



УДК 621.793

**В.А. Кукареко, М.А. Белоцерковский,  
А.В. Сосновский, А.Н. Григорчик**  
Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси  
г. Минск, Республика Беларусь  
E-mail: GrigorchikAN@gmail.com  
Дата поступления 19.05.2023

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Ti-TiN, ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИЕЙ

### Аннотация

Исследовано структурно-фазовое состояние и дюрометрические свойства газотермических покрытий системы Ti-TiN, полученных методом высокоскоростной металлизации по различным режимам. В качестве материалов для высокоскоростной металлизации использовались проволочные материалы из титановых сплавов BT1-0 и OT4. Показано, что фазовый состав напыленного покрытия из титанового сплава OT4 включает в себя кубический нитрид титана  $TiN_x$ , Ti и небольшое количество оксида  $TiO_2$ . На основании значений параметров кристаллической решетки,  $a = 0,4209 - 0,4218$  нм кубической нитридной фазы  $TiN_x$  установлено, что  $x \approx 0,50$  до  $0,70$ . Покрытия из сплава, BT1-0 помимо вышеуказанных соединений, содержат гексагональную фазу  $TiN_{0,3}$ , которая представляет собой твердый раствор азота в ГПУ решетке титана. Установлено, что давление пропана, используемого при напылении покрытий, оказывает существенное влияние на их пористость, содержание нитрида титана и дюрометрические свойства покрытий. Покрытия, полученные при давлении пропана  $0,60$  МПа, имеют относительно пониженную пористость  $\approx 18-23$  об. % и более высокую твердость ( $650-670$  HV 10) по сравнению с покрытиями, напыленными при давлениях пропана  $0,17-0,40$  МПа (пористость –  $25-35$  об. % и твердость  $480-610$  HV 10). Максимальные значения микротвердости ( $1400-1700$  HV 0,025) композиционных покрытий из титановых сплавов регистрируются после напыления при давлении пропана  $0,30$  МПа, которое обеспечивает уменьшение среднего размера распыляемых частиц титана (до  $\approx 15-20$  мкм), что способствует увеличению поглощения ими атомов азота.

**Ключевые слова:** композиционные покрытия, высокоскоростная металлизация, фазовый состав, пористость, нитрид титана, микротвердость.

### Введение

Традиционно синтез нитрида титана осуществляется методом осаждения пленок на подложку (газофазное и ионно-плазменное осаждение, вакуумно-дуговое и активированное реакционное испарение) или формированием порошка с последующим спеканием [1]. В работе [2] было показано, что метод высокоскоростной металлизации позволяет формировать газотермические покрытия из титановых сплавов, содержащих повышенное количество высокопрочного и твердого нитрида титана. Известно, что титан при горении в воздухе при темпе-

ратурах свыше  $900^\circ\text{C}$  интенсивно взаимодействует с азотом с образованием нитридов [3 - 5]. Особенно интенсивно реакция взаимодействия азота с титаном протекает при его расплавлении. Образовавшийся нитрид титана на поверхности жидкого титана препятствует диффузии кислорода из окружающей среды, однако, при медленном охлаждении нитрид титана трансформируется в оксид, который является более стабильным [3]. Можно полагать, что ускоренный нагрев и плавление титановой проволоки в процессе высокоскоростной металлизации, а также ускоренный перенос жидких капель и их быстрое охлаждение на обрабатываемой поверхности позволяет

фиксировать повышенное количество метастабильной нитридной фазы TiN в покрытиях. В тоже время, формирование покрытий, включающих большое количество нитрида титана методом высокоскоростной металлизации может позволить существенно удешевить и упростить получение износостойких слоев, используемых на поверхностях трибосопряжений и режущего инструмента, в качестве декоративных покрытий, защитных слоев в медицине и химической промышленности, а также в качестве электропроводящих слоев в микроэлектронике [1, 6 - 7]. Таким образом, разработка новых производительных способов формирования покрытий на базе нитрида титана является актуальной задачей и целью данной работы являлось исследование структуры, фазового состава и дюрометрических свойств композиционных газотермических покрытий системы Ti-TiN, полученных методом высокоскоростной металлизации.

