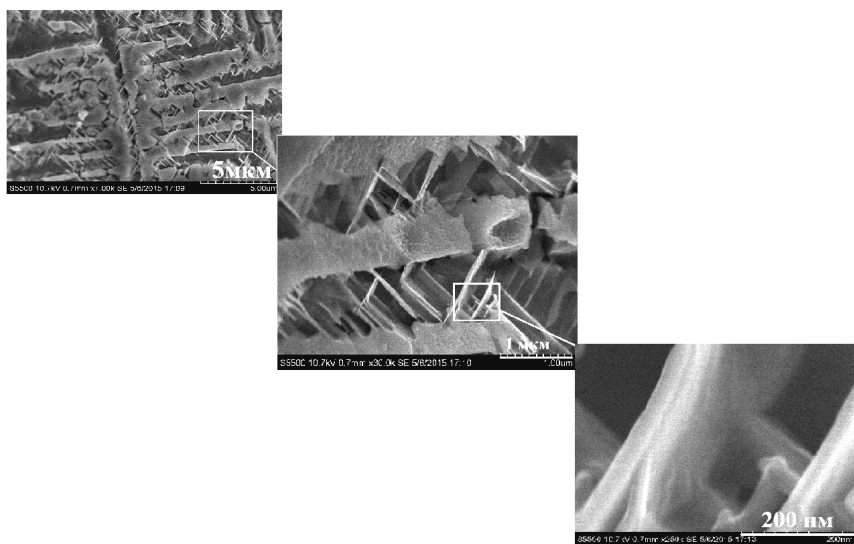


Рис. 6.8. Микрофотографии поверхности титанового сплава, обработанной анодом «графит-Ni» после травления

На микроснимках на месте вытравленных дендритов TiC отчетливо видны зародыши игольчатой мартенситной фазы. Из-за небольших размеров иголок и неравномерности их распределения по поверхности образца их не удалось идентифицировать с помощью

рентгенофазового анализа. Поскольку формируемые, наряду с карбидами, интерметаллиды на основе Ni и Ti (TiNi, Ti<sub>2</sub>Ni TiNi<sub>3</sub> и др.), как и фаза TiC, хорошо растворяются в азотной кислоте, то данные зародыши следует отнести к титановой фазе, что подтверждается энерго-дисперсионным анализом: элементный состав сформированных иголок представляет собой от 70 до 100 ат. % Ti (рис. 6.9). Учитывая условия обработки, можно предположить, что игольчатые образования в дендритах TiC представляют собой метастабильную  $\alpha'$ -,  $\alpha''$  или  $\omega$  – фазу.

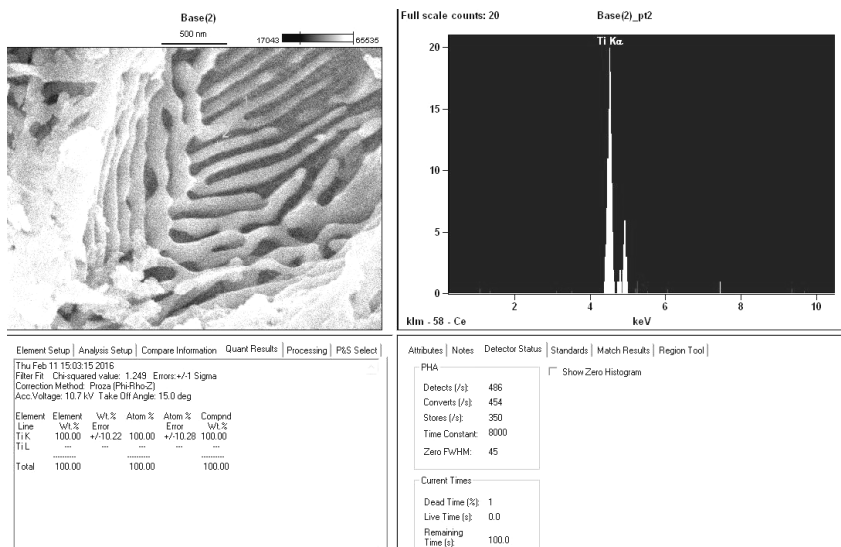


Рис. 6.9. Фрагмент изображения при энерго-дисперсионном анализе игольчатых образований: на поверхности иголок идентифицируется 100% Ti

Аналогичная игольчатая структура формируется в образцах, обработанных не только никельсодержащим анодом, но также и анодами, содержащими другие металлы, – Cr, Al и Si (рис. 6.10). На поверхности данных образцов после травления также не выявлено наличия новых фаз с помощью рентгенофазового анализа. Как отмечалось ранее, в условиях высоких скоростей охлаждения возможно образование микрокристаллической и метастабильной аморфной структуры. При этом тенденция к образованию аморфной структуры у металлов значительно увеличивается в многокомпо-

нентной системе [170]. Этим, видимо, объясняется тот факт, что игольчатые образования не формируются в двухкомпонентной системе «титан – графит», но обнаруживаются в трехкомпонентных системах с различными металлами.

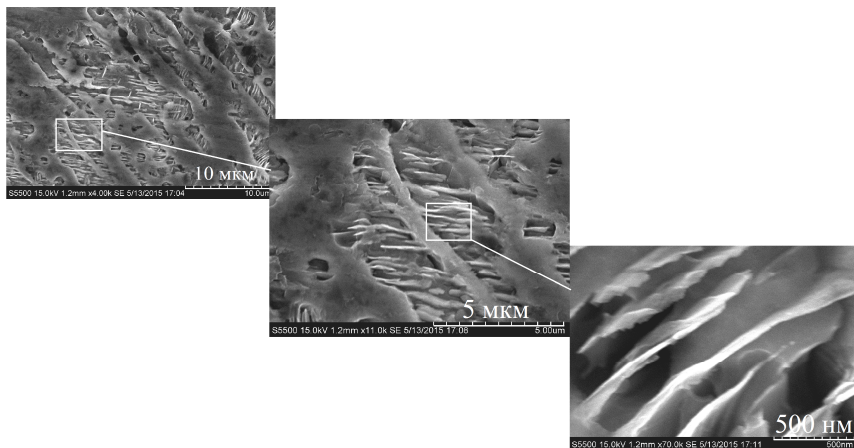


Рис. 6.10. Микрофотографии поверхности титанового сплава, обработанной анодом «графит-Al» после травления

Из представленных данных можно сделать вывод, что путем добавления металлов Al, Si, Ni или Cr при формировании на титановых сплавах композитных покрытий на основе Ti-TiC можно изменять механические свойства последних. Изменения эти связаны в том числе с формированием в составе покрытия помимо зерен TiC мартенситной структуры вследствие закалочных явлений, сопровождающих процесс обработки. Исходя из данных сканирующей электронной микроскопии игольчатые зародыши на основе титана формируются внутри вытравленных дендритов карбида титана, т.е. на границе раздела зерно TiC – титановая матрица. Обработка с использованием анодов, содержащих Al, Si и Ni, приводит к некоторому уменьшению микротвердости покрытия и предела прочности образцов, а при использовании хромсодержащего анода, напротив, значения этих параметров увеличиваются, что можно объяснить упрочнением титановой матрицы за счет частичного растворения в ней хрома.

## Глава 7. ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ Ti-TiC-ПОКРЫТИЙ

---

Принцип создания композитных материалов на основе твердых включений, изолированно расположенных в пластичной матрице, обеспечивающий высокие антифрикционные свойства, носит название принципа Шарпи. На его основе создано большое количество как металлических, так и неметаллических материалов. Одним из хорошо известных примеров таких материалов являются антифрикционные сплавы с гетерогенной структурой – баббиты. Особенностью этих сплавов является то, что твердые включения обеспечивают износостойкость изделия, а матрица, истирающаяся более быстро, прирабатывается к противоположной поверхности и образует сеть микроскопических каналов, по которым циркулирует смазка и уносятся продукты износа [227].

Гетерогенная микроструктура из зерен TiC, хаотично распределенных в титановой матрице, формируемая электродуговым способом с использованием графитового анода на титановых сплавах в электролите, не является исключением из общего принципа. Получение подобных структур на рабочей поверхности мало- и среднегабаритных деталей из титановых сплавов способно эффективно защитить деталь от фрикционных нагрузок, в том числе и в агрессивных средах.

Композитные материалы, в которых в качестве матрицы используют титан, а твердыми включениями являются, как правило, карбиды переходных металлов – titanium matrix composites (ТМС) – отличаются высокими показателями износостойкости и стойкости к окислению по сравнению с титановыми сплавами [161, 228–230].

Решение проблемы низкой износостойкости титана и титановых сплавов позволит значительно расширить спектр их применения. Это в свою очередь позволит снизить массу изделий и конструкций путем замены сплавов с высоким удельным весом (например сплавов на основе железа), испытывающих трение и абразивный износ, сплавами на основе титана. Номенклатура деталей в машиностроении, работающих в условиях трения и

скольжения очень широка: плунжера и поршни, шестерни и зубчатые колеса, подшипники и вкладыши, лопатки турбин и детали арматуры, испытывающие, в том числе, коррозионные и термические нагрузки. Применительно к судостроению это могут быть: втулки и многоступенчатое уплотнение насосов, детали приводов, оснастки паровых турбин, захлопки газоотвода, уплотнительные поверхности корпусов, тарелок, клапанов, задвижек, клинкетов, детали арматуры и другие узлы, работающие без смазки в пресной или морской воде [1].

## **7.1. Создание режущего инструмента на основе титана**

Помимо увеличения износостойкости титановых сплавов и перспективы их использования в деталях, испытывающих фрикционные нагрузки, необходимо рассматривать возможность практического использования метода формирования композитных покрытий на титане в областях, где используются подобные композитные структуры. Так, известно [117], что применение твердых сплавов на основе TiC перспективно для создания режущего инструмента.

На сегодняшний день известно немало примеров изготовления ножей на основе титановых сплавов. Использование титановых сплавов при производстве ножей обусловлено рядом преимуществ по сравнению с традиционными материалами – нержавеющей стали: высокая коррозионная стойкость, низкий удельный вес, немагнитность. Высокое качество японских ножей на основе титана – Titan 21 и Cera-Titan, имеющих в составе высокодисперсные (до 500 нм) частицы диоксида циркония и карбидов переходных металлов, достигается методами порошковой металлургии. Американский МПК-Ti (производство «Mission Knives») на основе  $\beta$ -сплава титана производится с использованием большого количества легирующих элементов (алюминий, ванадий, хром, молибден). Оба подхода весьма дорогостоящие, кроме того, твердость  $\beta$ -титана после термообработки невелика (45–48 HRC).

Формирование износостойкого слоя на основе Ti-TiC на титановом сплаве BT1-0 путем электродуговой обработки позволяет получить режущий инструмент, сочетающий природные достоинства титановых сплавов с высокой режущей способностью (рис. 7.1) [231, 232].

