Metallophysics and Advanced Technologies
Металофіз. новітні технол.
Metallofiz. Noveishie Tekhnol.
2019, vol. 41, No. 8, pp. 1067–1086
https://doi.org/10.15407/mfint.41.08.1067
Reprints available directly from the publisher

© 2019 G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine
Published by license under
the G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics–
N.A.S. of Ukraine Publishers imprint.
Printed in Ukraine.

METALLIC SURFACES AND FILMS

PACS numbers: 62.20.Qp, 68.55.J-, 68.55.Nq, 68.60.Bs, 81.05.Ni, 81.40.Ef, 81.40.Pq, 81.65.-b

Синтез композиційних покриттів ультразвуковою ударною обробкою титанового сплаву ВТ6

Б. М. Мордюк*, С. М. Волошко, А. П. Бурмак,
В. В. Могилко, М. М. Ворон**

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна
**Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,*
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна
***Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України,*
бульв. Академіка Вернадського, 34/1,
03142 Київ, Україна

Проведено модифікацію поверхневого шару титанового сплаву ВТ6 ультразвуковим ударним обробленням (УЗУО) із додаванням у деформаційну зону порошків α-Si_3N_4, β-Si_3N_4 та Al_2O_3. Методами рентгеноструктурного фазового аналізу та растрової електронної мікроскопії показано, що за умов інтенсивної пластичної деформації впродовж УЗУО формуються композитні поверхневі шари. Високотемпературне окиснення композитних шарів веде до формування суцільних покриттів. Дані гравіметричного аналізу зразків впродовж циклічного високотемпературного окиснення на повітрі (20 циклів по 5 годин за температури 650°C) показали, що

Corresponding author: Bohdan Mykolayovych Mordyuk
E-mail: mordyuk@imp.kiev.ua

National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine
**G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,*
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine
***Physico-Technological Institute of Metals and Alloys, N.A.S. of Ukraine,*
34/1 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

Citation: B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, V. V. Mohylko, and M. M. Voron, Synthesis of Composite Coatings by Ultrasonic Impact Treatment of VT6 Titanium Alloy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 8: 1067–1086 (2019) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.41.08.1067.

жаростійкість модифікованої поверхні титанового сплаву ВТ6 підвищується. Найвищу жаростійкість зафіксовано для композитного покриття, яке містило частинки β-Si_3N_4. УЗУО-синтез композитних шарів/покриттів підвищує корозійну стійкість титанового сплаву ВТ6 у 3,5% водному розчині NaCl та його зносостійкість при сухому терті. Найвищі показники зареєстровані для композитного покриття, яке містило частинки Al_2O_3.

Ключові слова: ультразвукова ударна обробка, композитні шари, порошки оксидів/нітридів, покриття, жаростійкість, корозія, зносостійкість.

Modification of the surface layer of VT6 titanium alloy by ultrasonic impact treatment (UIT) with addition of α-Si_3N_4, β-Si_3N_4 and Al_2O_3 powders in the deformation zone is performed. As shown by means of X-ray phase analysis and scanning electron microscopy, the surface layers of composite are formed during severe plastic deformation induced by UIT. High-temperature oxidation of composite layers leads to the formation of continuous coatings. As shown by the gravimetric analysis of samples during the cyclic high-temperature oxidation in the air (20 cycles for 5 hours at a temperature of 650°C), the heat resistance of the modified surface of titanium alloy VT6 is increased. The highest heat resistance is observed for composite coating contained β-Si_3N_4 particles. The UIT-synthesis of composite layers/coatings increases corrosion resistance of VT6 alloy in 3.5% NaCl aqueous solution and its wear resistance at dry friction. The highest rates are registered for composite coating contained Al_2O_3 particles.

Key words: ultrasonic impact treatment, composite layers, oxide/nitride powders, coating, heat resistance, corrosion, wear resistance.

Проведена модификация поверхностного слоя титанового сплава ВТ6 ультразвуковой ударной обработкой (УЗУО) с добавлением в деформационную зону порошков α-Si_3N_4, β-Si_3N_4 и Al_2O_3. Методами рентгеноструктурного фазового анализа и растровой электронной микроскопии показано, что при интенсивной пластической деформации в течение УЗУО формируются композитные поверхностные слои. Высокотемпературное окисление композитных слоёв ведёт к формированию сплошных покрытий. Данные гравиметрического анализа образцов в течение циклического высокотемпературного окисления на воздухе (20 циклов по 5 часов при температуре 650°C) показали, что жаростойкость поверхности титанового сплава ВТ6 повышается. Самая высокая жаростойкость зафиксирована для композитного покрытия, которое содержало частицы β-Si_3N_4. УЗУО-синтез композитных слоёв/покрытий повышает коррозионную стойкость сплава ВТ6 в 3,5% водном растворе NaCl и его износостойкость при сухом трении. Самые высокие показатели зарегистрированы для композитного покрытия, которое содержало частицы Al_2O_3.

Ключевые слова: ультразвуковая ударная обработка, композитные слои, порошки оксидов/нитридов, покрытия, жаростойкость, коррозия, износостойкость.

(Отримано 2 жовтня 2018 р.; остаточн. варіант — 12 травня 2019 р.)

1. ВСТУП

На сьогодні титанові сплави є найпоширенішими конструкційними матеріалами, які використовуються у багатьох галузях промисловості, наприклад, сплав ВТ6 (Grade5) отримав широке практичне використання у виробництві авіаційної та газотурбінної техніки. Висока питома міцність, добра зварюваність [1], можливість роботи у різних природних умовах: атмосфері, ґрунті, прісній чи морській воді [2], корозійна стійкість, яка набагато перевищує корозійну стійкість нержавіючих сталей [3, 4] — це ті основні характеристики, які виділяють титанові сплави серед інших.

Однак основною проблемою використання титанових сплавів, зокрема і сплаву ВТ6, залишається незадовільна жаростійкість, яка обмежує значення робочої температури в інтервалі 350–450°C [5]. Підвищення жаростійких властивостей цих сплавів здійснюється нанесенням захисних покриттів, які умовно поділяються на дифузійно та конденсаційно синтезовані.

У процесі синтезу та подальшого відпалу дифузійних покриттів відбувається взаємна дифузія між елементами матеріалу-основи (Ti — у випадку сплаву ВТ6) та матеріалу, що осаджується на поверхню останнього.

Особливістю конденсаційних захисних покриттів є наявність яскраво вираженої перехідної області між осаджуваним матеріалом та матрицею. В цілому методи осадження конденсаційних захисних покриттів набули більшої поширеності, ніж дифузійні, внаслідок можливості кращого керування їх фізико-хімічними та фізико-механічними властивостями, у тому числі завдяки синтезу багатошарових, комбінованих та композитних шарів [6].

Слід зазначити, що широкого використання для модифікації властивостей поверхні титанових сплавів набули методи вакуумного іонно-плазмового напилення [7, 8].

Не менш актуальним на сьогодні вважається підхід, заснований на використанні методів інтенсивної пластичної деформації (ІПД), який дозволяє синтезувати високоміцні композиційні покриття, зокрема шляхом втілення армуючих частинок в поверхневі шари матеріалу матриці [9]. Методи ІПД мають ряд суттєвих переваг і більш просту технічну реалізацію, оскільки по-перше, надають можливість зміцнювати вже готові деталі та вироби; по-друге, одночасно із формуванням композиційного покриття забезпечують деформаційне зміцнення матеріалу матриці [10]; по-третє, запобігають суттєвому нагріванню зразка та гальмують перебіг релаксаційних процесів. І нарешті, еволюція структури (наноструктурування) поверхневих шарів матеріалу є найбільш ефективним засобом для покращення експлуатаційних властивостей [11–13].

