

УДК 669.295:621.793:620.178.162.4

[https://doi.org/10.32515/2664-262X.2026.13\(44\).128-133](https://doi.org/10.32515/2664-262X.2026.13(44).128-133)

М. М. Студент¹, проф., д-р техн. наук, О. Г. Лук'яненко¹, ст. досл., канд. техн. наук,
Х. Р. Задорожна, канд. техн. наук, С. І. Маркович², доц., канд. техн. наук,

В. М. Гвоздецький¹, ст. досл., д-р техн. наук, О. З. Студент¹, проф., д-р техн. наук

¹Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, Львів, Україна

²Центральноукраїнський національний технічний університет, м. Кропивницький, Україна

e-mail: student.phmi@gmail.com, alukanenko246@gmail.com, irynapohrelyuk@gmail.com, marko60@ukr.net, gvosdetcki@gmail.com, student.phmi@gmail.com

Структура та зносостійкість дуплексних нітридних покриттів на титановому сплаві VT9

Досліджено структуру, мікротвердість та схильність до сколювання дуплексних покриттів на титановому сплаві VT9. Структура дуплексного покриття складається із дифузійного азотованого підшару та основного йонно-плазмового шару (Physical Vapor Deposition PVD) нітриду титану (надалі PVD TiN) або нітриду цирконію (PVD ZrN). Мікротвердість покриттів PVD, напилених на попередньо азотовані титанові зразки, є значно вищою ніж без азотованого підшару. Фазовим аналізом встановлено, що дифузійний азотований шар це твердий розчин азоту у титані без фазової плівки, а головною складовою PVD шару є нітрид титану TiN, або нітрид цирконію ZrN. Результати спектрального аналізу підтвердили, що PVD шари переважно містять титан, або цирконій та азот з незначною кількістю алюмінію у вигляді домішок. Встановлено, що азотований підшар суттєво зменшує схильність до утворення відколів обох дуплексних покриттів (азотований підшар + PVD TiN і азотований підшар + PVD ZrN) та на два порядки підвищує зносостійкість титанового сплаву.

титановий сплав, дифузійне азотування, йонно-плазмове покриття, структура, мікротвердість

Постановка проблеми. Завдяки поєднанню високої питомої міцності та корозійної стійкості, титанові сплави стали незамінними в авіа- та автомобілебудуванні, у хімічній промисловості та медицині. В автомобільній галузі титанові сплави використовують для виготовлення клапанів та пружин, що дає змогу двигуну набирати оберти швидше, підвищуючи його ефективність та потужність. Титановим сплавам характерна висока жорсткість тому виготовлені із цих сплавів пружини можуть бути коротшими та значно легшими за сталеві. Заміна сталевих деталей на титанові знижує інерційність системи, що критично для високооберткових двигунів. Кріплення із титанових сплавів використовують для зменшення маси автомобілів, що підвищує ресурс та покращує їх керованість. Виготовлення статорів електродвигунів із титанових сплавів підвищує їх потужність на 8...10% порівняно з алюмінієвими за відповідних габаритних розмірів. Технології 3D-друку дають змогу виготовляти титанові деталі з внутрішніми порожнинами (наприклад, гальмівні супорти), які неможливо виготовити за технологією литва. Це зменшує їх вагу на 40% без втрат за міцністю.

В останні роки в автомобілебудуванні намітився тренд на використання деталей із титанових сплавів вже в серійному виробництві (особливо в електромобілях та гібридах). Україна має одні із найбільших запасів титанових руд у світі і тому для нашої промисловості є важливим виробництво титанових сплавів, дослідження властивостей та пошук нових можливостей для їх ефективного застосування.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сплави титану VT6 (Ti-6Al-4V) та VT9 (Ti-6Al-3Mo-2Zr) мають високу питому міцність проте мають суттєвий недолік – низьку зносостійкість (схильність до утворення задирів та інтенсивного стирання під

час тертя) [1-3]. Відомі методи поверхневого зміцнення азотуванням та оксидуванням, формують на поверхні титанових сплавів тонку фазову плівку 2...3 μm із нітриду або оксиду титану з градієнтним за вмістом азоту чи кисню шаром (20...30 μm) твердого розчину під нею [4-6]. Такий тонкий зміцнений шар не може істотно підвищити зносостійкість титанового сплаву, особливо за високих питомих навантажень. Для підвищення зносостійкості титанових сплавів широко використовують йонно-плазмовий метод формування на їх поверхні шару нітриду титану товщиною 2...20 μm [7, 8]. Проте і в цьому випадку такі тонкі покриття не можуть забезпечити необхідну зносостійкість конструкційним елементам з титанових сплавів, що експлуатуються за підвищених питомих навантажень. В останні роки поширилася тенденція до підвищення зносостійкості титанових сплавів шляхом застосування товстіших зносостійких покриттів, сформованих поєднанням різних методів (дуплексні покриття), які можуть використовуватись за підвищених питомих навантажень [9, 10].