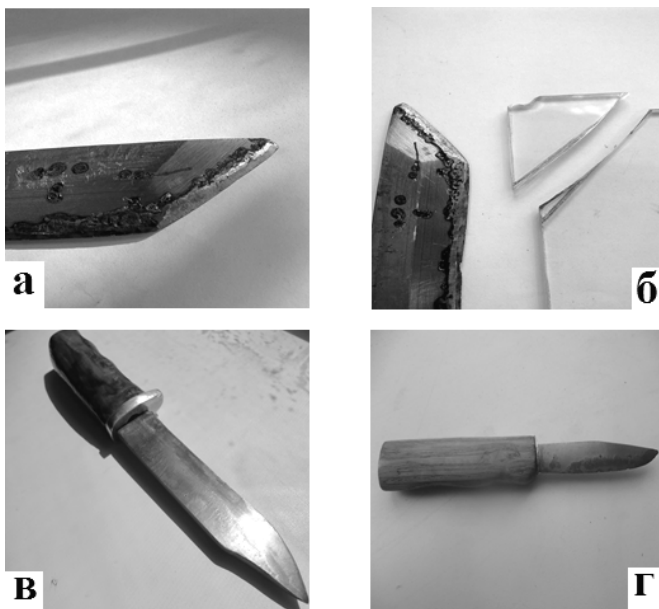


Рис. 7.1. Титановые клинки с обработанной режущей кромкой (а, б), ножи из титанового сплава ВТ1-0 с композитной режущей кромкой (в, г)

За счет присутствия тонкодисперсных включений карбида титана клинок способен резать стекло и керамическую плитку. В рамках данного метода возможна также локальная обработка титанового клинка с получением серрейторного (пилообразного) лезвия. Получение режущей кромки на титановом сплаве путем плазменного воздействия, несомненно, значительно упрощает и ускоряет производственный процесс, по сравнению с порошковыми методами.

## 7.2. Получение микропористых материалов на основе титана

Еще одной возможной (но на сегодняшний день малоизученной) областью применения электродугового метода обработки титановых сплавов в электролите может являться получение микропористых материалов на основе титана.

Повышенный интерес исследователей привлекает возможность получения пористых структур на основе керамических материалов,



металлов и их карбидов, что обусловлено широким применением пористых материалов в различных областях в качестве фильтрующих элементов, футеровочных и термоизоляционных материалов, а также материалов с пористым охлаждением, газовых сепараторов, носителей катализаторов, имплантатов медицинского назначения и др. [108, 129–133]. Для последних особенно актуально использование в качестве основы титановых сплавов благодаря их совокупности показателей биосовместимости, а также коррозионных и механических свойств. Пористая структура является очень важным фактором для хирургического имплантата, т.к. за счет нее увеличивается удельная площадь поверхности, что способствует более глубокому врастанию костной ткани, обеспечивая высокую прочность сцепления костных структур с имплантатом [233].

Для получения микропористых материалов для имплантатов на основе титана используются различные методы [234–236], наиболее изученными и распространенными из которых являются методы порошкового спекания [237, 238], а также СВС [239, 240]. Для этой цели применяют также метод МДО, который позволяет формировать пористые покрытия на поверхности титана. Первые два метода можно отнести к относительно энергозатратным, а при использовании МДО пористостью обладает не сама основа, а сформированный оксидный слой, у которого адгезионная прочность сцепления с основой значительно зависит от режимов оксидирования и состава электролита и в ряде случаев недостаточна для эксплуатации [241]. Кроме того, обработка поверхности может приводить к снижению сопротивления усталости титанового сплава на 25–30% [242]. В работе [47] отмечается уменьшение циклической прочности  $\alpha$ -сплавов после МДО.

В качестве альтернативного подхода к проблеме получения микропористой структуры на титане и его сплавах можно использовать метод электродуговой обработки поверхности с получением композитного слоя на основе Ti-TiC с последующим его шлифованием и химическим вытравливанием зерен карбида титана в азотной кислоте [243]. В результате такой обработки на поверхности титанового сплава формируется микропористая структура с наиболее характерным размером пор 1–10 мкм. Варьирование режимами обработки позволяет получать пористую микроструктуру с различными формой и размерами пор (рис. 7.2). При этом использование «смешанных» электродов, описанных в предыдущей главе, позволяет значительно увеличивать внутреннюю поверхность пор (рис. 7.3).

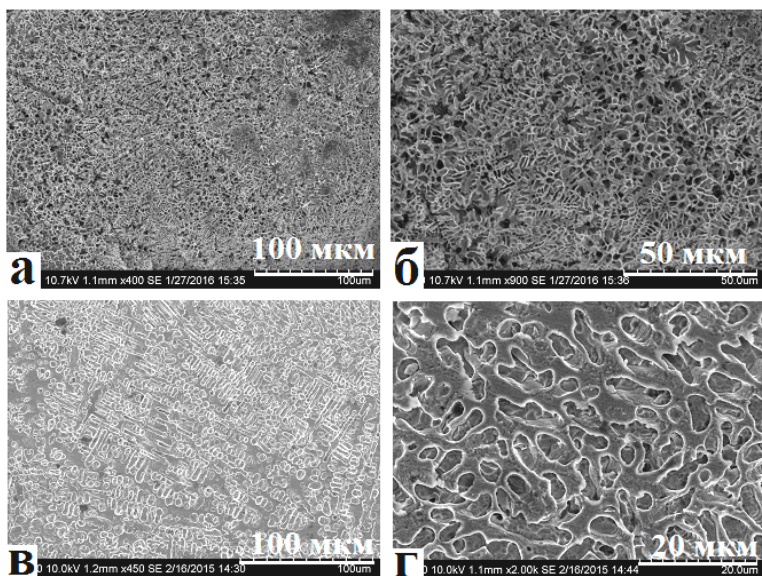


Рис. 7.2. Пористая микроструктура поверхности титанового сплава после обработки

Преимуществом такого подхода является его энергоэффективность по сравнению с порошковыми методами и возможность получения микропористой структуры на поверхности чистого титана без примесей и дополнительных компонентов. Еще одной важной особенностью является то, что формировать композитные Ti-TiC-покрытия как основу для последующего селективного травления можно с использованием не только электродуговой обработки, но любого плазменного метода.

Так, аналогичный способ получения микропористой структуры поверхности титановых сплавов был реализован путем применения лазерной обработки поверхности с использованием порошка TiC в среде аргона [244]. При такой обработке, как известно, частицы тугоплавкого порошка проникают в поверхностный слой подложки, расплавленный лазерным лучом. Глубина слоя может составлять от десятков микрометров до нескольких миллиметров в зависимости от мощности лазерного излучения, диаметра луча, скорости его перемещения и физических свойств материала подложки [65].

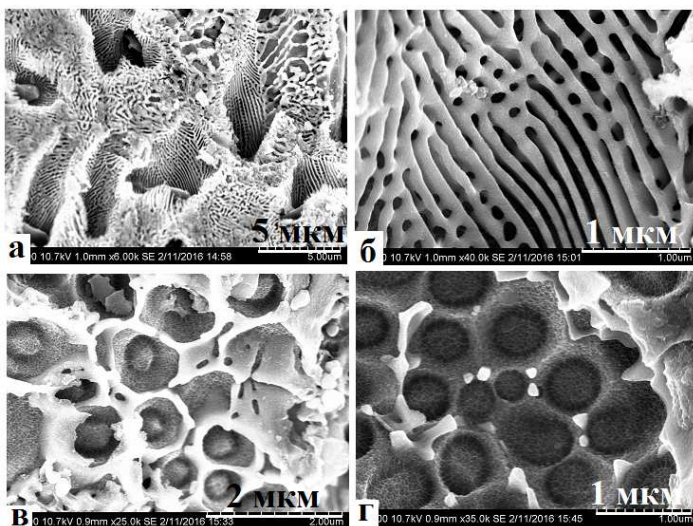


Рис. 7.3. Внутренний рельеф пор на поверхности титана при обработке смешанными электродами

Для лазерной обработки поверхности использовали YAG–Nd лазерную установку с максимальной средней мощностью 100 Вт, диаметром пятна  $d = 0.6$  мм при длине волны  $\lambda = 1.06$  мкм и частоте импульсов  $\nu = 100$  Гц. Обработку проводили в камере с непрерывной подачей аргона. Порошок TiC (ч) предварительно наносили на поверхность образцов. Для надежной фиксации порошка на поверхности в качестве связующего компонента использовали расплавленную канифоль: канифоль нагревали до плавления, растворяли в ней порошок TiC и полученную смесь наносили на поверхность образца. После остывания смеси на поверхности образца формировалось стеклоподобное покрытие, которое затем подвергали лазерной обработке. При используемой мощности лазера 90 Вт глубина расплавленного слоя не превышала 200 мкм.

После обработки поверхности титанового сплава и последующего вытравливания зерен TiC получена микроструктура поверхности, по визуальной оценке, аналогичная микроструктуре, полученной при электродуговой обработке (рис. 7.4а, б). Однако, судя по СЭМ-изображениям, в случае использования лазерной обработки распределение пор по поверхности образца менее равномерное, по сравнению с электродуговой обработкой. Кроме того, при исполь-

зовании дугового разряда обеспечивается более сложная форма пор с дендритным строением (рис. 7.4в, г), что является важным фактором для прочного сцепления имплантата с костной тканью [233].

К преимуществам лазерной обработки можно отнести возможность регулирования толщины проплавленного слоя, используя различную мощность лазера, а также варьирование размеров пор путем использования порошков с различной фракцией.

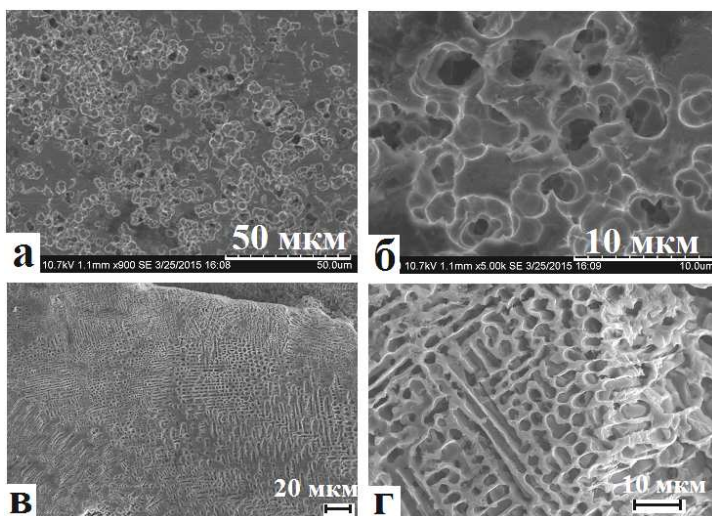


Рис. 7.4. Микроструктура поверхности образцов, полученная с использованием лазерной обработки (а, б) и электродуговой обработки в водном электролите (в, г)

С целью сравнения влияния различных режимов лазерного излучения на поверхность титановых сплавов использовали более мощную установку с иттербиевым волоконным лазером ЛС-1-К (максимальная мощность 1 кВт) с ЧПУ, позволяющую задавать различную мощность лазерного излучения, скорость перемещения и фокусировку луча, а также регулировать давление защитного газа (аргона) и количество подаваемого порошка. Порошок TiC в этом случае подается коаксиально струей транспортирующего газа и переплавляется с подложкой под воздействием лазерного луча.