### Основная часть

Получение образцов и методики их исследований. В качестве объектов исследований были выбраны газотермические покрытия из титановых сплавов BT1-0 и OT4. Химический состав напыленных покрытий представлен в таблице 1. Напыление выполнялось методом высокоскоростной металлизации с использованием установки АДМ-10 [8]. При напылении образцов из титанового сплава BT1-0 давление пропана составляло 0,30 МПа, а случае напыления покрытий из титанового сплава

OT4 давление варьировалось в диапазоне от 0,17 до 0,60 МПа. Давление воздуха при напылении составляло 0,37 МПа, а дистанция напыления находилась в диапазоне от 125 до 150 мм. Покрытие напылялось на пластину (40×40×5 мм), изготовленную из стали 35. Толщина покрытий составляла ≈ 1,0 мм. Для исследований структуры, фазового состава, а также измерений твердости и микротвердости из пластин с напыленными слоями вырезались образцы с размерами 8×5×5 мм.

Металлографические исследования композиционных газотермических покрытий из титановых сплавов проводились на оптическом микроскопе АЛЬТАМИ МЕТ 1МТ. Исследование фазового состава покрытий, выполнялось на дифрактометре POWDIX 600 в монохроматизированном кобальтовом (CoK<sub>α</sub>) излучении при напряжении 30 кВ и анодном токе 10 мА. Расшифровка рентгенограмм осуществлялось при помощи программного обеспечения Crystallographica Search-Match с картотеккой PDF-2. Измерения твердости и микротвердости по Виккерсу проводились на твердомере DuraScan20 при нагрузке на индентор 10 кг и 50 г, соответственно.

Результаты исследований и их обсуждение. В результате газотермического напыления титановых проволок из сплавов BT1-0 и OT4 методом высокоскоростной металлизации формируются слоистые покрытия, характеризующиеся повышенной пористостью (таблица 2).

Таблица 1

Химический состав напыленных газотермических покрытий из титановых сплавов

Материал напыляемой проволоки	Массовая доля элемента, масс. %								
	Al	P	S	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
OT4	1,971	0,048	0,018	Ост.	0,011	0,243	0,266	0,021	0,010
BT1-0	0,291	0,040	0,018	Ост.	0,152	-	-	0,021	0,014

Таблица 2

Пористость напыленных газотермических покрытий из титановых сплавов BT1-0 и OT4, полученных методом высокоскоростной металлизации

Материал и давление пропана (P) при напылении	Пористость, об. %
OT4, P = 0,17 МПа	30-35
OT4, P = 0,30 МПа	28-33
OT4, P = 0,30 МПа, подогрев подложки до 400 <sup>0</sup> С	23-28
BT1-0, P = 0,30 МПа	23-28
OT4, P = 0,40 МПа	25-30
OT4, P = 0,60 МПа	18-23