Постановка завдання. Мета роботи – підвищити зносостійкість титанового сплаву ВТ9 шляхом застосування дифузійного насичення його поверхневих шарів азотом з наступним нанесенням зверху цього шару йонно-плазмового покриття із нітриду титану або нітриду цирконію. Для досягнення мети необхідно:

- сформувати на поверхні титанового сплаву азотований шар методом хіміко-термічного оброблення
- на азотований шар нанести йонно-плазмовим методом шар нітриду титану або цирконію
- провести порівняльні дослідження трибологічних характеристик титанового сплаву із розробленими дуплексними покриттями

Матеріали та методики досліджень. Азотування титанового сплаву ВТ9 (Ti–6Al–3Mo–2Zr) здійснювали у реакційній камері з газоподібним азотом за парціального тиску газу 10^5 Pa та температури 850°C з витриманням впродовж 4h. Йонно-плазмові покриття (PVD) з нітриду титану та нітриду цирконію завтовшки 30 μm наносили на поверхню зразків з титанового сплаву ВТ9 на установці “Булат-3” за робочого тиску $6,65 \cdot 10^{-3}$ Pa та напруги 800...1000 V. Поверхню зразків попередньо очищували в розряді за напруги 1000...1500 V упродовж 3 min.

Мікроструктурні дослідження здійснювали на сканівному електронному мікроскопі EVO 40XVP (SEM аналіз) із системою мікроаналізу INCA Energy. Мікротвердість заміряли відповідно до вимог ГОСТ 9450–76 на мікротвердомірі ПМТ–3М за навантаження на індентор 100 g. Використовували індентор, робоча частина котрого мала форму піраміди з квадратною основою. Розподіл мікротвердості за глибиною дифузійних шарів визначали на скісних шліфах. Кут нахилу площини скісного мікрошліфа обирали так, щоб ця площа була якомога ближчою до оптичної осі металографічного мікроскопа.

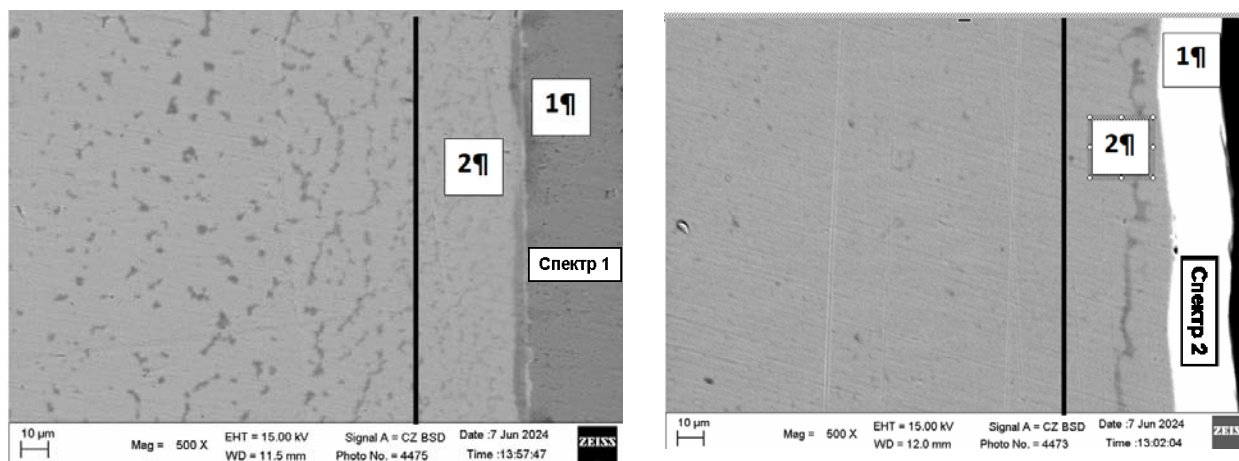
Для визначення схильності покриттів до відколу на їх поверхні наносили лунки алмазним конусом на приладі твердомір Роквелла за навантаження 150 kg.