Для модифікації поверхневих властивостей титанових сплавів

[14–19] та формування нанокомпозиційних покриттів останнім часом з успіхом використовується технологія УЗУО. Так у роботі [20] УЗУО модифікацію поверхневого шару титанового стопу ВТ6 проведено із додаванням у деформаційну зону порошків Al_2O_3, Cr_2O_3 та їх суміші. Показано, що за умов інтенсивної пластичної деформації впродовж УЗУО формуються композитні поверхневі шари, мікротвердість яких вдвічі вища, ніж у матричного стопу. За даними ґравіметричної аналізи зразків в проміжках циклічного високотемпературного окиснення на повітрі (20 п'ятигодинних циклів за температури 550°C) зроблено висновок про залежність жаростійкості від різниці коефіцієнтів термічного розширення (КТР) компонентів композитного покриття. Найвища жаростійкість зафіксована для композитного покриття, насиченого частинками Al_2O_3, КТР якого близький до значення КТР матричного стопу ВТ6. Це запобігає руйнуванню композитного покриття в процесі циклічного нагрівання–охолодження.

Метою даної роботи є синтез композитних покриттів шляхом ультразвукової ударної обробки сплаву ВТ6 із додаванням у зону інтенсивної пластичної деформації порошків нітриду кремнію різних модифікацій — α-Si_3N_4 та β-Si_3N_4 — та порівняльний аналіз їх властивостей з покриттями, насиченими частинками оксиду алюмінію Al_2O_3.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Хімічний склад промислового сплаву ВТ6, методика виготовлення зразків та їх попередньої термічної обробки з наступною ультразвуковою ударною обробкою (УЗУО) поверхні повністю відповідають тим, що докладно висвітлені в [20].

Формування покриттів на поверхні стопу ВТ6 відбувалось впродовж УЗУО з одночасним додаванням у зону деформаційної дії проміжного ударного елементу порошків Al_2O_3, α-Si_3N_4 та β-Si_3N_4 за схемою, описаною в [20]. Поверхня зразка, розміщеного у заглибленні масивної станини, покривалась шаром зміцнюючого порошку та зазнавала інтенсивної пластичної деформації з проникненням порошинок у поверхневий шар. Тривалість УЗУО становила 2,5 хвилин з кожного боку в дискретному режимі, тобто 5 циклів обробки тривалістю 30 с із повторною подачею порошку до зони обробки. По суті ударна дія, що спричиняла проникнення порошку в поверхневі шари, відбувалась одразу з обох боків зразка за рахунок ударної дії проміжного ударного елементу і з боку масивної станини, оскільки порошок мав можливість заповнювати заглиблення під зразком впродовж УЗУО.

Деякі характеристики порошків, використаних для формування композитних шарів, наведено в табл. 1 разом з даними щодо мож-

ливих продуктів окиснення матричного стопу (оксидів алюмінію та титану). Розмір вихідних порошинок Al_2O_3 характеризувався доволі значним розкидом по фракціях — 20–120 мкм. Діапазон розмірів порошинок α-Si_3N_4 та β-Si_3N_4 був знано меншим і становив відповідно 0,3–4 мкм і 0,5–20 мкм. Низькі значення коефіцієнту тріщиностійкості K_{1C} (табл. 1) сприяють суттєвому подрібненню зміцнюючих порошинок в процесі інтенсивної пластичної деформації за умов УЗУО [20, 21]. У нашому випадку, цей процес найбільш помітний у випадку порошків Al_2O_3 і β-Si_3N_4.

Для дослідження мікроструктури поверхні та поперечного перерізу, доріжок тертя та вихідних порошків використовувався растровий електронний мікроскоп TESCAN Mira 3 LMU обладнаний енергодисперсійним мікроаналізатором OXFORD X-MAX. В режимі реєстрації зображення поверхні зразків прискорююча напруга становила 30 кВ.

Рентгенівський аналіз проведено з використанням дифрактометра RigakuUltima IV у мідному випромінюванні (схема фокусування за Брегом–Брентано, інтервал кутів $2\Theta = 10°–120°$, крок реєстрації — 0,04°, час витримки в точці — 2 с).

Для дослідження жаростійких властивостей титанового сплаву ВТ6 після УЗУО в присутності порошків Al_2O_3, α-Si_3N_4 та β-Si_3N_4 проведено гравіметричний аналіз. Після попереднього промивання, висушування та зважування на аналітичних терезах, зразки зазнавали термічної обробки на повітрі за температури 650°C сумарною тривалістю 50 годин в режимі термоциклювання (нагрівання до температури 650°C зі швидкістю 9°C за хвилину — ізотермічна витримка 5 годин — охолодження). Охолодження проводилось з піч-

ТАБЛИЦЯ 1. Властивості використаних матеріалів [22–25].

TABLE 1. Properties of used materials [22–25].

Матеріал	Мікротвердість *HV*, ГПа	Коефіцієнт тріщиностійкості K_{1C}, МПа/м$^{1/2}$	Параметри ґратки, Å		Коефіцієнт термічного розширення, (10^{-6}) до 100°C, K^{-1}	Тип ґратки
			a	*c*		
ВТ6	~2,9	300	2,96	4,7	8,4	Гексагональна щільно упакована
TiO_2 (анатаз)	~7	3,5–5	3.785	9.514	8,2	Тетрагональна
TiO_2 (рутил)	~9	2,4–3,3	4,584	2,953	8,2	Тетрагональна
Al_2O_3	~20	2,8–3,9	4,758	12,99	8,5	Тригональна
α-Si_3N_4	~15	4,9–5,5	7,765	5,62	3,4	Тригональна
β-Si_3N_4	~14	5,4–6,1	7,606	2,91	3,4	Гексагональна

чю (швидкість ~1°C/c). Після кожного циклу проводився ґравіметричний аналіз із точністю ±0,5 мг. Висновки щодо рівня жаростійкості матеріалу робилися за зміною маси зразків після кожного циклу «нагрівання–витримка–охолодження» у порівнянні з попереднім вимірюванням.

Корозійні дослідження проведено у 3,5% водному розчині NaCl за стандартною трьохелектродною схемою з використанням каломельного та платинового електродів [26].

Зносостійкість зразків після УЗУО та подальшого термічного впливу досліджувалася на автоматизованому трибологічному комплексі АТКД [21, 27] при сухому терті за умов зворотно-поступального руху напівсферичного індентора, виготовленого із оксиду алюмінію (діаметром 8 мм та твердістю 15,5 ГПа). Умови випробувань імітують однокристальний абразив, тобто умови експлуатації (наприклад, турбінних лопаток). Довжина доріжки тертя складала 4 мм. Навантаження на індентор складало 20 Н, частота його зворотно-поступального руху та швидкість ковзання — 1 Гц і 0,013 м/с відповідно. Величина зносостійкості визначалася за глибиною доріжок зношування, які вимірювалися Р-201-профілограф-профілометром.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 наведено РЕМ-зображення поверхні вихідного та відпаленого зразків сплаву ВТ6, які не піддавалися УЗУО (рис. 1, *а*, *б*), а також поверхні зразків після модифікації УЗУО з додаванням різних порошків (рис. 1, *в*, *д*, *ж*) та після циклічного окиснення впродовж 50 годин за температури 650°C (рис. 1, *г*, *е*, *з*).