На рисунке 7.5 приведен пример изменения толщины пористого покрытия в зависимости от различных режимов лазерной обработки

титанового сплава с порошком TiC. В данном случае варьировали мощность излучения  $P$  и скорость перемещения луча  $V_{\text{л}}$  с последующим приготовлением поперечных шлифов и их селективным травлением [245].

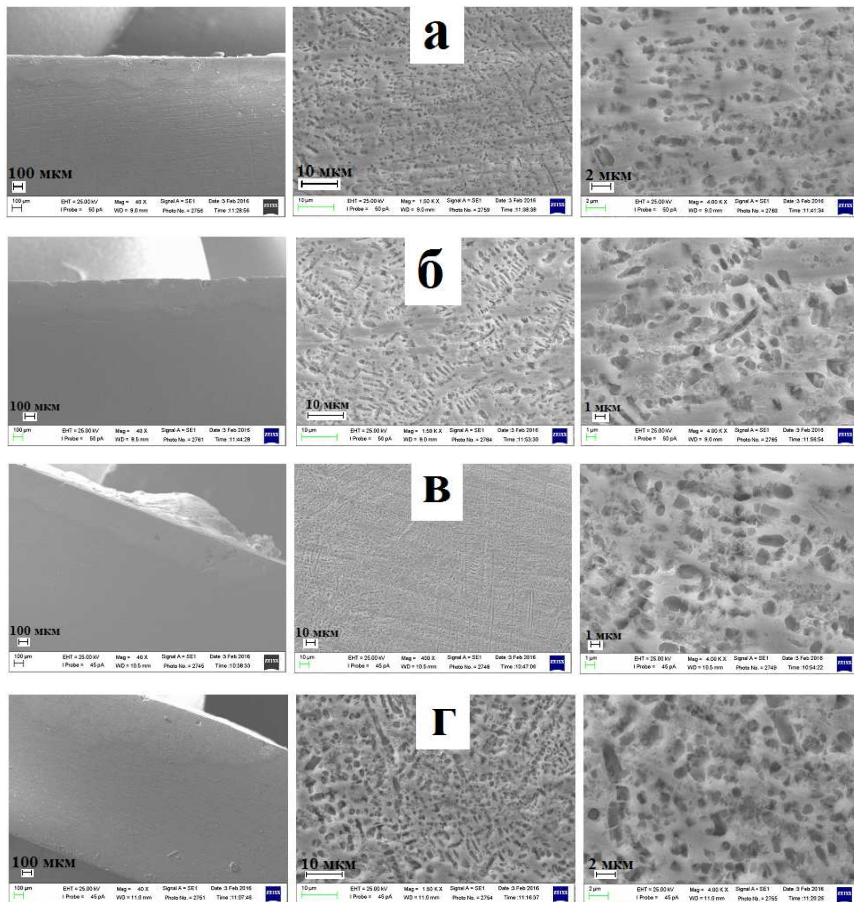


Рис. 7.5. Микроструктура поверхностного слоя, полученного с использованием различных режимов лазерной обработки:

- а)  $P = 400$  Вт,  $V_{\text{л}} = 20$  мм/с. Толщина покрытия – 200–300 мкм.
- б)  $P = 400$  Вт,  $V_{\text{л}} = 10$  мм/с. Толщина покрытия – 210–390 мкм.
- в)  $P = 500$  Вт,  $V_{\text{л}} = 20$  мм/с. Толщина покрытия – 290–375 мкм.
- г)  $P = 500$  Вт,  $V_{\text{л}} = 10$  мм/с. Толщина покрытия – 350–600 мкм.

Сравнивая микрофотографии покрытий, полученных при различных режимах обработки, можно убедиться, что толщина формируемого покрытия растет с увеличением мощности излучения и уменьшением скорости перемещения луча.

Таким образом, при использовании двух различных способов обработки поверхности (электродугового и лазерного) титанового сплава возможно формирование микропористой структуры на основе титана с контролируемым размером пор. В случае лазерной обработки возможно регулирование не только размеров пор, но и глубины покрытия.

При химическом травлении композитного покрытия следует учитывать, что будут вытравливаться только зерна TiC, непосредственно взаимодействующие с раствором. Следовательно, воздействию травящего раствора будет подвергаться лишь поверхностный слой толщиной, соизмеримой с размером зерна, которая будет зависеть от фракции используемого порошка TiC. Поэтому при использовании данного способа формирования пористой поверхности необходимо стремиться к уменьшению толщины покрытий до значений не более 100 мкм. Формирование более толстых покрытий нецелесообразно ввиду того, что под пористым слоем останутся хрупкие зерна карбидной фазы.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

---

---

1. Горынин, И.В. Титановые сплавы для морской техники / И.В. Горынин и др., С.С. Ушков, А.Н. Хатунцев, Н.И. Лошакова. – СПб.: Политехника, 2007. – 387 с.: ил.
2. Коллингз, Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов / Е.В. Коллингз; пер. с англ. под ред. Б.И. Веркина, В.А. Москаленко. – М.: «Металлургия», 1988. – 224 с.
3. Солонина, О.П. Титановые сплавы. Жаропрочные титановые сплавы / О.П. Солонина, С.Г. Глазунов. – М.: «Металлургия», 1976. – 448 с.
4. Парфенов, О.Г. Проблемы современной металлургии титана / О.Г. Парфенов, Г.Л. Пашков; отв. ред. А.Д. Михнев; Рос. Акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т химии и химической технологии. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 279 с.
5. Зубков, Л.Б. Космический металл: Все о титане / Л.Б. Зубков. – М.: Наука, 1987. – 128 с.
6. Николаев, Г.И. Металл века / Г.И. Николаев. – М.: «Металлургия», 1987. – 165 с.
7. Тарасов, А.В. Металлургия титана / А.В. Тарасов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. – 328 с.: ил. 85.
8. Горынин, И.В. Титан в машиностроении / И.В. Горынин, Б.Б. Чечулин. – М.: Машиностроение, 1990. – 400 с.
9. Farokhzadeh, K. Transition between mild and severe wear in titanium alloys / K. Farokhzadeh, A. Edrisy // Tribology International. – 2016. – Vol. 94. – P. 98–111.
10. Cheng, J. The role of oxidation and counterface in the high temperature tribological properties of TiAl intermetallics / J. Cheng, F. Li, Z. Qiao, S. Zhu, J. Yang, W. Liu // Materials and Design. – 2015. – Vol. 84. – P. 245–253.
11. Li, X.X. Dry sliding wear characteristics of Ti–6.5Al–3.5Mo–1.5Zr–0.3Si alloy at various sliding speeds / X.X. Li, Y. Zhou, Y. X. Li, X. L. Ji, S. Q. Wang // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2015. – Vol. 46 A. – P. 4360–4368.
12. Long, M. Friction and surface behavior of selected titanium alloys during reciprocating-sliding motion / M. Long, H.J. Rack // Wear. – 2001. – Vol. 249 (1). – P. 157–167.

13. Mao, Y.S. Tribo-layer and its role in dry sliding wear of Ti–6Al–4V alloy / Y.S. Mao, L. Wang, K.M. Chen, S.Q. Wang, X.H. Cui // *Wear*. – 2013. – Vol. 297(1-2). – P. 1032–1039.

14. Цвиккер, У. Титан и его сплавы Берлин; Нью-Йорк, 1974 / У. Цвиккер; пер. с нем. – М., «Металлургия», 1979. 512 с. с ил. = Ulrich Zwicker. Titan und Titanlegierungen. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1974.

15. Rabinovitz, E. Frictional Properties of Titanium Alloys / E. Rabinovitz // *Metal Progress*. – 1954. – V. 65. № 22. – P. 107–110.

16. Yang, Y. Friction and wear performance of titanium alloy against tungsten carbide lubricated with phosphate ester / Y. Yang, C. Zhang, Y. Wang, Y. Dai, J. Luo // *Tribology International*. – 2016. – Vol. 95. – P. 27–34.

17. Чечулин, Б.Б. Титановые сплавы в машиностроении / Б.Б. Чечулин, С.С. Ушков, И.Н. Разуваева, В.Н. Гольдфайн. – Л.: «Машиностроение» (Ленингр. отд-ние), 1977. – 248 с. с ил.

18. Гольдфайн, В.Н. О влиянии водорода и кислорода на трение и износ титанового сплава / В.Н. Гольдфайн, А.М. Зуев, А.Г. Клубуков, В.П. Лукина // *Проблемы трения и изнашивания*. – Киев: Техника, 1975. Вып. 8. – С. 65–69.

19. Buckley, D.H. Influence of Crystal Structure on Friction Characteristics of Rare-Earth and Related Metals in Vacuum to  $10^{-10}$  mm of Mercury / D.H. Buckley, R.L. Johnson // *ASLE Transactions*. – 1965. – V. 8. – P. 123–132.

20. Buckley, D.H. Influence of Various Physical Properties of Metals on Their Friction and Wear Behavior in Vacuum / D.H. Buckley // *Metals Engineering Quarterly*. – 1967. – May. – P. 44–53.

21. Семенов, А.П. Методика и некоторые результаты исследования трения и адгезионного взаимодействия при высоких температурах в вакууме и газовых средах / А.П. Семенов, В.В. Поздняков // сб. тр.: Структура и свойства жаропрочных металлических материалов. – М.: Наука, 1967. – С. 101–109.

22. Носовский, И.Г. О роли кристаллического строения при трении и схватывании металлов / И.Г. Носовский, И.В. Исаев, Б.И. Костецкий // *Доклады Академии наук СССР*. – 1971. – Т. 198, № 1. – С. 79–82.

23. Bowden, F.B. Friction and wear of diamond high vacuum / F.B. Bowden, A.E. Hanwell // *Nature*, 201, 4926 (1964). – P. 1279–1281.