Зношування покриттів досліджували за стирання їх поверхні гумовим диском (діаметр 48...50 mm, ширина $15 \pm 0,1$ mm) за навантаження 25 N та швидкості його обертання – 25 m/min; абразив у вигляді кварцевого піску з розміром часточок 200...1000 μm безперервно подавався у зону тертя. Тривалість випробовувань 15 min.

Виклад основного матеріалу. Структура дуплексного покриття складається із дифузійного азотованого шару (2) та йонно-плазмового шару (PVD) (1). Азотований та PVD шари мали приблизно однакову товщину ~ 30 μm , а сумарна товщина дуплексного покриття становила 60...70 μm (рис. 1). Фазовим аналізом встановлено, що дифузійний азотований шар відповідав твердому розчину азоту у титані без фазової плівки, а PVD

шар – нітриду титану TiN, або нітриду цирконію ZrN. Спектральним аналізом підтверджено, що PVD шари переважно містять титан або цирконій з азотом з незначною кількістю домішок алюмінію.

Мікротвердість PVD покриттів на основі нітриду цирконію є дещо меншою ніж у покриттів на основі нітриду титану (табл. 1). Так максимальна твердість покриття PVD ZrN становить 2465 HV_{0,1}, а TiN – 2707 HV_{0,1}. Мікротвердість PVD покриттів, напилених на попередньо азотовані титанові зразки, є на 50...150 HV_{0,1} більшою ніж PVD покриттів без азотованого підшару (табл. 1). Очевидно це пов'язано із деякою дифузією азоту в процесі PVD в попередньо насичений азотом підшар. Адже підвищена мікротвердість дифузійного підшару зберігається до його товщини 60...70 μm.



Спектр 1

Елемент	Ваговий %	Атомний%
N	2.90	9.28
Al	0.02	0.02
Ti	97.08	90.70
Сума	100.00	

а

Спектр 2

Елемент	Ваговий %	Атомний%
N	2.74	9.2
Ti	0.18	0.34
Zr	97.08	90.46
Сума	100.00	

б

Рисунок 1 – Структура та спектральний аналіз поверхневих шарів дуплексних покриттів на титановому сплаві VT9: а) – дифузійний азотований шар + (PVD TiN), б) – дифузійний азотований шар + (PVD ZrN). 1 – PVD шари, 2 – дифузійні шари.

Джерело: розроблено авторами

Таблиця 1 – Мікротвердість HV_{0,1} дуплексних покриттів на титановому сплаві VT9

Віддаль від поверхні покриття до місця заміру мікротвердості	Випробовувані покриття на сплаві VT9			
	Азотований дифузійний підшар + PVD TiN	PVD TiN	Азотований дифузійний підшар + PVD ZrN	PVD ZrN
<i>l</i> , мкм	Мікротвердість, HV _{0,1}			
5	1658	1502	1025	965
10	2355	2335	2078	1943
20	2820	2707	2502	2465
30	2330	2301	2223	2183
40	801	532	575	425
60	562	405	490	410
80	450	390	421	385
Мікротвердість підкладки зі сплаву VT9	425	395	420	395

Джерело: розроблено авторами

Проведені випробування на схильність до утворення відколів у покриттях показали, що за наявності азотованого підшару розміри відколів суттєво зменшилися як у дуплексному покритті (азотований підшар + PVD TiN) (рис. 2а), так і на дуплексному покритті (азотований підшар + PVD ZrN) (рис. 2б). Як видно на рис. 2 площа сколу навколо уколу алмазним конусом є майже в 2 рази більша на поверхні покриття отриманого лише йонно-плазмовим напленням нітриду титану ніж у покриття отриманого комбінованим методом – нанесення йонно-плазмового покриття на попередньо азотований дифузійний шар.