Після відпалу вихідного зразка стопу ВТ6 спостерігається поява шаруватих структур, які скоріш за все є сукупністю оксидних плівок Al та Ti. Згідно з роботою [26], в процесі високотемпературного окиснення стопу Ti–6Al–4V шар Al_2O_3 має тенденцію розташовуватися на поверхні, а шар TiO_2 — під ним. У нашому випадку, процес формування оксидних прошарків відбувається нерівномірно, що простежується на РЕМ зображеннях окисненої поверхні у вигляді смуг різного контрасту (див. вкладку на рис. 1, *б*).

РЕМ-зображення поверхні зразків після УЗУО із використанням порошку Al_2O_3 та подальшого відпалу (рис. 1, *в*, *г*) свідчать про значно меншу нерівномірність модифікованого шару/покриття. У цьому випадку смугаста морфологія не проявляється і на поверхні видно рівномірно розподілені глобулярні області різного контрасту, які напевно є наслідком втілення за умов УЗУО порошинок Al_2O_3. Наявні дефекти композитного шару (вкладка на рис. 1, *в*) майже повністю нівелюються впродовж формування суцільного композитного покриття за умов відпалу (вкладка на рис. 1, *г*).

Спостерігається значне зростання шорсткості порівняно із необробленим зразком. Можна припустити, що на поверхні сплаву ВТ6 утворюється покриття Al_2O_3, причому в процесі УЗУО порошинки Al_2O_3 значно подрібнюються (внаслідок високої крихкості даного порошку) до розмірів ~200–500 нм, тому отримане покриття можна

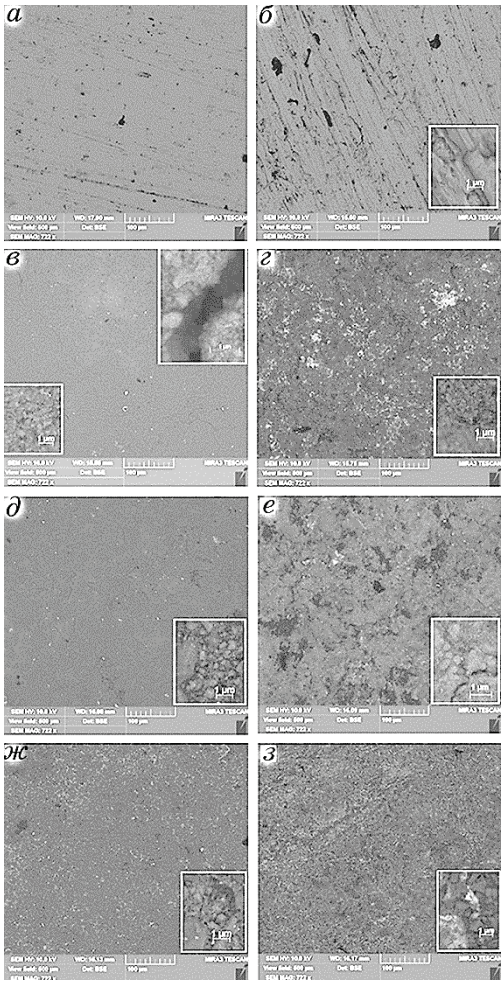


Рис. 1. Морфологія поверхні сплаву ВТ6 у вихідному стані (*а*) та після відпалу за температури 650°С (*б*), а також після УЗУО ініційованого формування композитних шарів (*в*, *д*, *ж*) і їх відпалу за 650°С (*г*, *е*, *з*) із використанням Al_2O_3 (*в*, *г*), α-Si_3N_4 (*д*, *е*) та β-Si_3N_4 (*ж*, *з*).

Fig. 1. Morphology of the surface of VT6 alloy in the initial (*a*) state and after annealing at 650°C (*б*), and also after the UIT-induced formation of the composite layers modified layers (*в*, *д*, *ж*) and their annealing at 650°C (*г*, *е*, *з*) with reinforcement by Al_2O_3 (*в*, *г*), α-Si_3N_4 (*д*, *е*) and β-Si_3N_4 (*ж*, *з*).

віднести до наноструктурованих. В процесі відпалу шорсткість покриття та кількість поверхневих дефектів суттєво зменшуються порівняно із невідпаленим зразком, що пояснюється перебігом дифузійних процесів та взаємодією синтезованого покриття з матричним сплавом за високих температур.

Результати енергодисперсійного рентгенівського аналізу хімічного складу поверхні зразків після УЗУО із використанням Al_2O_3 (табл. 2) свідчать про значне збільшення кількості Al та кисню при зменшенні кількості складових матричного сплаву (Ti та V), що підтверджує утворення відповідного оксидного покриття.

Характер морфологічних змін поверхні зразків ВТ6 після УЗУО із використанням порошків α-Si_3N_4 і β-Si_3N_4 (рис. 1, *д*, *ж*) та подальшого відпалу при 650°C (рис. 1 *е*, *з*) в основному схожий до попереднього випадку. РЕМ-зображення поверхні зразків свідчать про формування впродовж УЗУО композитних шарів із доволі рівномірно розподіленими зміцнюючими порошинками (вкладки на рис. 1, *д*, *ж*). Дещо підвищена після УЗУО шорсткість поверхні невідпалених зразків суттєво зменшується після відпалу, що пояснюється перебігом дифузійних процесів та взаємодією (спіканням) компонентів синтезованого покриття та титанової матриці за високих температур. Наявність кремнію та азоту підтверджена даними хімічного аналізу (табл. 2), дозволяє припустити, що на поверхні титанового сплаву ВТ6 утворюються покриття α-Si_3N_4 та β-Si_3N_4. Причому в процесі УЗУО порошинки β-Si_3N_4 також подрібнюються до розмірів ~0,3–2,5 мкм, хоча й не так суттєво, як у випадку Al_2O_3, внаслідок меншої крихкості даного порошку. Що стосується порошинок α-Si_3N_4, то вони подрібнюються в середньому лише вдвічі (~0,2–2 мкм). Після відпалу покриттів з нітридом кремнію на поверхні деінде фіксуються темні області (рис. 1, *е*, *з*) із підвищеною концент-

ТАБЛИЦЯ 2. Хімічний склад поверхневих шарів (%, ваг.).

TABLE 2. Chemical compositions of surface layers (% wt.).

Назва/елемент	C	N	O	Al	Si	Ti	V	Fe
ВТ6	3,65	–	–	5,87	–	85,95	4,53	–
ВТ6 + 650°C	5,97	–	18,41	4,8	–	68,06	2,76	–
Al_2O_3	7,25	–	44,55	33,32	–	13,93	–	–
Al_2O_3 + 650°C	15,24	–	41,7	34,89	–	4,91	–	2,69
α-Si_3N_4	8,21	37,3	8,03	0,44	42,39	1,63	–	2,04
α-Si_3N_4 + 650°C	25,24	24,49	13,33	0,72	32,25	2,24	–	1,24
β-Si_3N_4	7,47	25,42	13,07	0,93	34,41	11,38	–	7,61
β-Si_3N_4 + 650°C	33,99	11	23,96	1,93	16,17	13,1	0,81	8,0

рацією C та O, у яких вміст азоту значно менший (табл. 2). Важливо, що усі сформовані композитні покриття після окиснення не містять тріщин.