24. Bowden, F.B. Anisotropy of friction in crystals / F.B. Bowden, C.A. Brookes and A.E. Hanwell // *Nature*, 203, 4940 (1964). – P. 27–30.
25. Buckley, D.H. Effect of orientation on friction characteristics of single-crystal beryllium in vacuum ( $10^{-10}$  Torr) / Buckley, D.H. – NASA Technical Note D-3485, July 1966.
26. Wooster, W.A. Smears of Titanium Metal / W.A. Wooster, G.L. Macdonald // *Nature*. – 1947. – V. 160. – P. 260.
27. Machlin, E.S. Friction of Clean Metals and Oxides with Special References to Titanium / E.S. Machlin, W.R. Yankee // *Journal of Applied Physics*. – 1954. – V. 25, № 5. – P. 576–581.
28. Yankee, W.R. Influence of Oxygen and Nitrogen in Solution in Alpha Titanium on the Friction Coefficient of Copper on Titanium / W.R. Yankee, E.S. Machlin // *Transactions AIME*. – 1954. – September. – P. 989–990.
29. Kingsbury, E.P. Friction and Wear of Metals to 1000°C / E.P. Kingsbury, E. Rabinowicz // *Transactions of the ASME*. – 1959. – Vol. 81, № 2. – P. 118–122.
30. Wilcox, R.J. The Rolling of Thin Titanium Strip / R.J. Wilcox, P.W. Whitton // *Journal of the Institute of Metals*. – 1960. – Vol. 88. – P. 200–204.
31. Rowe, G.W. Vapour lubrication of titanium and zirconium / G.W. Rowe // *British J. Appl. Physics*. – 1956. – V. 7, № 3. – P. 152–153.
32. Rabinowicz, E. Lubricants for titanium / E. Rabinowicz, E.P. Kingsbury // *Metal Progress*. – 1955. – V. 67, № 5. – P. 112–114.
33. Peterson, M.B. Solid Lubricants For Titanium / M.B. Peterson, R.L. Johnson // *Lubrication Engineering*. – 1955. – V. 11, № 5. – P. 297–299.
34. Roberts, R.W. Boundary lubrication of titanium-titanium and titanium-steel / R.W. Roberts, R.S. Owens // *Wear*. – 1963. – № 6. – P. 444–456.
35. Baldwin, D.J. Lubrication at High Temperatures with Vapour-Deposited Surface Coatings / D.J. Baldwin, G.W. Rowe // *Transactions of the ASME*. – 1961. – Vol. 83. – P. 133–138.
36. Budinski, K.G. Tribological properties of titanium alloys / K.G. Budinski // *Wear*. – 1991. – Vol. 151 (2). – P. 203–217.
37. Qin, Y. Tribological properties of laser surface textured and plasma electrolytic oxidation duplex-treated Ti6Al4V alloy deposited

with MoS<sub>2</sub> film / Y. Qin, D. Xiong, J. Li // *Surface & Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 269. – P. 266–272.

38. Y. Qin, Characterization and friction behavior of LST/PEO duplex-treated Ti6Al4V alloy with burnished MoS<sub>2</sub> film / Y. Qin, D. Xiong, J. Li // *Applied Surface Science*. – 2015. Vol. 347. – P. 475–484

39. Umeda, J. Friction behavior of network-structured CNT coating on pure titanium plate / J. Umeda, B. Fugetsu, E. Nishida, H. Miyaji, K. Kondoh // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 357. – P. 721–727.

40. Каптюг, И.С. Влияние легирования на фрикционные свойства титана / И.С. Каптюг, В.И. Сыщиков // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1959. – № 4. – С. 22–27.

41. Wang, S. Study on improved tribological properties by alloying copper to CP-Ti and Ti–6Al–4V alloy / S. Wang, Z. Ma, Z. Liao, J. Song, K. Yang, W. Liu // *Materials Science and Engineering C*. – 2015. – Vol. 57. – P. 123–132.

42. Францевич, И.Н. Дантифрикционные композиции на основе спеченного титана. / И.Н. Францевич, М. Карпинос, Л.И. Тучинский и др. // *Порошковая металлургия*. – 1978. – № 1. – С. 61–65.

43. Еневич, В.Т. Спеченные антифрикционные материалы на основе титана / В.Т. Еневич, Д.М. Карпинос, В.В. Полотай и др. // *Порошковая металлургия*. – 1979. – № 5. – С. 87–91.

44. Радомысельский, И.Д. Повышение износостойкости титана введением твердых соединений / И.Д. Радомысельский, С.В. Титаренко, В.В. Полотай // *Спеченные конструкционные материалы*. – К.: Изд. ИПМ АН УССР, 1976. – С. 113–117.

45. Aniołek, K. Mechanical and tribological properties of oxide layers obtained on titanium in the thermal oxidation process / K. Aniołek, M. Kupka, A. Barylski, G. Dercz // *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1419–1426.

46. Ушков, С.С. Антифрикционное оксидирование титановых сплавов / С.С. Ушков, Н.И. Лошакова // *Металлообработка*. – 2002. – № 2 (8). – С. 15–21.

47. Гордиенко, П.С. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов / П.С. Гордиенко, С.В. Гнеденков. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 185 с.

48. Гордиенко, П.С. Образование покрытий на аноднополяризованных электродах в водных электролитах при потенциалах ис-

крения и пробоя / П.С. Гордиенко. – Владивосток: Дальнаука, 1996. – 216 с.

49. Суминов, И.В. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И.В. Суминов и др. – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с.: ил.

50. Гордиенко, П.С. Формирование покрытий на ряде металлов и сплавов в электролитах при микроплазменных процессах: дис. ... д-ра техн. наук / П.С. Гордиенко. – Днепропетровск, 1991. – 680 с.

51. Гордиенко, П.С. Микродуговое оксидирование металлов и сплавов / П.С. Гордиенко, В.А. Достовалов, А.В. Ефименко. – Владивосток: Изд. дом Дальневост. федерал. ун-та, 2013. – 522 с.

52. Гнеденков, С.В. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием / С.В. Гнеденков, С.Л. Синябрюхов, В.И. Сергиенко. – Владивосток: Дальнаука, 2013. – 460 с.

53. Yerokhin, L. Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy / L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews // Surf. Coat. Technol. 130 (2000) 195-206.

54. Вульф, Б.К. Термическая обработка титановых сплавов / Б.К. Вульф. – М.: Изд-во «Металлургия», 1969. – 376 с.

55. Жунковский, Г.Л. Вакуумная карбидизация переходных металлов IV и V групп периодической системы элементов / Г.Л. Жунковский // Тугоплавкие карбиды: сб. науч. ст. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1970. – С. 68–73.

56. Мальцев, М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов / М.В. Мальцев. – М.: «Металлургия», 1964. – 214 с.

57. Цих, С.Г., Опыт применения карбонитрации стальных деталей и инструмента в машиностроении / С.Г. Цих, В.И. Гришин, В.Н. Лисицкий // Вестник МГТУ им. Носова. – 2008. – № 4. – С. 32–38.

58. Eyre, T.S. Effect of boronizing on adhesive wear of titanium alloys / T.S. Eyre, H. Asalim // Tribology International 10 (1977) 281–285.

59. Lai, F.D. Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by salt cyaniding and nitriding / F.D. Lai, T.I. Wu, J.K. Wu // Surf. Coat. Technol. 58 (1993) – P. 79–81.

60. Кипарисов, С.С. Карбид титана. Получение, свойства, применение / С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский, А.П. Петров. – М.: «Металлургия», 1987. – 217 с.

61. Kasprzycka, Ewa. Diffusion carbide layers produced on tool steel surface in vacuum titanizing process / Ewa Kasprzycka // Проблемы машиностроения и автоматизации. – 2007. – № 1. – С. 126–128.

62. Kasprzycka, Ewa. Anticorrosion protectiveness of duplex layers produced by vacuum titanizing process combined with the electrolytic deposition of Co-W alloy / Ewa Kasprzycka, Andrzej Krolikowski // Проблемы машиностроения и автоматизации. – 2008. – № 4. – С. 82–85.

63. Gong, Y. High-speed deposition of titanium carbide coatings by laser-assisted metal-organic CVD / Y. Gong, R. Tu, T. Goto // Materials Research Bulletin. – 2013. – Vol. 48. – P. 2766–2770.

64. Тюрин, Ю.Н. Плазменные упрочняющие технологии / Ю.Н. Тюрин, М.Л. Жадкевич. – Киев: Наукова думка, НАН Украины, 2008. – 215 с.

65. Григорьянц, А.Г. Технологические процессы лазерной обработки: учеб. пособие для вузов / А.Г. Григорьянц, И.Н. Шиганов, А.И. Мисюров; под ред. А.Г. Григорьянца. – М.: Изд-во МГТУ им.Н.Э. Баумана, 2006. – 663 с.: ил.

66. Морозов, Е.А. Лазерная наплавка на лопатки газотурбинных двигателей / Е.А. Морозов, А.В. Долговечный, А.М. Ханов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14, №1 (2). – С. 665–668.

67. Pflöging, W. Laser surface textured titanium alloy (Ti–6Al–4V): Part I – Surface characterization / W. Pflöging, R. Kumari, H. Besser, T. Scharnweber, J.D. Majumdar // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 355. – P. 104–111.

68. Kumari, R. Laser surface textured titanium alloy (Ti–6Al–4V) – Part II – Studies on bio-compatibility / R. Kumari, T. Scharnweber, W. Pflöging, H. Besser, J.D. Majumdar // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 357. – P. 750–758.

69. Лахтин, Ю.М. Упрочнение поверхности титановых сплавов лазерным легированием / Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган, Л.А. Теплова, Т.А. Туманова // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1984. – № 5. – С. 12–13.

70. Ayers, J.D. Abrasive wear with fine diamond particles of carbide-containing aluminum and titanium alloy surfaces / J.D. Ayers, R.N. Bolster // Wear. 93 (1984). – P. 193–205.

71. Ayers, J.D. Wear behavior of carbide-injected titanium and aluminum alloys / J.D. Ayers // Wear. 97. (1984). – P. 249–266.

72. Верхотуров, А.Д. Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании / А.Д. Верхотуров. – Владивосток: Дальнаука, 1995. – 323 с.

73. Бабенко, Э.Г. Особенности формирования покрытий на металлах методом электроискрового легирования: научное издание / Э.Г. Бабенко, А.Д. Верхотуров. – Владивосток: Дальнаука, 1998. – 89 с.

74. Hong, X. Microstructure and tribological properties of Zr-based amorphous-nanocrystalline coatings deposited on the surface of titanium alloys by electrospark deposition / X. Hong, Y. Tan, C. Zhou, T. Xu, Z. Zhang // *Appl. Surf. Sci.* 356 (2015) – P. 1244–1251.

75. Hong, X. Effects of nitrogen flux on microstructure and tribological properties of in-situ TiN coatings deposited on TC11 titanium alloy by electrospark deposition / X. Hong, Y. Tan, X. Wang, H. Tan, T. Xu // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 25(2015). – P. 3329–3338

76. Михайлов, В.В. Электроискровое легирование титана и его сплавов, физико-технологические аспекты и возможность практического использования. Краткий обзор. Ч. I: Особенности массопереноса, структурные и фазовые превращения в поверхностных слоях, их износ- и жаростойкость / В.В. Михайлов, А.Е. Гитлевич, А.Д. Верхотуров, А.И. Михайлюк, А.В. Беляков, Л.А. Коневцов // *Электронная обработка материалов.* – 2013. – № 49(5). – С. 21–44.

77. Николенко, С.В. Новые электродные материалы для электроискрового легирования / С.В. Николенко, А.Д. Верхотуров. – Владивосток: Дальнаука, 2005. – 219 с.

78. Михайлов, В.В. Особенности электроискрового легирования титана графитом / В.В. Михайлов, А.Е. Гитлевич, К. Бачу: материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Теория и практика механической и электрофизической обработки материалов». – Комсомольск-на-Амуре, 2009. – С. 11–19.

79. Михайлов, В.В. К вопросу электроискрового легирования титана и его сплавов / В.В. Михайлов, К.А. Бачу, Е.А. Пасинковский, П.В. Перетятку // *Электронная обработка материалов.* – 2006. – № 3. – С. 106–111.