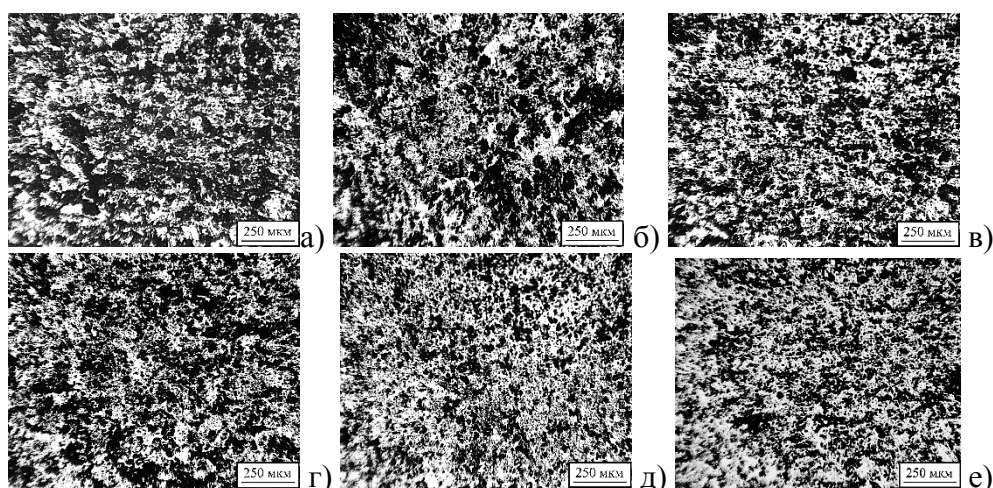


Рисунок 1. Микроструктуры газотермических покрытий из титановых сплавов ОТ4 (а, б, в, г, д) и ВТ1-0 (е), полученных методом высокоскоростной металлизации при различных давлениях пропана: а – давление пропана 0,17 МПа; б – давление пропана 0,30 МПа; в – давление пропана 0,30 МПа + подогрев подложки до 400<sup>0</sup>С; г - давление пропана 0,40 МПа; д - давление пропана 0,60 МПа; е - давление пропана 0,30 МПа

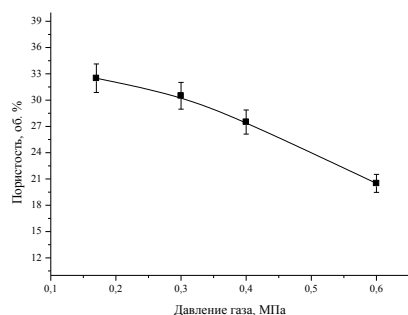


Рисунок 2. Зависимость пористости газотермических покрытий из титанового сплава ОТ4 от давления горючего газа (пропана), используемого при металлизации

Из представленных на рисунках 1, 2 и в таблице 2 данных можно видеть, что с увеличением давления пропана при напылении покрытий из титановых сплавов их пористость снижается. В частности, покрытие, полученное при давлении пропана 0,17 МПа, характеризуется наличием относительно крупных пор по сравнению с покрытиями, полученными при давлениях воздуха 0,40 и 0,60 МПа (рисунок 1). Наличие крупных пор в покрытии из сплава ОТ4, сформированном при пониженном давлении воздуха, связано с меньшей скоростью полета расплавленных частиц Ti и их большими размерами по сравнению с формируемыми при высоком давлении пропано-воздушной смеси мелкими частицами. Также известно, что уменьшению пористости материалов из цветных сплавов при литье способствует подогрев формы, используемой для формирования отливки [9]. В

связи с этим, проводилось напыление титанового сплава ОТ4 на предварительно разогретую до 400<sup>0</sup>С стальную подложку. В результате напыления титана при давлении пропана 0,30 МПа на подогретую стальную подложку формировалось покрытие с пониженной пористостью, составляющей 23-28 об. % по сравнению с покрытием напыленным при том же давлении на холодную стальную подложку (таблица 2). Однако, необходимо отметить, что покрытие, полученное при давлении пропана 0,60 МПа на холодной подложке (20<sup>0</sup>С) имеет более низкую пористость по сравнению с покрытием на разогретой подложке (таблица 2). Покрытие из титанового сплава ВТ1-0, полученное при давлении пропана 0,30 МПа имеет пористость сопоставимую с пористостью покрытий из титанового сплава ОТ4, сформированном при 0,30 МПа (таблица 2). Можно видеть, что химический состав распыляемых титановых сплавов не оказывает влияния на пористость напыляемых покрытий. Таким образом, можно сделать вывод, что давление горючего газа при металлизации оказывает существенное влияние на пористость напыляемых покрытий из титановых сплавов (рисунок 2).