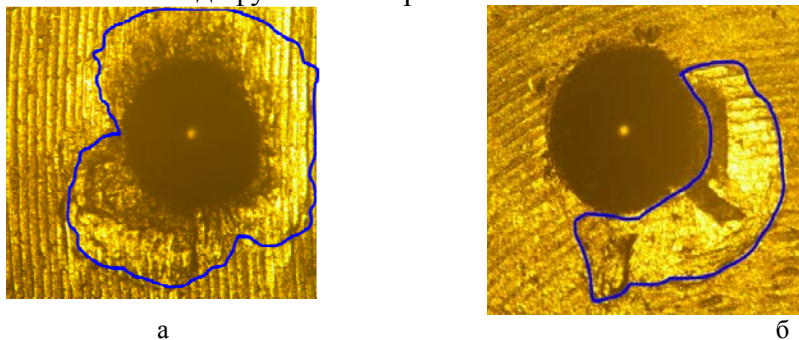


Рис. 2. Фото слідів уколів алмазним конусом поверхні титанового сплаву BT9 з покриттями: а – PVD TiN, б – азотований підшар + PVD TiN, ділянка сколювання біля сліду круглої форми від уколу індентора, виділена синьою лінією

Джерело: розроблено авторами

Таку саму тенденція спостерігали і для покриттів на основі нітриду цирконію (рис. 3). Площа відколу для комбінованого покриття є суттєво меншою ніж для йонно-плазмового покриття без азотованого дифузійного підшару.

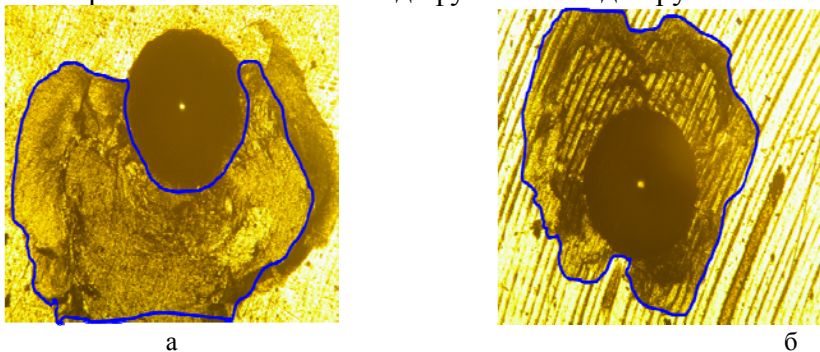


Рисунок 3 – Фото слідів уколів алмазним конусом поверхні титанового сплаву BT9 з покриттями: а – PVD ZrN, б – азотований підшар + PVD ZrN, ділянка сколювання біля сліду круглої форми від уколу індентора, виділена синьою лінією.

Джерело: розроблено авторами

За наявності обох йонно-плазмових покриттів на титановому сплаві його абразивна зносостійкість суттєво збільшилась (табл. 2). А азотований підшар в обох випадках додатково підвищив її.

Таблиця 2 – Зносостійкість покриттів на титановому сплаві BT9

Номер покриття	Покриття на сплаві BT9	Втрата маси зразків за зношування в умовах незакріпленого абразиву, 10^{-3} g
1	PVD TiN	1,2
2	азотований підшар + PVD TiN	1
3	PVD ZrN	1,3
4	азотований підшар + PVD ZrN	1,1
	BT9	100

Джерело: розроблено авторами

Так дуплексні покриття (№2 та № 4) мають більшу на ~20% зносостійкість ніж звиклі PVD покриття без дифузійно твердо зміцненого азотом підшару (№1 та №3). Загалом, дуплексні покриття на основі нітридів титану та цирконію підвищують зносостійкість титанового сплаву на два порядки.

Висновки. Структура дуплексного покриття на поверхні титанового сплаву VT9 складається із дифузійно насиченого азотованого підшару та нанесених зверху на нього іонно-плазмових шарів PVD TiN або PVD ZrN. Мікротвердість PVD покриттів, напилених на попередньо азотовані титанові зразки, перевищила властиву PVD покриттям, нанесеним на зразки без азотованого підшару та зростала на 50...150 HV_{0,1}. Встановлено, що азотований підшар суттєво зменшує площу відколів в обох дуплексних покриттях як типу (азотований підшар + PVD TiN), так і (азотований підшар + PVD ZrN). Дуплексні покриття на основі нітридів титану та цирконію підвищують зносостійкість титанового сплаву на два порядки

Робота виконана за фінансової підтримки Національного фонду досліджень України в межах проекту 2025.06/0028 «Розроблення технології поверхневого зміцнення деталей з титанових сплавів двигунів авіаційної техніки регламентованим дифузійним насиченням елементами втілення»