80. Михайлюк, А.И. Применение графита в электроискровых технологиях / А.И. Михайлюк, А.Е. Гитлевич // *Электронная обработка материалов.* – 2010. – № 5. – С. 37–44.

81. Пантелеенко, Ф.И. Создание композиционных покрытий на основе карбида титана электроискровым легированием / Ф.И. Пан-

телеенко, В.В. Саранцев, А.М. Столин, П.М. Бажин, Е.Л. Азаренко // Электронная обработка материалов. – 2011. – № 47(4). – С. 106–115.

82. Табаков, В.П. Механизмы упрочнения материала износостойкого покрытия и технологии их реализации / В.П. Табаков; под общ. ред. А.И. Грабченко // Современные технологии в машиностроении: сб. науч. ст.: в 2 т. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – Т. 2. – С. 233–247.

83. Табаков, В.П. Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента / В.П. Табаков. – М.: Машиностроение, 2008. – 311 с.; ил.

84. Дабижа, Е.В. Развитие современных технологий получения вакуумных покрытий / Е.В. Дабиджа, Н.В. Новиков, И.В. Бондарь и др. // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: сб. науч. тр. – Киев: ИСМ НАНУ, 2005. – С. 95–107.

85. Анциферов, В.Н. Многослойные вакуумно-плазменные покрытия на основе карбидов титана и хрома, их структура и свойства / В.Н. Анциферов, С.П. Косогор // Физика и химия обработки материалов. – 1996. – №6. – С. 61–65.

86. Белоус, В.А. Ионно-плазменная обработка поверхности конструкционных материалов / В.А. Белоус // Оборудование и инструмент для профессионалов. – 2005. – № 12. – С. 12–16.

87. Лавриненко, В.И. Влияние ионно-плазменных покрытий на эксплуатационные свойства алмазного правящего инструмента / В.И. Лавриненко, М.Н. Шейко, Е.В. Дабижа, И.В. Бондарь и др. // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 6. – С. 73–80.

88. Мубоджян, С.А. Эрозионностойкие покрытия из нитридов и карбидов металлов и их плазмохимический синтез / С.А. Мубоджян // Российский химический журнал. – 2010. – Т. LIV, № 1. – С. 103–109.

89. Прибытков, Г.А. Исследование покрытий, осажденных при вакуумно-дуговом испарении спеченных порошковых катодов титан-кремний / Г.А. Прибытков, А.В. Гурских, В.М. Шулаев, А.А. Андреев, В.В. Коржова // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – № 6. – С. 34–40.

90. Бланк, Е.Д. Композиционные детонационные покрытия на основе оксида алюминия / Е.Д. Бланк, В.И. Анисимов, А.С. Орыщенко, В.Н. Слепнев, И.М. Галлеев, В.Д. Андреева // Вопросы материаловедения. – 2005. – № 2(42). – С. 126–128.

91. Носуленко, В.И. Размерная обработка металлов электрической дугой (РОД) / В.И. Носуленко // Электронная обработка материалов. – 2005. – № 1. – С. 8–17.

92. Носуленко, В.И. Электрическая дуга в поперечном потоке среды-диэлектрика как источник тепла для новых технологий / В.И. Носуленко // Электронная обработка материалов. – 2005. – № 2. – С. 26–33.

93. Ахметова, Е.Р. Модификация титановых сплавов для пар трения методом периодического разряда в потоке жидкости / Е.Р. Ахметова, Р.Г. Тазетдинов // Вестник МАИ. – Т. 16, № 1. – С. 73–83.

94. Kumar, S.A. Influence of counterbody material on fretting wear behaviour of surface mechanical attrition treated Ti–6Al–4V / S.A. Kumar, S.G.S. Raman, T.S.N.S. Narayanan, R. Gnanamoorthy // Tribology International. – 2013. – Vol. 57. – P. 107–114.

95. Kumar, S.A. Prediction of fretting wear behavior of surface mechanical attrition treated Ti–6Al–4V using artificial neural network / S.A. Kumar, S.G.S. Raman, T.S.N.S. Narayanan, R. Gnanamoorthy // Materials and Design. – 2013. – Vol. 49. – P. 992–999.

96. Коршунов, Л.Г. Влияние фрикционной обработки на структуру и износостойкость поверхностного слоя титана VT1-0, подвергнутого азотированию / Л.Г. Коршунов, Н.Л. Черненко // Вестник ПНИПУ. – 2014. – Т. 16, № 4. – С. 31–48.

97. Михайлюк, А.И. Особенности механизма пластической деформации электроискровых покрытий и пути повышения их прочностных характеристик при трении // А.И. Михайлюк, Р.П. Житару // Электронная обработка материалов. – 2008. – № 5. – С. 49–56.

98. Гамуля, Г.Д. Триботехнические характеристики нанокристаллического титана VT1-0 / Г.Д. Гамуля, В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, А.И. Церковный, Ф.И. Волобуев: тез. докладов 6-й международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий». – Большая Ялта, Понизовка, Украина, 2010. – С. 159.

99. Москаленко, В.А. Нанокристаллический титан, полученный криомеханическим методом: микроструктура и механические свойства / В.А. Москаленко, А.Р. Смирнов, А.В. Москаленко // Физика низких температур. – 2009. – № 35(11). – С. 1160–1164.

100. Севидова, Е.К. Особенности коррозионно-электрохимического поведения титана с нано- и субмикрорекристаллической структурой / Е.К. Севидова, А.А. Симонова // Электронная обработка материалов. – 2011. – № 47(2). – С. 70–75.

101. Тот, Л. Карбиды и нитриды переходных металлов / Л. Тот; пер. с англ. Л.Б. Дубровской; под ред. П.В. Гельда. – М.: Изд-во «Мир», 1974.

102. Стормс, Э.К. Тугоплавкие карбиды / Э.К. Стормс; пер. с англ. канд. техн. наук Башлыкова. – М.: Атомиздат, 1970. – 304 с. с ил.

103. Косолапова, Т.Я. Карбиды / Т.Я. Косолапова. – М.: Изд-во «Металлургия», 1968. – 300 с.

104. Брынза, А.П. Исследование химической стойкости и электрохимического поведения карбидов / А.П. Брынза, С.А. Хмеловская, В.Б. Федорус, З.Р. Силина // Карбиды и сплавы на их основе. сб. науч. ст. / ред. коллегия: Г.В. Самсонов, Т.Я. Косолапова, Г.Г. Гнесин, В.Б. Федорус, Л.Г. Домасевич. – Киев. Изд-во «Наукова думка», 1976. – С. 199–208.

105. Княжева, В.М. Коррозионно-электрохимические свойства и перспективы применения некоторых карбидов в качестве коррозионностойких материалов / В.М. Княжева, Я.М. Колотыркин, В.П. Панчешная, С.Н. Нейман, В.В. Ключева, А.В. Пласкеев // Карбиды и сплавы на их основе: сб. науч. ст. / ред. коллегия: Г.В. Самсонов, Т.Я. Косолапова, Г.Г. Гнесин, В.Б. Федорус, Л.Г. Домасевич. – Киев. Изд-во «Наукова думка», 1976. – С. 209–221.

106. Войтович, Р.Ф. Высокотемпературное окисление карбидов переходных металлов IV–VI групп / Р.Ф. Войтович, Э.А. Пугач // Высокотемпературные карбиды: сб. науч. ст.; отв. ред. Г.В. Самсонов. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1975. – С. 143–156.

107. Войтович, Р.Ф. Некоторые особенности процесса окисления карбидов металлов IV–VI групп / Р.Ф. Войтович, Э.А. Пугач // Карбиды и сплавы на их основе: сб. науч. ст. / ред. коллегия: Г.В. Самсонов, Т.Я. Косолапова, Г.Г. Гнесин, В.Б. Федорус, Л.Г. Домасевич. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1976. – С. 233–234.

108. Shi, L. Porous titanium carbide ceramics fabricated by coatrix process / H. Zhao, Y. Yan, Z. Li and C. Tang // Scripta Materialia. – Vol. 55 (2006). – P. 763–765.



109. Панчешная, В.П. О взаимодействии карбида титана различного стехиометрического состава с водородом при катодной поляризации в кислых средах / В.П. Панчешная, В.М. Княжева, Ж.В. Клименко, М.М. Антонова // Защита металлов. – 1980. Т. 16, № 6. – С. 684–691.

110. Frage, N. Reactive wetting in titanium carbide/non-reactive metal systems / N. Frage, N. Froumin, M. Aizenshtein, L. Kutsenko, D. Fuks, M.P. Dariel // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2005. – № 9. – P. 189–195.

111. Артамонов, А.Я. Некоторые закономерности процесса абразивного изнашивания карбидов переходных металлов / А.Я. Артамонов, Г.А. Бовкун // Тугоплавкие карбиды: сб. науч. ст. / отв. ред. Г.В. Самсонов. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1970. – С. 217–220.

112. Артамонов, А.Я. Новые полирующие материалы из металлоподобных соединений / А.Я. Артамонов, О.В. Тутаков, В.В. Сычев // Тугоплавкие карбиды: сб. науч. ст. / отв. ред. Г.В. Самсонов. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1970. – С. 222–226.

113. Самсонов, Г.В. Исследование внешнего трения тугоплавких карбидов при высоких температурах в вакууме / Г.В. Самсонов, Ю.Г. Ткаченко // Тугоплавкие карбиды: сб. науч. ст. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1970. – С. 236–239.

114. Самсонов, Г.В. Некоторые вопросы теории свойств карбидов / Г.В. Самсонов // Тугоплавкие карбиды: сб. науч. ст. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1970. – С. 9–15.

115. Самсонов, Г.В. Физическое материаловедение карбидов / Г.В. Самсонов, Г.Ш. Упадхая, В.С. Нешпор. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1974. – 455 с.

116. Самсонов, Г.В. Пластическая деформация карбидов при алмазном шлифовании / Г.В. Самсонов, С.А. Божко, И.П. Кушталова // Доклады Академии наук СССР. – 1971. Т. 198, № 1. – С. 83–85.

117. Кифер, Р. Твердые сплавы / Р. Кифер, Ф. Бенезовский; пер. с нем. – М.: Изд-во «Металлургия», 1971. – С. 392.

118. Самойлов, В.С. Металлообрабатывающий твердосплавный инструмент: справочник / В.С. Самойлов, Э.Ф. Эйхманс, В.А. Фальковский и др.; редкол.: И.А. Ординарцев (пред.) и др. – М.: Машиностроение, 1988. – 368 с.: ил.

119. Okuda, K. Machinability in precision cutting of carbon tool steel for small-size parts / K. Okuda, Y. Takeno // Key Engineering materials. – Vol. 329 (2007). – P. 571–576.

120. Музыкант, Я.А. Режущие инструменты с пластинами из безвольфрамовых твердых сплавов: обзор / Я.А. Музыкант, В.С. Самойлов. – М.: НИИмаш, 1984. – с. 30 ил. – (Сер. С-2. Инструментальная и абразивно-алмазная промышленность).

121. Касимцев, А.В. Получение композиционного порошка Ni-TiC карбидизацией никелида титана / А.В. Касимцев, Ю.В. Левинский, В.В. Жигунов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. – № 4. – С. 9 – 14.