Після УЗУО із використанням порошку α-Si_3N_4 кількість Si (42,4%) практично відповідає стехіометричному складу (42,8%), а концентрація азоту (37,3%) є дещо меншою у зв'язку із насиченням поверхневого шару киснем та вуглецем. При використанні порошку β-Si_3N_4 як до, так і після відпалу процеси окиснення відбуваються більш інтенсивно, ніж при застосуванні α-Si_3N_4. Звертає на себе увагу підвищена кількість заліза у поверхневому шарі стопу ВТ6, зміцненого частинками β-Si_3N_4, яке напевно більш інтенсивно потрапляє у нього впродовж УЗУО з проміжного ударного елемента у зв'язку із прискореним зношуванням, яке майже не відбувається у випадку застосування порошків надто великих (Al_2O_3) та надто малих (α-Si_3N_4) розмірів.

Рентгенівський дифракційний аналіз поверхні сплаву ВТ6 після відпалу за температури 650°C (рис. 2, *а*) фіксує наявність дифракційних максимумів α-Ti та рефлексів оксиду титану TiO_2 малої інтенсивності, що додатково до даних енергодисперсійного рентгенівського аналізу хімічного складу (табл. 2) підтверджує утворення оксидної плівки впродовж термічної обробки. У той же час рефлексів оксиду алюмінію Al_2O_3 не спостерігається, що узгоджується з припущенням щодо відшарування поверхневих оксидних плівок алюмінію під час охолодження в процесі циклічної термічної витримки.

Покриття, синтезовані УЗУО з додаванням порошку Al_2O_3, згідно рентгенівського аналізу після відпалу містять дифракційні максимуми від титанової матриці, а також від оксиду алюмінію Al_2O_3 (рис. 2, *б*). Можлива також наявність незначної кількості складного оксиду Al_2TiO_5, кутові положення рефлексів якого переважно збігаються з рефлексами інших більш вірогідних фаз. Ці дані підтверджують формування в процесі УЗУО композитного шару та утворення щільного захисного покриття Al_2O_3 після відпалу за температури 650°C.

Рентгенівські дифрактограми, отримані від зразків сплаву ВТ6 після УЗУО з використанням порошків α-Si_3N_4 (рис. 2, *в*) та β-Si_3N_4 (рис. 2, *г*) після відпалу за температури 650°C, фіксують наявність Ti, різних модифікацій нітриду Si_3N_4, а також невелику кількість оксиду титану (~1%). Можна також віднайти сліди оксиду алюмінію, кількість якого ще менша. Тобто захисне покриття складу Si_3N_4 є термічно стабільним, а утворення оксидів титану (алюмінію) можливе в основному на межі розділу між матричним сплавом і втіленими порошинками завдяки проникненню кисню.

Вигляд поперечних перерізів оброблених зразків до та після відпалу представлено на рис. 3. У процесі УЗУО із використанням по-

рошку Al_2O_3 (рис. 3, *а*) на поверхні сплаву ВТ6 формується захисний композитний шар із частинками відповідного порошку, розташованими у матричному сплаві. Синтезований шар характеризується незначними відхиленнями рівномірності та товщини (~16–24 мкм).

В процесі відпалу (рис. 3, *б*) синтезоване покриття потоншується до товщини ~8 мкм, тобто приблизно вдвічі, що може бути пов'язано із відшаруванням частини оксидного покриття під впливом напружень, які виникають в процесі відпалу та частково із механічним викришуванням в процесі виготовлення зразків. Подібними розмірними параметрами характеризується і композитний

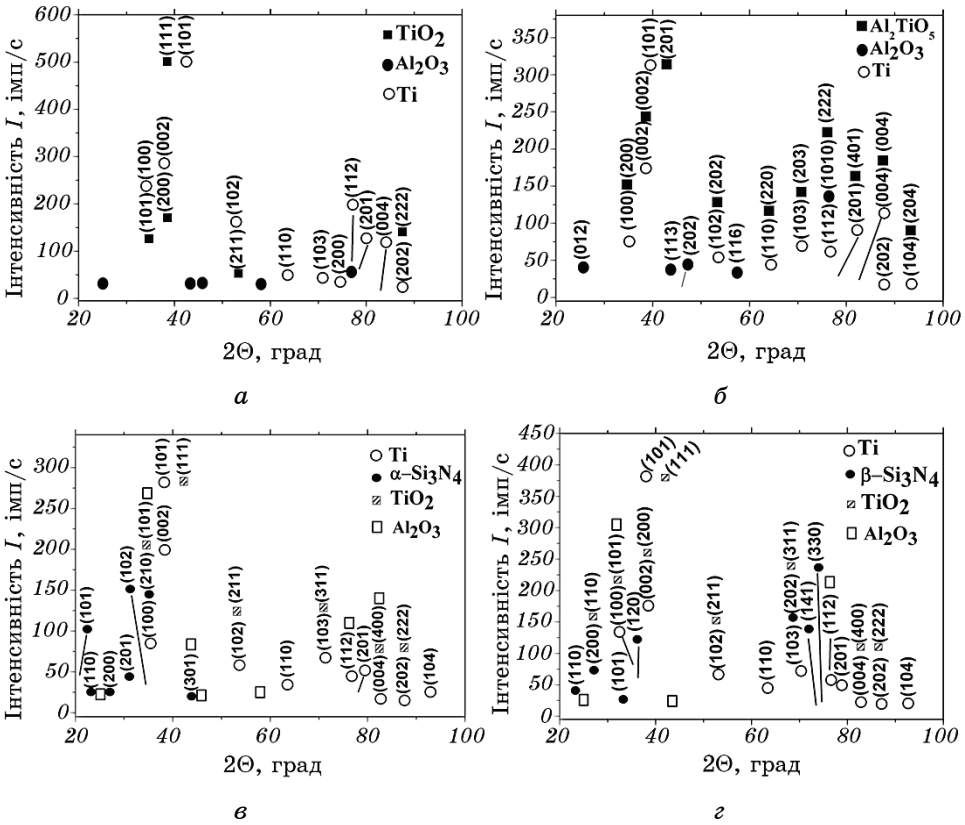


Рис. 2. Дифрактограми зразків ВТ6 у вихідному стані (а) та з модифікованими УЗУО шарами зміцненими Al_2O_3 (*б*), α-Si_3N_4 (*в*) та β-Si_3N_4 (*г*) після відпалу за температури 650°С.

Fig. 2. Diffraction patterns of VT6 samples in the initial state (*a*) and with the UIT-modified layers reinforced by Al_2O_3 (*б*), α-Si_3N_4 (*в*) and β-Si_3N_4 (*г*) after annealing at temperature of 650°C.

шар, синтезований з порошком β-Si_3N_4 (рис. 3, *д*). Для нього спостерігаються мінімальні коливання рівномірності покриття та його товщини (~15–19 мкм), а після відпалу (рис. 3, *е*) відбувається його незначне потоншення (до ~9–14 мкм).

При використанні порошку α-Si_3N_4 (рис. 3, *в*) синтезується шар дещо меншої товщини (~6–10 мкм), який також характеризується незначними відхиленнями рівномірності та товщини, але в процесі подальшого відпалу (рис. 3, *г*) синтезоване покриття майже не потоншується (~6–8 мкм). В усіх випадках синтезовані покриття мають високу суцільність, що свідчить про задовільну адгезію порошків із титановою матрицею ВТ6. Уточнення товщини синтезованих методом УЗУО покриттів проведено шляхом аналізу відповідних електронно-мікроскопічних зображень за допомогою програмного пакету типу Gwyddion. В таблиці 3 наведено розраховані значення товщини покриттів до та після термічного відпалу зразків.