Список літератури

1. Budinski, K.G. (1991) Tribological properties of titanium alloys. *Wear*, 2 (151), 203-217.
2. Bansal, D.G., Eryilmaz, O.L., & Blau, P.J. (2011) Surface engineering to improve the durability and lubricity of Ti-6Al-4V alloy. *Wear*, 271, 2006-2015. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.11.021>
3. Bell, T., Dong, H., & Sun, Y. (1998) Realizing the potential of duplex surface engineering. *Tribology International*, 1-3 (31), 127-137. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(98\)00015-2](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(98)00015-2)
4. Bansal, D.G., Kirkham, M., & Blau, P.J. (2013) Effects of combined diffusion treatments and cold working on the sliding friction and wear behavior of Ti-6Al-4V. *Wear*, 302, 837-844. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.01.034>
5. Marin, E., Offoiach, R., Regis, M., Fusi, S., Lanzutti, A., & Fedrizzi, L. (2016) Diffusive thermal treatments combined with PVD coatings for tribological protection of titanium alloys. *Materials and Design*, 89, 314-322. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.011>
6. Pohrelyuk, I.M., Fedirko, V.M. & Dovhuniuk, V.M. (2000) Influence of nitriding and oxidation on the wear of titanium alloys. *Materials Science*, 3 (36), 466-471. [in Ukrainian] <http://dx.doi.org/10.1007/BF02769614>
7. Łepicka, M. & Grądzka-Dahlke, M. (2016) Surface modification of Ti6Al4V titanium alloy for biomedical applications and its effect on tribological performance - a review. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 46, 86-103. <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0153-8>
8. Baptista A., Silva F. J. G., Porteiro J., Míguez J. & Pinto G. Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands, *Coating*, 2018, 8(11), 402 <https://doi.org/10.3390/coatings811040>
9. Pohrelyuk I. M., Student M. M., Zadorozhna Kh. R., Lavrys S., Kravchyshyn T. M., Kovalchuk I.V. Tribological characteristics of titanium after combined treatment, *Materials Science*, 2024, 59(6), 1-8. DOI:10.1007/s11003-024-00836-0
10. Tkachuk O. V., Hvozdet'skyi V. M., Student M. M., Zadorozhna Kh. R., Kovalchuk I. V., Pohrelyuk I. M. Structural features and wear resistance of the TiAlN coating on the Ti-6Al-4V alloy formed by combining electric arc spraying and gas nitriding methods, *Materials Science*, 2025, 60(4), 453-461. DOI:10.1007/s11003-025-00905-y

References

1. Budinski, K.G. (1991) Tribological properties of titanium alloys. *Wear*, 2 (151), 203-217.
2. Bansal, D.G., Eryilmaz, O.L., & Blau, P.J. (2011) Surface engineering to improve the durability and lubricity of Ti-6Al-4V alloy. *Wear*, 271, 2006-2015. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.11.021>
3. Bell, T., Dong, H., & Sun, Y. (1998) Realizing the potential of duplex surface engineering. *Tribology International*, 1-3 (31), 127-137. [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(98\)00015-2](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(98)00015-2)
4. Bansal, D.G., Kirkham, M., & Blau, P.J. (2013) Effects of combined diffusion treatments and cold working on the sliding friction and wear behavior of Ti-6Al-4V. *Wear*, 302, 837-844. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.01.034>
5. Marin, E., Offoiach, R., Regis, M., Fusi, S., Lanzutti, A., & Fedrizzi, L. (2016) Diffusive thermal treatments combined with PVD coatings for tribological protection of titanium alloys. *Materials and Design*, 89, 314-322. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.011>

6. Pohrelyuk, I.M., Fedirko, V.M. & Dovhnyuk, V.M. (2000) Influence of nitriding and oxidation on the wear of titanium alloys. *Materials Science*, 3 (36), 466-471. [in Ukrainian] <http://dx.doi.org/10.1007/BF02769614>
7. Łępicka, M. & Grądzka-Dahlke, M. (2016) Surface modification of Ti6Al4V titanium alloy for biomedical applications and its effect on tribological performance - a review. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 46, 86-103. <https://doi.org/10.1007/s11003-018-0153-8>
8. Baptista A., Silva F. J. G., Porteiro J., Míguez J. & Pinto G. Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement and market trend demands, *Coating*, 2018, 8(11), 402 <https://doi.org/10.3390/coatings811040>
9. Pohrelyuk I. M., Student M. M., Zadorozhna Kh. R., Lavrys S., Kravchyshyn T. M., Kovalchuk I.V. Tribological characteristics of titanium after combined treatment, *Materials Science*, 2024, 59(6), 1-8. DOI:10.1007/s11003-024-00836-0
10. Tkachuk O. V., Hvozdetzkyi V. M., Student M. M., Zadorozhna Kh. R., Kovalchuk I. V., Pohrelyuk I. M. Structural features and wear resistance of the TiAlN coating on the Ti-6Al-4V alloy formed by combining electric arc spraying and gas nitriding methods, *Materials Science*, 2025, 60(4), 453-461. DOI:10.1007/s11003-025-00905-y