122. Филимонов, В.Ю. Особенности твердофазного взаимодействия в механически активированной системе Ti + C + xNi в режиме динамического теплового взрыва / В.Ю. Филимонов, В.В. Евстигнев, Д.М. Скаков, М.А. Корчагин // Перспективные материалы. – 2009. – № 4. – С. 79–84.

123. Панов, В.С. О возможности применения Ni<sub>3</sub>Al в качестве связки для твердых сплавов / В.С. Панов, В.А. Шугаев, М.А. Гольдберг // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. – № 4. – С. 56–59.

124. Старостина, А.В. Получение МАХ материалов системы Ti-Al-C в условиях высоких давлений и температур / А.В. Старостина, А.В. Козырев, Т.А. Прихна, М.В. Карпец и др.: тез. докладов 3-й международной конференции HighMatTech. – Киев, 2011. – С. 218.

125. Новиков, А.С. Получение, свойства и применение МАХ-материалов на основе титана / А.С. Новиков, А.Г. Пайкин, В.А. Шулов // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2006. – № 11. – С. 24–34.

126. Фраге, Н. Изменение фазового состава, структуры и твердости металлокерамики «карбид титана – высокоуглеродистая сталь» при термической обработке / Н. Фраге, Л.М. Капуткина, В.Г. Прокошкина, Д.Е. Капуткин, Н.Р. Свердлова // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2007. – № 4 (622). – С. 11–15.

127. Гуревич, Ю.Г. Использование отходов коррозионно-стойкой стали для изготовления карбидостали TiC-X18Ni10T / Ю.Г. Гуревич // Заготовительные производства в машиностроении. – 2008. – № 12. – С. 53–55.

128. Мурашко, Р.Е. Применение тугоплавких карбидов для изготовления деталей испарительных элементов / Р.Е. Мурашко,

В.Н. Сумароков, Л.И. Струк, С.А. Шваб; ред. коллегия: Г.В. Самсонов, Т.Я. Косолапова, Г.Г. Гнесин, В.Б. Федорус, Л.Г. Домасевич // Карбиды и сплавы на их основе: сб. науч. ст. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1976. – С. 235–240.

129. Белов, С.Б. Пористые материалы в машиностроении / С.Б. Белов. – М.: Машиностроение, 1976. – 183 с.

130. Севостьянова, И.Н. Физико-механические свойства пористых композитов на основе карбида титана / И.Н. Севостьянова, В.Ж. Анисимов, С.Ф. Гнусов, С.Н. Кульков // Физическая мезомеханика. – Спец. выпуск 7. Ч. 2 (2004). – С 89–92.

131. Кульков, С.Н. Влияние состава шихты на физико-механические свойства пористых проницаемых материалов на основе карбида титана / С.Н. Кульков, С.Ф. Гнусов, И.Н. Севостьянова, Л.М. Молчунова // Вопросы материаловедения. – 2004. – № 1(37). – С. 64–69.

132. Алымов, М.И. Пористый материал из порошка карбида титана / М.И. Алымов, В.А. Зеленский, А.Б. Анкудинов // Перспективные материалы. – 2009. – № 4. – С. 75–78.

133. Алымов, М.И. Синтез нанопорошков карбида титана и изготовление пористых материалов на их основе / М.И. Алымов, В.С. Шустов, А.В. Касимцев, В.В. Жигунов, А.Б. Анкудинов, В.А. Зеленский // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6, № 1. – С. 84–89.

134. Kanetake, N. Innovative processing of porous and cellular materials by chemical reaction / N. Kanetake, M. Kobashi // Scripta Materialia. – 2006. – № 54. – P. 521–525.

135. Самсонов, Г.В. О каталитических свойствах карбидов переходных металлов / Г.В. Самсонов, Т.Г. Жидкова, З.А. Климак; отв. ред. Г.В. Самсонов // Высокотемпературные карбиды: сб. науч. ст. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1975. – С. 76–81.

136. Самсонов, Г.В. Влияние дефектности углеродной подрешетки на каталитические свойства карбидов титана и ниобия / Г.В. Самсонов, Т.Г. Жидкова, отв. ред. Г.В. Самсонов // Высокотемпературные карбиды: сб. науч. ст. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1975. – С. 82–84.

137. Кульметьева, В.Б. Получение нанокристаллического карбида титана и твердого сплава на его основе / В.Б. Кульметьева // Нанотехника. – 2005. – № 3. – С. 87–89.

138. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская // ДАН СССР. – 1972. – Т. 204, № 2. – С. 366–369.

139. Прокудина, В.К. Процессы горения в химической технологии и металлургии / В.К. Прокудина, В.И. Ратников, В.М. Маслов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов, Ф.И. Дубовицкий. – Черноголовка: АН СССР. Ин-т химической физики, 1975. – С. 136–138.

140. Маслов, В.М. Взаимодействие углерода с кислородом при синтезе карбида титана / В.М. Маслов, С.С. Мамян, С.И. Воюев // Физика горения и взрыва. – 1983. – №5. – С. 111–115.

141. Wei, N. Effects of Forming Conditions and TiC–TiB<sub>2</sub> Contents on the Microstructures of Self-Propagating High-Temperature Synthesized NiAl–TiC–TiB<sub>2</sub> Composites / N. Wei, H.Z. Cui, J. Wu, J. Wang, G.L. Wang, C. Jiang // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2015. – Vol. 28, № 1. – P. 39–47.

142. Прибытков, Г.А. СВС композиционные порошки карбид титана – связки из сплавов на основе железа для наплавки износостойких покрытий / Г.А. Прибытков, М.Н. Храмогин, В.В. Коржова // Физическая мезомеханика. – 2006. – Спец. выпуск 9. – С. 185–188.

143. Dyjak, S. A simple method of synthesis and surface purification of titanium carbide powder / S. Dyjak, M. Norek, M. Polański, S. Cudziło, J. Bystrzycki // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – Vol. 38. – P. 87–91.

144. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998.

145. Макаренко, Г.Н. Плазмохимический синтез тугоплавких карбидов / Г.Н. Макаренко, Т.Н. Миллер; ред. коллегия: Г.В. Самсонов, Т.Я. Косолапова, Г.Г. Гнесин, В.Б. Федорус, Л.Г. Домасевич // Карбиды и сплавы на их основе: сб. науч. ст. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1976. – С. 5–9.

146. Троицкий, В.Н. Физико-химические свойства карбонитридов титана, синтезированных в низкотемпературной плазме / В.Н. Троицкий, Б.М. Гребцов // Физ. и химия обработки материалов. – 1980. – № 2. – С. 21–23.

147. Касимцев, А.В. Механизм и кинетика получения монокристаллических порошков карбида титана гидридно-кальциевым ме-

тодом / А.В. Касимцев, В.В. Жигунов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008. – № 6. – С. 42–48.

148. Касимцев, А.В. Состав, структура и свойства гидридно-кальциевого порошка карбида титана / А.В. Касимцев, В.В. Жигунов, Н.Ю. Табачкова // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. – № 4. – С. 15–18.

149. Dong-Won, Lee. Properties of TiC and TiCN nanoparticles fabricated by a magnesium thermal reduction process / Dong-Won Lee, Ji-Hun Yu, Taesuk Jang // Solid State Phenomena. – 2007. – Vols. 124–126. – P. 1225–1228.

150. Konopka, K. Polymer matrix composites with particles of TiC obtained by a sol-gel method / K. Konopka, A. Biedunkiewicz, A. Boczkowska, Z. Rostanec, K.J. Kurzydowski // Solid State Phenomena. – 2005. – Vol. 106. – P. 141–144.

151. Ивановский, А.Л. Нанокарбиды титана: синтез и моделирование / А.Л. Ивановский // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2007. – Т. 43. № 1. – С. 1–21.

152. Radhakrishnan, G. Low temperature laser deposition of titanium carbide on bearing steel / G. Radhakrishnan, P.M. Adams, D.M. Speckman // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 358. – P. 131–138.

153. Баглюк, Г.А. Условия получения и некоторые свойства электрофоретических покрытий на основе карбида титана / Г.А. Баглюк, Л.М. Апининская, Н.А. Уськова, А.В. Бездорожев, Н.М. Вергелес: тез. докладов 3-й международной конференции HighMathTech. – Киев, 2011. – С. 194.

154. Benarioua, Y. Titanium carbide films obtained by conversion of sputtered titanium on high carbon steel / Y. Benarioua, J. Lesage, E. Bemporad, D. Chicot // Surface & Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200. – P. 5447–5454.

155. Синельникова, В.С. Методы получения и свойства монокристаллов карбидов переходных металлов / В.С. Синельникова, В.Н. Гурин; ред. коллегия: Г.В. Самсонов, Т.Я. Косолапова, Г.Г. Гнесин, В.Б. Федорус, Л.Г. Домасевич // Карбиды и сплавы на их основе: сб. науч. ст. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1976. – С. 9–15.

156. Синельникова, В.С. Состав и структура плавленного монокристаллического карбида титана / В.С. Синельникова, Т.И. Штукатурова, Л.В. Страшинская, Т.И. Шапошникова, Г.С. Бурханов,

В.А. Кузьмишев // Порошковая металлургия. – 2011. – № 8. – С. 53–57.

157. Попов, В.Е. Получение кристаллических тугоплавких карбидов из растворов в легкоплавких металлах / В.Е. Попов, В.Н. Гурин; ред. коллегия: Г.В. Самсонов, Т.Я. Косолапова, Г.Г. Гнесин, В.Б. Федорус, Л.Г. Домасевич // Карбиды и сплавы на их основе: сб. науч. ст. – Киев: Изд-во «Наукова думка», 1976. – С. 21–26.

158. Гордиенко, П.С. Состав и структура углеродсодержащих локальных участков, формируемых на титановых сплавах в электролитах / П.С. Гордиенко, И.Г. Жевтун, В.А. Достовалов, В.Г. Курявый, Н.Н. Баринов // Вестник машиностроения. – 2012. – № 2. – С. 52–55.

159. Жевтун, И.Г. Повышение функциональных свойств титана и его сплавов путем формирования на поверхности карбидсодержащих фаз при электродуговом разряде в водных электролитах: дис. ... канд. техн. наук / И.Г. Жевтун. – Комсомольск-на-Амуре, 2012. – 132 с.

160. Huang, L.J. Oxidation behavior of in situ TiCp/Ti6Al4V composite with self-assembled network microstructure fabricated by reaction hot pressing / L.J. Huang, L. Geng, Y.Fu, B. Kaveendran, H.X. Peng // Corrosion Science. – 2013. – Vol. 69. – P. 175–180.

161. Kim, J.S. Fretting wear characteristics of titanium matrix composites reinforced by titanium boride and titanium carbide particulates / J.S. Kim, K.M. Lee, D.H. Cho, Y.Z. Lee // Wear. – 2013. – Vol. 301. – P. 562–568.

162. Лазаренко, Б.Р. Электрическая эрозия металлов / Б.Р. Лазаренко, Н.И. Лазаренко. – М.: Госэнергоиздат, 1946. Вып. 2. – 32 с.