Аналіз цих результатів показав, що всі покриття потоншуються в процесі термічної витримки, однак з використанням порошків ніт-

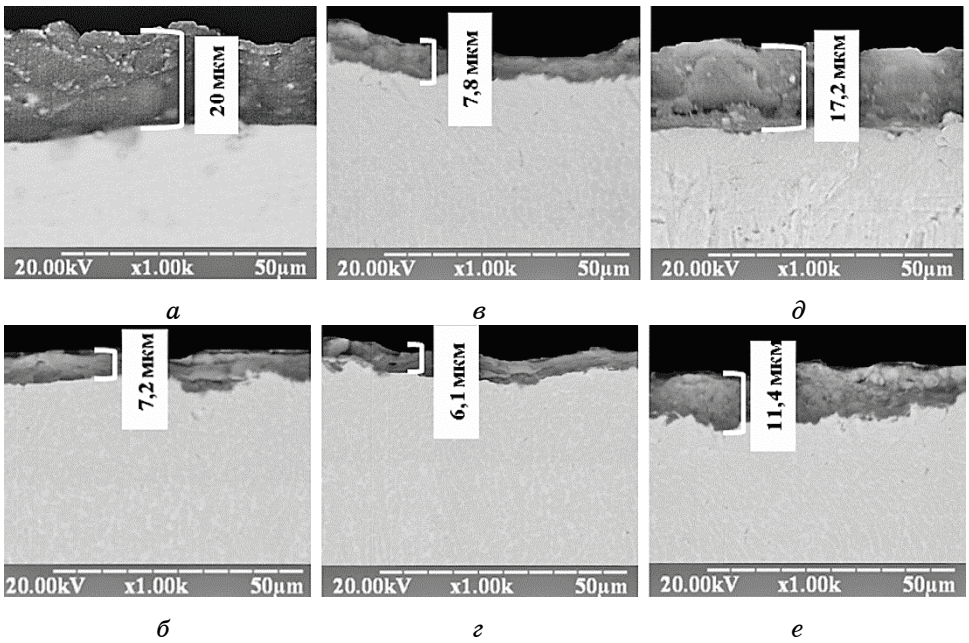


Рис. 3. Поперечний переріз сплаву ВТ6: після УЗУО (*а*, *в*, *д*) та УЗУО з подальшим відпалом за температури 650°С (*б*, *г*, *е*) із використанням Al_2O_3 (*а*, *б*), α-Si_3N_4 (*в*, *г*), β-Si_3N_4 (*д*, *е*).

Fig. 3. Cross-sections of VT6 alloy after UIT (*а*, *в*, *д*) and after UIT followed by annealing at temperature of 650°C (*б*, *г*, *е*) with reinforcement by Al_2O_3 (*а*, *б*), α-Si_3N_4 (*в*, *г*), β-Si_3N_4 (*д*, *е*).

риду кремнію досягається кращий результат. Цей результат дозволяє стверджувати, що для забезпечення високих жаростійких характеристик сформованого композитного покриття крім важливості близьких значень КТР використовуваних складових композитного шару (КТР матричного сплаву ВТ6 та КТР зміцнюючих порошків), як у випадку Al_2O_3 (табл. 1), що було показано у [20], є додаткові фактори. Для пояснення отриманих даних напевно також слід враховувати і розмір, і тріщиностійкість вихідних порошків, які впливають на процеси їх втілення та подрібнення впродовж інтенсивної пластичної деформації поверхні матричного сплаву за умов багатократного ударного навантаження (УЗУО). Формування тріщин у втілених порошинках впродовж УЗУО, як у випадку застосування порошків β-Si_3N_4 і Al_2O_3, може призводити до їх полегшеного викришування за подальшого циклічного нагрівання/охолодження та, як наслідок, до зменшення товщини сформованих покриттів. В той же час, оскільки порошинки α-Si_3N_4 мають КТР, менший ніж КТР матричного сплаву, то при нагріванні поверхні вони будуть утримуватися у матриці термічними напруженнями стиснення, що виникатимуть за рахунок її швидшого розширення з ростом температури у порівнянні з частинками α-Si_3N_4, або β-Si_3N_4.

Результати гравіметричних досліджень зразків титанового сплаву ВТ6 у вихідному стані та після модифікації поверхні за умов УЗУО з додаванням порошків Al_2O_3, α-Si_3N_4 і β-Si_3N_4 після десяти циклів нагрівання/витримки/охолодження наведено на рис. 4, *а*. Величини, що характеризують зміну маси (зростання маси під час окиснення та її втрата за рахунок відшарування оксидів під час охолодження) нормалізовано до площі поверхні зразків. Видно, що враховуючи загальну втрату маси всі сформовані композитні покриття суттєво покращують жаростійкість стопу ВТ6 за дослідженого термічного впливу. На відміну від необробленого зразка ВТ6, зміна маси зразків з покриттями із Al_2O_3 та різними модифікаціями нітриду кремнію за умов циклічного нагрівання–охолодження є значно меншою.

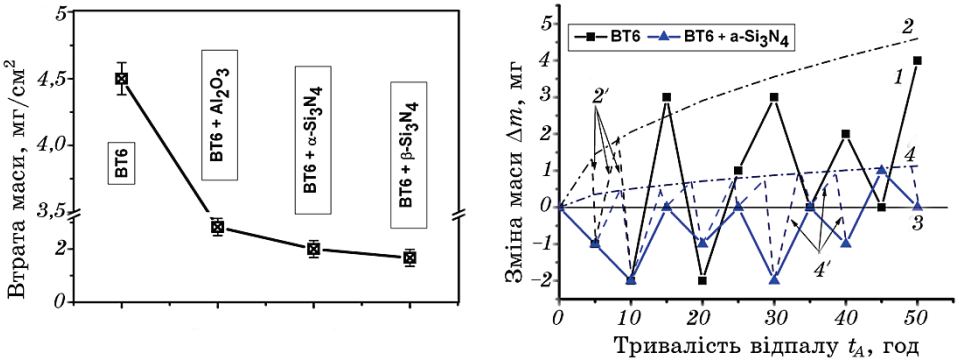
ТАБЛИЦЯ 3. Товщина синтезованих покриттів.

TABLE 3. Thickness of synthesized coatings.

Використаний порошок	Товщина покриття, мкм		Зміна товщини покриття, мкм	Зміна товщини покриття, %
	До відпалу	Після відпалу		
Al_2O_3	20	8	12	60
α-Si_3N_4	9	7	2	22
β-Si_3N_4	16	12	4	25

Разом з тим, слід зазначити, що втрата маси відбувається нерівномірно (рис. 4, *б*). Загалом, за умов нагрівання та витримки за високої температури маса зразка зростає за рахунок утворення оксидних шарів, в той час як впродовж охолодження маса зразка переважно зменшується у зв'язку із відшаруванням частини утворених оксидів, спричиненим нерівномірною зміною геометричних розмірів складових системи «композитне покриття/основа» та термічними напруженнями в ній. На рисунку 4, *б* показані експериментальні дані (*1*, *3*) та теоретичні криві (*2*, *4*) зміни маси зразків сплаву ВТ6 у вихідному стані (*1*, *2*) та з композитним шаром, зміцненим α-Si_3N_4 (*3*, *4*).