Mykhailo Student, Prof., Dr. Tech. Sci., **Alexander Luk'yanenko**, Senior Researcher, PhD tech. sci., **Khrystina Zadorozhna**, Senior Research Associate, PhD tech. sci., **Volodymyr Hvozdetzkyi**, Senior Researcher, Dr. Tech. Sci., **Oleksandra Student**, Prof., Dr. Tech. Sci.

Karpenko Physico-Mechanical Institute of NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine

Sergiy Markovych, Assoc. Prof., PhD tech. sci.

Central Ukrainian National Technical University, Kropivnitskiy, Ukraine

Structure and Wear resistance of Duplex Nitride Coatings on VT9 Titanium Alloy

The combination of high specific strength and low weight of titanium alloys (titanium weighs almost half as much as steel) makes them indispensable in the aviation, automotive, and chemical industries, as well as in medicine. In recent years, there has been a trend toward using titanium not only in high-performance automobiles but also in the mass production of components for electric and hybrid vehicles. Ukraine has some of the world's largest titanium ore deposits (specifically, the Irshanske and Samotkanske deposits). Therefore, titanium production is of paramount importance for Ukraine.

Titanium alloys VT6 (Ti-6Al-4V) and VT9 (Ti-6Al-3Mo-2Cr) are among the most popular titanium alloys worldwide. While possessing high strength, they nevertheless have one significant drawback: low wear resistance (susceptibility to scratching and abrasive wear due to friction). Known surface hardening methods, such as nitriding and oxidation, form a thin phase film of titanium nitride or oxide, 2...3 microns thick, on the surface of the titanium alloy. This film transitions into a 20...30 micron thick layer hardened by interstitial elements (nitrogen or oxygen). However, this thin hardened layer also cannot significantly increase the wear resistance of the titanium alloy, especially under high specific loads. To improve the wear resistance of titanium alloys, physical vapor deposition (PVD) of a 2...20 μm-thick titanium nitride layer onto the surface is widely used. Even in this case, such thin coatings cannot provide significant wear resistance to structural components made of titanium alloys operating under increased specific loads. In recent years, there has been a trend toward increasing the wear resistance of titanium alloys through the use of thicker wear-resistant coatings formed by various methods (duplex coatings), which can be used at higher specific loads.

Nitriding of the VT9 titanium alloy was carried out in a reaction chamber with nitrogen at a partial gas pressure of 10^5 Pa and a temperature of 850 °C for 4 hours. Physical vapor deposition (VPD) of titanium nitride and zirconium nitride with a thickness of 30 μm on the surface of the VT9 alloy was carried out using a Bulat-3 installation at an operating pressure of 6.65×10^{-3} Pa and a voltage of 800...1000 V. The specimen surfaces were pre-cleaned by discharge at a voltage of 1000...1500 V for 3 min.

To determine the tendency of the coatings to chip, their surfaces were indented using a diamond indenter with a conical surface, using a Rockwell tester, under a load of 100 kg.

Conclusions. The duplex structure of the resulting coating consists of a diffusion-nitrided layer and a physical vapor deposition (PVD). The nitrided and PVD layers had approximately the same thickness (30 μm) and the total thickness of the two-layer coating was 60...70 μm. The microhardness of zirconium nitride-based PVD coatings was significantly lower than that of titanium nitride-based coatings. For example, the maximum hardness of a ZrN PVD coating was 2465 HV_{0.1}, while for TiN it was 2707 HV_{0.1}.

The microhardness of PVD coatings deposited onto pre-nitrided titanium specimens were significantly higher than that of specimens without a nitrided underlayer. Thus, the maximum microhardness of PVD coatings increases by 50...150 HV_{0.1}.

titanium alloy, diffusion nitriding, ion plasma coating, structure, microhardness

Одержано (Received) 16.02.2026

Прорецензовано (Reviewed) 20.02.2026

Прийнято до друку (Approved) 24.02.2026