163. Золотых, Б.Н. О физической природе электроискровой обработки металлов // Электроискровая обработка металлов / Б.Н. Лазаренко; под ред. Б.Р. Лазаренко. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. Вып. 1. – С. 38–69.

164. Лазаренко, Б.Р. Современный уровень развития электроискровой обработки металлов и некоторые научные проблемы этой области / Б.Р. Лазаренко, Н.И. Лазаренко. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – С. 9–37.

165. Лазаренко, Б.Р. Электродинамическая теория искровой электрической эрозии металлов. Проблемы электрической обработки материалов / Б.Р. Лазаренко, Н.И. Лазаренко; под ред. Б.Р. Лазаренко. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – С. 44–51.

166. Дэвис, Г.А. Методы быстрой закалки и образование аморфных металлических сплавов: сб. науч. тр. / Г.А. Дэвис; под ред. Б. Кантора; пер. с англ. под ред. А.Ф. Прокошина. – М.: Металлургия, 1983. – С. 11–30.
167. Ханикомб, Р.У.К. Быстрозакаленные кристаллические сплавы: сб. науч. тр. / Р.У.К. Ханикомб, под ред. Б. Кантора, пер. с англ. под ред. А.Ф. Прокошина. – М.: Металлургия, 1983. – С. 58–66.
168. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М.: Металлургия, 1986. – 359 с.
169. Глазунов, С.Г. Порошковая металлургия титановых сплавов / С.Г. Глазунов, К.М. Борзцовская. – М.: Металлургия, 1989. – 136 с.
170. Белов, С.П. Титановые сплавы. Металловедение титана и его сплавов / С.П. Белов, М.Я. Брун, С.Г. Глазунов и др.; под ред. Б.А. Колачева, С.Г. Глазунова. – М.: Металлургия, 1992. – 352 с.
171. Наугольных, К.А. Электрические разряды в воде / К.А. Наугольных, Н.А. Рой. – М.: Изд-во «Наука», 1971. – 155 с.
172. Елецкий, А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, № 11. – С. 1191–1231.
173. Lohse, V.H. Raman spectroscopy as a tool to study TiC formation during controlled ball milling / V.H. Lohse, A. Calka, and D. Wexler // Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 97. 114912. DOI: 10.1063/1.1927282.
174. Amer, M. The Raman spectrum of  $Ti_3SiC_2$  // M. Amer, M.W. Barsoum, T. Ei-Raghy, S. Leclair, and D. Liptak // Journal of Applied Physics. – Vol. 84. – № 10. – P. 5817–5819.
175. Klein, M.V. Raman scattering induced by carbon vacancies in  $TiC_x$  / M.V. Klein, John A. Holy, and W.S. Williams // Physical Review. – Vol. 17. – № 4. – P. 1546–1556.
176. Усова, В.В. Травление титана и его сплавов / В.В. Усова, Т.П. Плотникова, С.А. Кушакевич. – М.: Металлургия, 1984. – 128 с.
177. Жевтун, И.Г. Кислотное травление композита Ti-TiC для выявления его микроструктуры / И.Г. Жевтун, П.С. Гордиенко, Т.А. Кайдалова // Материаловедение. – 2014. – № 5 (206). – С. 41–45.

178. Жевтун, И.Г. Влияние времени воздействия дугового разряда на микроструктуру композита Ti-TiC / И.Г. Жевтун, П.С. Гордиенко, В.Г. Курявый // Электронная обработка материалов. – 2014. – Т. 50, № 6. – С. 38–43.

179. Любарский, И.М. Металлофизика трения / И.М. Любарский, Л.С. Палатник. – М.: Металлургия, 1976. – 176 с.

180. Жевтун, И.Г. Антифрикционные свойства карбидсодержащего слоя на титановом сплаве BT1-0 / И.Г. Жевтун, П.С. Гордиенко, Д.В. Машталаяр, А.В. Пузь, А.А. Юдаков // Электронная обработка материалов. – 2015. – Т. 51, № 1. – С. 114–117.

181. ГОСТ 6996 «Сварные соединения. Методы определения механических свойств».

182. Борисова, Е.А. Титановые сплавы. Металлография титановых сплавов / Е.А. Борисова, Г.А. Бочвар, М.Я. Брун и др. – М.: Металлургия, 1980. – 464 с.

183. Psakhie, S. Influence of Features of Interphase Boundaries on Mechanical Properties and Fracture Pattern in Metal-Ceramic Composites / S. Psakhie, V. Ovcharenko, B. Yu, E. Shilko, S. Astafurov, Y. Ivanov, A. Byeli, A. Mokhovikov // J. Mater. Sci. Technol. – 2013. – Vol. 29. № 11. – P. 1025–1034.

184. Лазаренко, Б.Р. Физика искрового способа обработки металлов / Б.Р. Лазаренко, Н.И. Лазаренко. – М.: ЦБТИ МЭИ СССР, 1946. – 76 с.

185. Золотых, Б.Н. Физические основы электроискровой обработки металлов / Б.Н. Золотых. – М.: Гостехтеориздат, 1953. – 108 с.

186. Филькенбург, В. Электрические дуги и термическая плазма / В. Филькенбург, Г. Меккер; пер. с нем. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1961. – 369 с.

187. Саммервил, Д.М. Электрическая дуга / Д.М. Саммервил. – М.: Госэнергоиздат, 1962. – 142 с.

188. Райзер, Ю.П. Физика газового разряда: учеб. руководство для вузов / Ю.П. Райзер. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука; Гл. ред. физ.-мат. лит., 1992. – 536 с.

189. Мартынюк, М.М. Роль испарения и кипения жидкого металла в процессе электрического взрыва проводника / М.М. Мартынюк // Журнал технической физики. – 1974. – Т. XLIV, № 6. – С. 1262–1270.

190. Ильин, А. П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ Высоких напряжений при Томском



политехническом университете / А.П. Ильин // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306, № 1. – С. 133–139.

191. Кускова, Н.И. Исследование возможности синтеза искусственных алмазов при электровзрыве графитовых проводников в жидкости / Н.И. Кускова, В.И. Гордиенко, Е.П. Разменов, С.А. Хайнацкий // Электронная обработка материалов. – 2006. – № 3. – С. 153–160.

192. Кускова, Н.И. О получении ультрадисперсных порошков металлов при электрическом взрыве проводников в жидкости. Ч. I: Особенности взрыва проводников в жидкости / Н.И. Кускова, В.Ю. Бакларь, В.И. Гордиенко, С.А. Хайнацкий // Электронная обработка материалов. – 2008. – № 1. – С. 44–50.

193. Бакларь, В.Ю. Оптимизация процессов синтеза различных аллотропных форм углерода при электрическом взрыве графитовых проводников / В.Ю. Бакларь // Электронная обработка материалов. – 2011. – № 47(1). – С. 71–76.

194. Авсеевич, О.И. О закономерностях эрозии при импульсных разрядах // Физические основы электроискровой обработки материалов / О.И. Авсеевич. – М.: Изд-во «Наука», 1965. – С. 32–41.

195. Некрашевич, И.Г. К вопросу о современном состоянии теоретических представлений о природе электрической эрозии металлов при импульсных токах / И.Г. Некрашевич, И.А. Бакуто // Доклады Академии наук БССР. – 1961. – Т. 5, № 5. – С. 208–211.

196. Гордиенко, П.С. Электрофизические и теплофизические процессы при электроискровой обработке материалов / П.С. Гордиенко, А.Д. Верхотуров, В.А. Достовалов, Е.С. Панин, Л.А. Коневцов, И.Г. Жевтун // Металлообработка. – 2010. – № 2 (56). – С. 18–25.

197. Гордиенко, П.С. Эрозия электродов при электрическом пробое / П.С. Гордиенко, А.Д. Верхотуров, В.А. Достовалов, И.Г. Жевтун, Е.С. Панин, Л.А. Коневцов, И.А. Шабалин // Электронная обработка материалов. – 2011. – Т. 47, № 3. – С. 15–27.

198. Кох, Б.А. Основы термодинамики металлургических процессов сварки / Б.А. Кох. – М.: Изд-во «Судостроение», 1975. – 240 с.

199. Мамян, С.С. Термодинамический анализ возможности получения нитридов и карбидов титана, циркония и тантала из окислов в режиме горения / С.С. Мамян, А.Г. Мержанов. – Черноголовка: Препринт ИХФ АН СССР, 1978. – 21 с.

200. Мамян, С.С. Термодинамический анализ возможности металлотермического восстановления окислов металлов в режиме горения / С.С. Мамян, А.Г. Мержанов. – Черногловка: Препринт ИХФ АН СССР, 1979. – 23 с.

201. Коновалов, А.В. Теория сварочных процессов: учебник для вузов / А.В. Коновалов, А.С. Куркин, Э.Л. Макаров, В.М. Неровный, Б.Ф. Якушин; под ред. В.М. Неровного. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. – 752 с.: ил.

202. Герасимов, Я.И. Курс физической химии / Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин, А.В. Киселев, В.П. Лебедев, Г.М. Панченков, А.И. Шлыгин; под ред. Я.И. Герасимова. – М.: Изд-во «Химия», 1970. Т. 1.– 592 с.: ил.

203. Ефимов, А.И. Свойства неорганических соединений: справочник / А.И. Ефимов и др. – Л.: Химия, 1983. – 392 с.

204. Рябин, В.А. Термодинамические свойства веществ: справочник / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.

205. Pokhurskii, V.I. Effects of hydrogen exposure on the mechanical and tribological properties of  $\alpha$ -titanium surfaces / V.I. Pokhurskii, V.A. Vynar, Ch.B. Vasylyv, N.B. Ratska // Wear. – 2013. – Vol. 306. – P. 47–50.

206. Жевтун, И.Г. Термодинамическая оценка процесса образования карбида титана на катодно-поляризованных титановых сплавах в электролитах / И.Г. Жевтун, П.С. Гордиенко, В.А. Достовалов // Химическая технология. – 2011. – № 11. – С. 663–667.

207. Zhang, Z.F. Low temperature synthesis of  $Ti_3SiC_2$  from Ti/SiC/C powders / Z.F. Zhang, Z.M. Sun and H. Hashimoto // Materials Science and Technology. – 2004. – Vol. 20. – P. 1252–1256.

208. Shirato, K. High-temperature cyclic fatigue-crack growth in monolithic  $Ti_3SiC_2$  ceramics / K. Shirato, D. Chen, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, and R.O. Ritchie // The Minerals, Metals & Materials Society. – 2000. – P. 71–75.

209. Zhang, Z.F. Deformation and fracture behavior of ternary compound  $Ti_3SiC_2$  at 25–1300°C / Z.F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto // Materials Letters. – 2003. – № 57. – P. 1295–1299.

210. Каченюк, М.Н. Получение и исследование износостойкости композиционного материала на основе карбосилицида титана / М.Н. Каченюк // ПМ и ФП. – 2010. – № 1. – С. 23–27.

211. Андреев, А.В. Микроструктура и трибологические свойства нанокompозитных покрытий на основе аморфного углерода / А.В. Андреев, А.Д. Коротаев, И.Ю. Литовченко, А.Н. Тюменцев, Д.П. Борисов // Физическая мезомеханика. – 2015. – Т. 18, № 1. – С. 73–83.