Теоретично зростання маси зразків за умов неперервного окиснення відбувається за параболічним законом [20, 28] (штрихпунктирні криві *2*, *4* на рис. 4). Однак, під час охолодження частина оксидних шарів може відлущуватися, а під час наступного нагрівання знову наростати, що показано штриховими лініями прогнозованої зміни маси впродовж окремих циклів нагрівання/охолодження (*2′* і *4′*). При цьому процес руйнування утворених оксидних шарів може залежати і від їх товщини, що пов'язано зі співвідношенням між термічними напруженнями та напруженням руйну-



а *б*

Рис. 4. Загальна втрата маси (*а*) та кінетика зміни маси зразків з часом термоциклювання (*б*) після 50 годин циклічного нагрівання/витримки/охолодження. Експериментальні дані (*1*, *3*) та теоретичні криві (*2*, *4*) зміни маси зразків сплаву ВТ6 у вихідному стані (*1*, *2*) та з композитним шаром, зміцненим α-Si_3N_4 (*3*, *4*).

Fig. 4. Total mass loss (*a*) and kinetics of sample mass changes with time of thermocycling (*б*) after 50 cycles of heating/holding/cooling. Experimental data (*1*, *3*) and theoretical curves (*2*, *4*) of the mass change of the alloy VT6 samples in the initial state (*1*, *2*) and with a composite layer reinforced by α-Si_3N_4 (*3*, *4*).

вання. Ефект циклічної втрати маси може бути пов'язаний із механічним викришуванням порошинок в процесі виготовлення дослідних зразків, слабкою хімічною взаємодією порошинок оксидів та нітридів із матрицею ВТ6 та між собою, а також внаслідок відколювання частини покриття за рахунок виникнення напружень, що з'являються в матеріалі в процесі відпалу, як результат відмінності лінійних коефіцієнтів термічного розширення покриттів і титанової матриці та відмінності періодів і типу ґратки.

Ще одним параметром, який опосередковано характеризує довговічність матеріалу за умов високотемпературного окиснення, може бути загальна різниця між приростом маси вихідного зразка ВТ6 та її втратою за рахунок відлущення оксидних плівок. Для вихідного сплаву ВТ6 вона становить 28 мг, а для інших зразків — 17 мг (Al_2O_3), 14 мг (α-Si_3N_4) та 10 мг (β-Si_3N_4). Таким чином спостерігається суттєве покращення жаростійких властивостей титанового сплаву ВТ6 після УЗУО із використанням порошків (у 1,6 разів для Al_2O_3, у 2 рази для α-Si_3N_4 та практично втричі для β-Si_3N_4).

Найбільш ефективне підвищення жаростійких властивостей забезпечує покриття, синтезоване методом УЗУО із використанням порошку β-Si_3N_4, оскільки дана сполука має однаковий тип кристалічної ґратки з матрицею (гексагональна) та близькі значення періодів ґратки (a_{Ti} = 2,951 Å та $c_{\beta\text{-}Si_3N_4}$ = 2,909 Å). Також нітрид β-Si_3N_4 має високу стійкість до теплових ударів, що забезпечує низький рівень термічних напружень в процесі термоциклювання.

Важливою характеристикою матеріалу з точки зору його довговічності є корозійна стійкість, оскільки формування корозійних пошкоджень поверхні може спричиняти концентрацію напружень за умов циклічного навантаження та, як наслідок, викликати передчасне руйнування. УЗУО-синтез композитного шару із порошком Al_2O_3 сприяє найбільш суттєвому зміщенню потенціалу корозії поверхні сплаву ВТ6 в бік менш негативних величин і зменшенню струму корозії (рис. 5, крива *2*) порівняно з необробленим зразком (рис. 5, крива *1*), тобто сприяє підвищенню корозійної стійкості. Позитивний вплив також має і формування композитних шарів із частинками нітридів кремнію (незалежно від його α/β модифікації), хоча з огляду на зміну потенціалу/струму корозії поверхні сплаву ВТ6 його корозійна стійкість при цьому дещо менша.

Слід зазначити, що корозійна стійкість композитних покриттів, сформованих після відпалу, дещо вища у порівнянні з показниками деформованих УЗУО композитних шарів (на рисунку не показано). Це може бути пов'язане з формуванням суцільного оксидного шару за рахунок окиснення матричного сплаву з утворенням на поверхні оксидів алюмінію та титану, а також їх спіканням з частинками Al_2O_3 чи Si_3N_4, втіленими у матричний сплав під час УЗУО. Очевидно, що щільність композитного покриття з Al_2O_3 вища, оскільки

втілені частинки Al_2O_3 можуть слугувати зародками формування суцільного покриття, що відіграють важливу роль для перебігу дифузійних процесів під впливом високих температур. Формування однофазного покриття Al_2O_3 сприяє підвищеній корозійній стійкості завдяки усуненню можливості формування мікрогальванічних елементів між різними фазами, як у випадку необробленого матричного сплаву ВТ6 і навіть композитних покриттів Si_3N_4 + TiO_2 + + Al_2O_3 [12].

Враховуючи умови можливої експлуатації отриманих матеріалів (наприклад, турбінних лопаток), важливою характеристикою композитних покриттів є їх зносостійкість за умов сухого тертя. Результати, отримані під час випробувань на зносостійкість, наведено на рис. 6. Огляд контртіла після випробувань показав залишки матричного матеріалу, що спостерігались у більшості випадків, крім термооброблений композитного покриття із частинками Al_2O_3. Рисунок 6, *а* демонструє площу області контакту, що виникає на контртілі після випробувань за рахунок налипання матеріалу зразка.

Найкращі показники опору зношуванню спостерігаються для зразка з покриттям, сформованим після відпалу композитного ша-

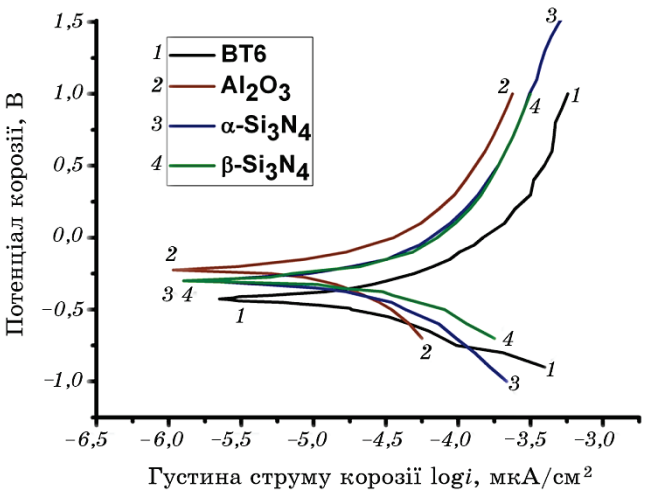


Рис. 5. Залежності потенціалу корозії від густини струму після відпалу за 650°С зразків ВТ6 у вихідному стані (*1*) та з модифікованими УЗУО шарами із використанням Al_2O_3 (*2*), α-Si_3N_4 (*3*) та β-Si_3N_4 (*4*).

Fig. 5. Dependences of corrosion potential on corrosion current density registered after annealing at 650°C for VT6 specimens in the initial state (*1*) and with the UIT-modified layers reinforced by Al_2O_3 (*2*), α-Si_3N_4 (*3*) and β-Si_3N_4 (*4*).