212. Бродниковский, Н.П. Возможности упрочнения титана при легировании хромом: тезисы докладов 3-й международной конференции HighMatTech / Н.П. Бродниковский, Е.В. Зыкова, Е.А. Рокицкая и др. – Киев, 2011. – С. 203.

213. Roach, J.D. Effect of chromium on the oxidation resistance of titanium carbide / J.D. Roach // Electrochemical Society. – 1951. – Vol. 98, № 4. – P. 160–165.

214. Engel, W.J. Bonding investigations of titanium carbide with various elements / W.J. Engel // NACA. Technical Note. – 1950. – № 2187.

215. Trent, E.M. High temperature alloys based on titanium carbide / E.M. Trent, A. Carter, J. Bateman // Metallurgia Manchester. – 1950. – V. 42. – P. 111–115.

216. Carter. Sintered refractory alloys // Metallurgia. – 1950. – V. 49. – P. 8–14.

217. Greenhouse, H.M. A New Carbide-Base Cermet Containing TiC, TiB<sub>2</sub>, and CoSi / H.M. Greenhouse, R.F. Stoops, and T.S. Shevlin // Journal of The American Ceramic Society. – 1954. – Vol. 37, № 5. – P. 203–206.

218. Weber, B.C. Silicon-Base Cermets and Related Observations / B.C. Weber, P.S. Hessinger // Journal of The American Ceramic Society. – 1954. – Vol. 37, № 6. – P. 267–272.

219. Фирстов, С.А. Влияние легирования на механические свойства и жаростойкость титана: тезисы докладов 3-й международной конференции HighMatTech / С.А. Фирстов, Н.П. Бродниковский, Л.Д. Кулак и др. – Киев, 2011. – С. 197.

220. Орышич, И.В. Влияние раздельного и комплексного легирования титана кремнием, алюминием и хромом на его жаростойкость / И.В. Орышич, Н.Е. Порядченко, Н.А. Крапивка, Н.П. Бродниковский: тезисы докладов 6-й международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий». – Большая Ялта, Понизовка, Украина, 2010. – С. 78.

221. Фирстов, С.А. Стойкость к окислению сплавов титана на основе системы Ti-Cr-Si / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.О. Крапивка и др.: тезисы докладов 6-й международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий». – Большая Ялта, Понизовка, Украина, 2010. – С. 299.

222. Трефилов, В.И. Структура и свойства материалов и покрытий из композиций хром – карбид / В.И. Трефилов, Ю.С. Борисов, Р.А. Алфинцева и др. // Порошковая металлургия. – 1981. – № 11. – С. 74–80.

223. Кудрявцев, Н.Т. Электролитические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с., ил.

224. Салли, А. Хром / А. Салли, Э. Брэндз; пер. с англ. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во «Металлургия», 1971. – 360 с. / А.Н. Sully, E.A. Brandes. Chromium. Second Edition. – London, Butterworths.

225. Гордиенко, П.С. Исследование легирования карбидных фаз на катодно-поляризованной поверхности титана хромом / П.С. Гордиенко, И.Г. Жевтун, В.А. Достовалов: материалы Международной научно-технической конференции «Теория и практика механической и электрофизической обработки материалов». – Комсомольск-на-Амуре, 2009. – С. 130–134.

226. Гордиенко, П.С. Формирование карбидных фаз на катодно-поляризованной поверхности титана / П.С. Гордиенко, В.А. Достовалов, И.Г. Жевтун, У.В. Харченко, Н.Н. Баринов, Т.А. Кайдалова, Д.В. Достовалов // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – № 7. – С. 1–5.

227. Лахтин, Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов / Ю.М. Лахтин. – М.: Изд-во «Металлургия», 1969. – 448 с.

228. Melendez, M. Influence of nano reinforcements on the mechanical properties and microstructure of titanium matrix composites / M. Melendez, E. Neubauer, P. Angerer, H. Danninger, J.M. Torralba // Composites Science and Technology. – 2011. – Vol. 71. – P. 1154–1162.

229. Choi, B.J. Microstructure and friction/wear behavior of (TiB+TiC) particulate-reinforced titanium matrix composites / B.J. Choi, I.Y. Kim, Y. Z. Lee, Y. J. Kim // Wear. – 2014. – Vol. 318. – P. 68–77.

230. Yanbin, L. Effect of addition of metal carbide on the oxidation behaviors of titanium matrix composites / L. Yanbin, L. Yong,

Z. Zhongwei, C. Yanhui, T. Huiping // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 599. – P. 188–194.

231. Жевтун, И.Г. Использование электродуговой обработки титановых сплавов для создания режущего инструмента на основе композита Ti-TiC / И.Г. Жевтун, П.С. Гордиенко, В.А. Достовалов, А.Д. Верхотуров // Электронная обработка материалов. – 2013. – Т. 49, № 4. – С. 92–93.

232. Пат. 2532582 РФ, МПК В26В 9/00, С23С 14/06. Способ изготовления режущего инструмента с композитным износостойким покрытием. Жевтун И.Г., Гордиенко П.С. – № 2013107846/02; заявл. 21.02.2013; опубл. 11.08.2014.

233. Савич, В.В. Модификация поверхности титановых имплантатов и ее влияние на их физико-химические и биомеханические параметры в биологических средах / В.В. Савич, Д.И. Сарока, М.Г. Киселев, М.В. Макаренко. – Минск: Беларус. навука, 2012. – 244 с.

234. Pat. 102921037 CN, A61L27/06 A61L27/50 B24C1/00 C23F1/26 C23F17/00. Z. Wang, Y. Chen, Z. Lin Method for preparing multistage micron structure on titanium implant surface. 13.02.2013.

235. Pat. 104027839 CN, A61L27/06 A61L27/50. F. He, J. Shen, H. Wang. Method for preparing nano structure with biological activity on surface of pure titanium. 10.09.2014.

236. Pat. 201420137 TW, A61L27/06 A61L27/56 C23F1/26 C25D11/26. S.F. Wang, T.C.G. Yang., S.Y. Lee. et al. Method of surface treatment for titanium implant. 01.06.2014.

237. Бабкин, А.В. Применение имплантатов из пористого титана в хирургии ventральных отделов позвоночника / А.В. Бабкин // Журнал ГрГМУ. – 2008. – № 2. – С. 102–105.

238. Астанин, В.В. Применение наводороженных титановых порошков для получения вакуумным спеканием пористых покрытий на хирургических имплантатах / В.В. Астанин, Э.З. Каюмова, В.В. Никитин, А.И. Фархетдинов // Российский журнал биомеханики. – 2015. – Т. 19, № 1. – С. 116–122.

239. Ходоренко, В.Р. Структурные и прочностные свойства пористого никелида титана, полученного методами СВС и спекания / В.Р. Ходоренко, С.Г. Аникеев, В.Э. Гюнтер // Известия высших учебных заведений. – 2014. – Т. 57, № 6. – С. 17–23.

240. Пат. 2459686 РФ, МПК В22F3/23, С22С1/08, А61L27/00. Способ получения пористых биосовместимых материалов на основе

никелида титана. А.П. Амосов, И.М. Байриков, А.Е. Щербовских, Е.И. Латухин, А.Ф. Федотов, К.С. Сметанин. – 2010129744/02; заявл. 15.07.2010; опубл. 20.01.2012.

241. Шаркеев, Ю.П. Биокompозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биodeградация / Ю.П. Шаркеев, С.Г. Псахье, Е.В. Легостаева и др. – Томск: Изд. Дом Томского государственного университета, 2014. – 596 с.

242. Ерубаев, Е.А. Влияние микродугового оксидирования на усталость титанового сплава ВТ6 / Е.А. Ерубаев, Ю.Р. Колобов, И.Н. Кузьменко и др. // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12. – С. 2575–2579.

243. Жевтун, И.Г. Получение микропористой структуры на титановых сплавах / И.Г. Жевтун, П.С. Гордиенко: материалы IV Международной конференции по химии и химической технологии. (14–18 сентября 2015 г.). – Ереван, 2015. – С. 186–188.

244. Жевтун, И.Г. Получение микропористой структуры на титановых сплавах путем плазменной обработки поверхности / И.Г. Жевтун, П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, В.Е. Силантьев, А.А. Юдаков // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2017. – Т. 53, № 1. – С. 91–95.

245. Пат. 2600294 РФ, МПК В23Н 9/00, А61L27/06. Способ получения микропористого слоя на поверхности изделий из титана или его сплава. Жевтун И.Г., Гордиенко П.С. – 2015115006/02; заявл. 21.04.2015; опубл. 20.10.2016.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

---

---

Введение .....	3
Глава 1. Титановые сплавы. Пути повышения антифрикционных свойств .....	4
1.1. Области применения титана и его сплавов .....	4
1.2. Антифрикционные свойства титана и его сплавов .....	6
1.3. Методы обработки поверхности титановых сплавов .....	11
1.3.1. Диффузионные методы .....	11
1.3.2. Химические и гальванические методы .....	14
1.3.3. Плазменные методы .....	16
Глава 2. Карбид титана как компонент износостойких покрытий .....	22
2.1. Свойства карбида титана .....	22
2.2. Теоретические представления о свойствах карбидов .....	28
2.3. Области применения карбида титана .....	30
2.4. Методы получения карбида титана .....	32
Глава 3. Состав и структура поверхности титановых сплавов, модифицированной электродуговой обработкой .....	37
3.1. Процесс электродуговой обработки титановых образцов графитовым электродом .....	38
3.2. Исследование фазового и элементного состава обработанной поверхности титановых сплавов .....	46
3.3. Травление обработанной поверхности титановых сплавов в неорганических кислотах для исследования ее микроструктуры .....	50
3.4. Влияние времени воздействия дугового разряда на микроструктуру композита Ti-TiC .....	55
Глава 4. Функциональные свойства композитных покрытий на основе Ti-TiC .....	64
4.1. Механические свойства обработанной поверхности .....	64
4.2. Термическое поведение композитного слоя .....	76
4.3. Влияние термической обработки титановых сплавов с карбидными покрытиями на их прочностные свойства .....	80
Глава 5. Теоретическое описание процесса электродуговой обработки титановых сплавов .....	87
5.1. Физико-химический механизм формирования TiC в объеме титана .....	87
5.2. Электрический взрыв в разрядных явлениях .....	89

5.3. Электрофизическая модель эрозии электродов при импульсном энергетическом воздействии.....	92
5.4. Термодинамический анализ процесса образования TiC при дуговом разряде в водном электролите .....	96
Глава 6. Легирование композитных Ti-TiC-покрытий .....	106
6.1. Легирование композитных покрытий на основе Ti-TiC хромом....	107
6.2. Легирование композитных покрытий на основе Ti-TiC различными металлами .....	115
Глава 7. Перспективы практического применения электродуговых композитных Ti-TiC-покрытий.....	120
7.1. Создание режущего инструмента на основе титана.....	121
7.2. Получение микропористых материалов на основе титана.....	122
Библиографический список .....	129