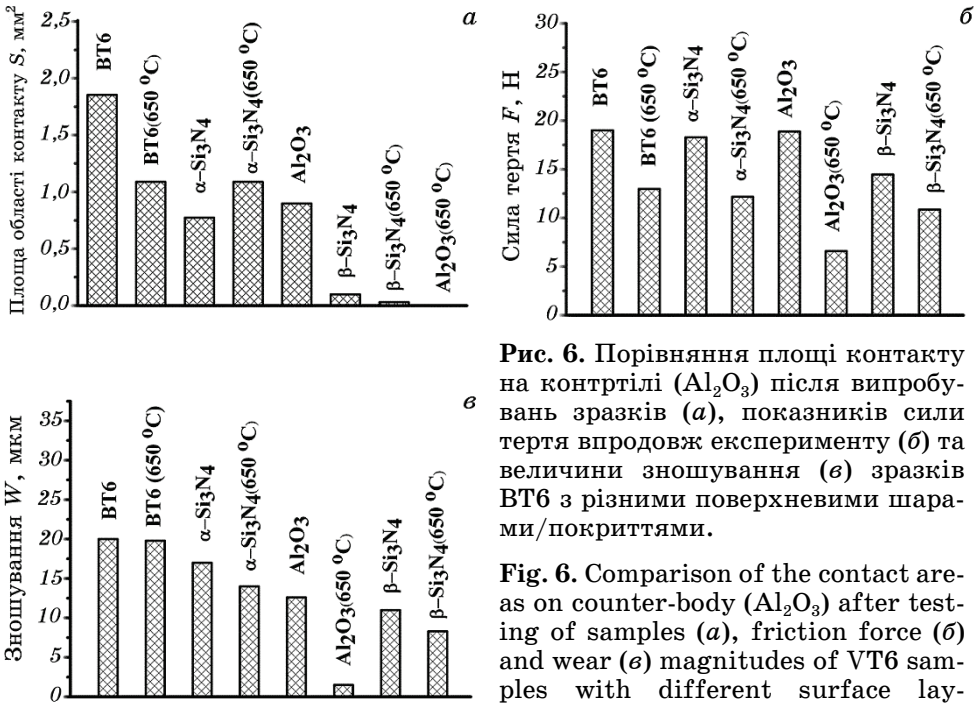


Рис. 6. Порівняння площі контакту на контртілі (Al_2O_3) після випробувань зразків (*а*), показників сили тертя впродовж експерименту (*б*) та величини зношування (*в*) зразків ВТ6 з різними поверхневими шарами/покриттями.

Fig. 6. Comparison of the contact areas on counter-body (Al_2O_3) after testing of samples (*a*), friction force (*б*) and wear (*в*) magnitudes of VT6 samples with different surface layers/coatings.

ру з втіленими частинками Al_2O_3 (рис. 6, *б*), величина зношування якого співвідносна з шорсткістю поверхні, тобто руйнувань зазнали лише виступи мікрорельєфу. Також при цьому не було виявлено області контакту на контртілі Al_2O_3 (рис. 6, *а*). Також для цього випадку зареєстровано найнижче значення коефіцієнта тертя (рис. 6, *в*). Всі інші зразки були зношені до значень 12–20 мкм при доволі високих значеннях сили тертя (F_f = 10–20 Н) (рис. 6, *в*).

4 ВИСНОВКИ

1. Доведено можливість підвищення жаростійкості титанового сплаву ВТ6 ультразвуковою ударною обробкою його поверхні із додаванням порошків Al_2O_3, α-Si_3N_4 та β-Si_3N_4. Найбільш суттєвий ефект за даними гравіметричного аналізу досягається при використанні порошку β-Si_3N_4 — втрата маси після циклічного відпалу (нагрівання–витримка 5 годин – охолодження) за температури 650°С сумарною тривалістю 50 годин зменшується практично втричі порівняно із вихідним зразком сплаву ВТ6 — з 28 мг до 10 мг.
2. Підтверджено, що захисні покриття синтезовані шляхом ультразвукової ударної обробки поверхні титанового сплаву ВТ6 із використанням порошків Al_2O_3, α-Si_3N_4 та β-Si_3N_4 мають відповідний

фазовий та хімічний склад, тобто складаються із подрібнених та ущільнених порошків, зчеплених з матрицею.
3. Товщина синтезованих покриттів до відпалу становить 20 мкм у випадку використання Al_2O_3 та 9 мкм і 16 мкм у випадку використання α- та β-модифікацій Si_3N_4 відповідно. УЗУО-синтез композитного шару з порошків різних модифікацій Si_3N_4 сприяє суттєвому підвищенню корозійної стійкості поверхні сплаву ВТ6 порівняно з необробленим зразком: потенціал корозії зростає з –0,45 В до –0,3 В. Відпал зразка ВТ6 із сформованим композитним шаром Al_2O_3 додатково найбільше покращує електрохімічні характеристики поверхні сплаву ВТ6 — потенціал корозії досягає значення –0,2 В.
4. Доведено, що ультразвукова ударна обробка із використанням різних модифікацій Si_3N_4 та Al_2O_3 сприяє покращенню зносостійких властивостей титанового сплаву ВТ6. Композитні покриття з частинками Si_3N_4 демонструють вищу на 10–15% зносостійкість, тоді як покриття з Al_2O_3 забезпечує підвищення зносостійкості на порядок величини.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. *Справочник по цветным металлам. Титановые сплавы. Основные характеристики (Электронный ресурс)*, http://libmetal.ru/titan/titan%20osnprop.htm
2. А. А. Ильин, Б. А. Колачев, И. С. Полькин, *Титановые сплавы: состав, структура, свойства. Справочник* (Москва: ВИЛС-МАТИ: 2009).
3. У. Цвиккер, *Титан и его сплавы* (Ред. О. П. Елютина и С. Г. Глазунова) (Москва: Металлургия: 1979).
4. С. П. Белов, М. Я. Брун, С. Г. Глазунов и др., *Металловедение титана и его сплавов* (Ред. С. Г. Глазунова, Б. А. Колачева) (Москва: Металлургия: 1992).
5. С. А. Мубояджян, В. П. Лесников, В. П. Кузнецов, *Комплексные защитные покрытия турбинных лопаток авиационных ГТД* (Екатеринбург: Изд-во «Квист»: 2008).
6. А. Д. Погребняк, А. А. Багдасарян, А. В. Пшик, К. Дядюра, *Успехи физ. наук*, **187**: 629 (2017).
7. N. S. Mashovets, I. M. Pastukh, and S. M. Voloshko, *Appl. Surf. Sci.*, **392**: 356 (2017).
8. M. Kindrachuk, A. Shevchenko, and A. Kryzhanovskyi, *Aviation*, **20**, No. 4: 155 (2016).
9. K. Gu, H. Zhang, and B. Zhao, *Mater. Sci. Eng. A*, **584**, No. 4: 170 (2013).
10. М. В. Киндрачук, Ю. Я. Душек, М. В. Лучка, *Порошковая металлургия*, № 9/10: 56 (1994).
11. М. В. Киндрачук, Ю. Я. Душек, М. В. Лучка, А. Н. Гладченко, *Порошковая металлургия*, № 5/6: 104 (1995).
12. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Eng.*, **34**, No. 4: 324 (2018).
13. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 9: 1269 (2015).

14. S. Frangini, A. Mignone, and F. De Riccardis, *J. Mater. Sci.*, **29**: 714 (1994).
15. B. N. Morduk and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **437**: 396 (2006).
16. Э. В. Польшин, М. А. Васильев, С. М. Волошко, Л. Ф. Яценко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **36**, № 3: 343 (2014).
17. A. I. Dekhtyar, B. N. Mordyuk, and D. G. Savvakin, *Mater. Sci. Eng. A*, **641**: 348 (2015).
18. М. О. Васильєв, С. М. Волошко, Л. Ф. Яценко, *Модифікація поверхні титанового сплаву ВТ6: ультразвук, лазер* (Lap Lambert Academic Publishing: 2019).
19. М. О. Васильєв, Б. М. Мордюк, Г. І. Прокопенко, С. М. Волошко, Л. Ф. Яценко, Н. І. Хріпта, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 8:1029 (2018).
20. В. В. Могилко, А. П. Бурмак, М. М. Ворон, І. А. Владимирський, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, Б. М. Мордюк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **40**, № 11: 1521 (2018).
21. B. N. Mordyuk, Y. V. Milman, M. O. Iefimov, and K. E. Grinkevych, *J. Manufact. Technol. Res.*, **9**, Nos. 3–4: 121 (2017).
22. H. Özkan Gülsoy, S. Özbey, S. Pazarlioglu, M. Çiftci, and H. Akyurt, *Int. J. Mater. Mech. Manufact.*, No. 2: 111 (2016).
23. Л. В. Тихонов, В. А. Кононенко, Г. И. Прокопенко, В. А. Рафаловский, *Механичиские свойства металлов и сплавов* (Киев: Наукова думка: 1986).
24. Г. А. Гогоци, *Проблемы прочности*, № 1: 120 (2000).
25. М. С. Болдин, Н. В. Сахаров, С. В. Шотин, А. В. Чувильдеев, Д. Н. Нохрин, *Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского*, № 6: 32 (2012).
26. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, I. O. Kruhlov, and V. I. Zakiev, *Surf. Coat. Technol.*, **361**: 413 (2019).
27. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Yu. V. Milman, M. O. Iefimov, K. E. Grinkevych, A. V. Sameljuk, and I. V. Tkachenko, *Wear*, **319**: 84 (2014).
28. H. L. Du, P. K. Datta, D. B. Lewis, and J. S. Burnel-Gray, *Corrosion Sci.*, **63**: 631 (1994).

REFERENCES

1. *Spravochnik po Tsvetnym Metallam. Titanovye Splavy. Osnovnye Kharakteristiki (Electronic Resource)* [Handbook on Non-Ferrous Metals. Titanium Alloys, Main Properties] (in Russian), http://libmetal.ru/titan/titan%20osnprop.htm
2. A. A. Il'in, B. A. Kolachev, and I. S. Polkin, *Titanovye Splavy: Sostav, Struktura, Svoystva. Spravochnik* [Titanium Alloys: Composition, Properties. Handbook) (Moscow: VILS-MATI: 2009) (in Russian).
3. U. Zwicker, Titan und Titanlegierungen (Berlin, NewYork: Springer Verlag: 1974) (in German).
4. S. G. Glazunov and B. A. Kolachev, *Metallovedenie Titana i Ego Splavov* [Metallurgy of Titanium and Its Alloys) (Moscow: Metallurgy: 1992) (in Russian).
5. S. A. Muboyadzhyan, V. P. Lesnikov, and V. P. Kuznetsov, *Kompleksnye*

Zaschitnye Pokrytiya Turbinnykh Lopatok Aviatsyonnykh GTD [Complex Protective Coatings of Turbine Blades of Gas-Turbine Engines] (Ekaterinburgh: Qwist: 2008) (in Russian).
6. A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, A. Pshyk, and K Dyadyura, *Phys. Usp*,. **60**: 586 (2017).
7. N. S. Mashovets, I. M. Pastukh, and S. M. Voloshko, *Appl. Surf. Sci.*, **392**: 356 (2017).
8. M. Kindrachuk, A. Shevchenko, and A. Kryzhanovskyi, *Aviation*, **20**, No. 4: 155 (2016).
9. K. Gu, H. Zhang, B. Zhao, J. Wang, Yu. Zhou, and Zh. Li, *Mater. Sci. Eng. A*, **584**, No. 4: 170 (2013).
10. M. V. Kindrachuk, Yu. Ya. Dushek, and M. V.Luchka, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **33**: 496 (1995).
11. M. V. Kindrachuk, Yu. Ya. Dushek, M. V.Luchka, and A. N. Gladchenko, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **34**: 321 (1995).
12. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Eng.*, **34**, No. 4: 324 (2018).
13. M. O. Vasyliev, B. M. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 9: 1269 (2015) (in Ukrainian).
14. S. Frangini, A. Mignone, and F. De Riccardis, *J. Mater. Sci.*, **29**: 714 (1994).
15. B. N. Morduk and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **437**: 396 (2006).
16. E. V. Pol'shin, M. O. Vasylyev, S. M. Voloshko, and L. F. Yatsenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 3: 343 (2014) (in Russian).
17. A. I. Dekhtyar, B. N. Mordyuk, D. G. Savvakin, V. I. Bondarchuk, I. V. Moiseeva, and N. I. Khripta, *Mater. Sci. Eng. A*, **641**: 348 (2015).
18. M. A. Vasylyev, S. M. Voloshko, and L. F. Yatsenko, *Modyfikatsiya Poverkhni Tytanovogo Splavu VT6: Ultrazvuk, Laser* [Modification of Surface of Titanium Alloy VT6: Ultrasound, Laser] (Lap Lambert Academic Publishing: 2019) (in Ukrainian). ISBN: 978-613-9-44905-7.
19. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, G. I. Prokopenko, S. M. Voloshko, L. F. Yatsenko, and N. I. Khripta, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 8: 1029 (2018) (in Ukrainian).
20. V. V. Mohylko, A. P. Burmak, M. M. Voron, I. A. Vladymyrskyi, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and B. M. Mordyuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 11: 1521 (2018) (in Ukrainian).
21. B. N. Mordyuk, Yu. V. Milman, M. O. Iefimov, and K. E. Grinkevych, *J. Manufact. Technol. Res.*, **9**, Nos. 3–4: 121 (2017).
22. H. Özkan Gülsoy, S. Özbey, S. Pazarlioglu, M. Çiftci, and H. Akyurt, *Int. J. Mater. Mech. Manufact.*, No. 2: 111 (2016).
23. L. V. Tikhonov, V. A. Kononenko, G. I. Prokopenko, and V. A. Rafalovskiy, *Mekhanicheskie Svoystva Metallov i Splavov, Spravochnik* [Mechanical Properties of Metals and Alloys. Handbook] (Kiev: Naukova Dumka: 1986) (in Russian).
24. Y. A. Gogotsi, *Problemy Prochnosti*, No. 1: 120 (2000) (in Russian).
25. M. S. Boldin, N. V. Sakharov, S. V. Shotin, A. V. Chuvildeev, D. N. Nokhrin, *Vestnik Nizhniy Novgorod University Named N. I. Lobachevsky*, No. 6: 32 (2012) (in Russian).

26. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, I. O. Kruhlov, and V. I. Zakiev, *Surf. Coat. Technol.*, **361**: 413 (2019).
27. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Yu. V. Milman, M. O. Iefimov, K. E. Grinkevych, A. V. Sameljuk, and I. V. Tkachenko, *Wear*, **319**: 84 (2014).
28. H. L. Du, P. K. Datta, D. B. Lewis, and J. S. Burnel-Gray, *Corrosion Sci.*, **36**: 631 (1994).