Фазовый состав напыленных композиционных покрытий из титановых сплавов представлен на рентгеновских дифрактограммах на рисунке 3. Можно видеть, что фазовый состав газотермических покрытий из титанового сплава ОТ4, полученных при

различных давлениях пропана, включает в себя нитрид титана  $TiN_x$  с кубической кристаллической решеткой, Ti и небольшое количество оксида  $TiO_2$  (рисунок 3). В тоже время, фазовый состав покрытия из сплава VT1-0 дополнительно содержит фазу  $TiN_{0,3}$ , которая представляет собой твердый раствор азота в ГПУ решетке титана. Образование фазы  $TiN_{0,3}$  в покрытиях из сплава VT1-0 может быть связано с пониженным содержанием в сплаве легирующих элементов и, в частности, алюминия, который активно взаимодействует с азотом и кислородом. Необходимо отметить, что параметр кристаллической решетки кубического  $TiN_x$  составляет,  $a = 0,4209 - 0,4218$  нм. Регистрируемые значения параметра кристаллической решетки кубического  $TiN_x$  отвечают значениям  $x \approx 0,50$  до  $0,70$  [10, 11].

Формирование нитрида титана в процессе напыления происходит за счет взаимодействия капель расплавленного в электрической дуге титанового сплава с ионизированными атомами азота, содержащимися в продуктах сгорания пропано-воздушной смеси после прохождения ими области электродугового разряда. В результате указанного взаимодействия, вследствие низкой энергии образования нитрида титана, ионизированные атомы азота интенсивно образуют соединение  $TiN_x$  (стандартная энтальпия  $\Delta H$  образования  $TiN$  при 298 К: составляет:  $-323$  кДж/моль [11]), формирующееся на поверхности расплавленных капель и входящее в состав покрытий. Далее, в процессе высокоскоростного напыления, жидкие капли титана, покрытые слоем  $TiN_x$ , бомбардируют подложку и расплющиваются, приобретая пластинчатую форму. При этом нитридные поверхностные слои растрескиваются, что приводит к микросвариванию смежных титановых частиц и формированию прочного покрытия  $Ti-TiN_x$ . Ускоренный перенос ( $\approx 10^{-4}$  с) расплавленных частиц в процессе металлизации, а также их быстрое охлаждение на холодной стальной подложке предотвращает переход образовавшегося нитрида титана в более стабильный оксид титана. Толщина формирующейся нитридной пленки на поверхности частиц титана

будет зависеть от продолжительности контакта частиц с ионизированными атомами и от реакционноспособной площади поверхности титановых частиц, которая увеличивается с уменьшением их размера. При этом, в случае пониженного давления пропано-воздушной смеси (0,17 МПа), снижается скорость истечения продуктов сгорания из сопла Лавала металлизатора [8], что приводит к увеличению среднего размера распыляемых частиц титана до 25-30 мкм и уменьшению количества поглощенных ими атомов азота из-за уменьшения площади поверхности частиц. В результате регистрируется относительно пониженное содержание  $TiN_x$  в покрытии ( $\approx 45$  об. %). С увеличением давления пропано-воздушной смеси до 0,30 МПа растет скорость истечения продуктов сгорания, а также уменьшается средний размер распыляемых частиц титана (до 15-20 мкм), что способствует увеличению поглощения ими атомов азота. При этом растет доля синтезирующегося  $TiN_x$  (до  $\approx 60$  об. %). Дальнейшее повышение давления пропано-воздушной смеси до 0,40 и 0,60 МПа при напылении приводит к закономерному снижению количества нитрида титана в покрытиях (таблица 3). При таких режимах напыления частицы Ti незначительно изменяются в размере ( $\approx 12-15$  мкм), но увеличение скорости полета расплавленных капель титана в атмосфере ионизированных газов и, соответственно, уменьшение времени их взаимодействия с ионизированными атомами азота воздуха приводит к некоторому снижению содержания  $TiN_x$  в покрытиях (таблица 3).

Таким образом, можно сделать вывод, что для формирования покрытий из титановых сплавов, содержащих повышенное количество нитрида титана необходимо использовать при напылении проволочные материалы из титановых сплавов, содержащих пониженное количество легирующих элементов, активно взаимодействующих с азотом, а также проводить процесс высокоскоростной металлизации при давлении пропана 0,30 МПа (таблица 3).

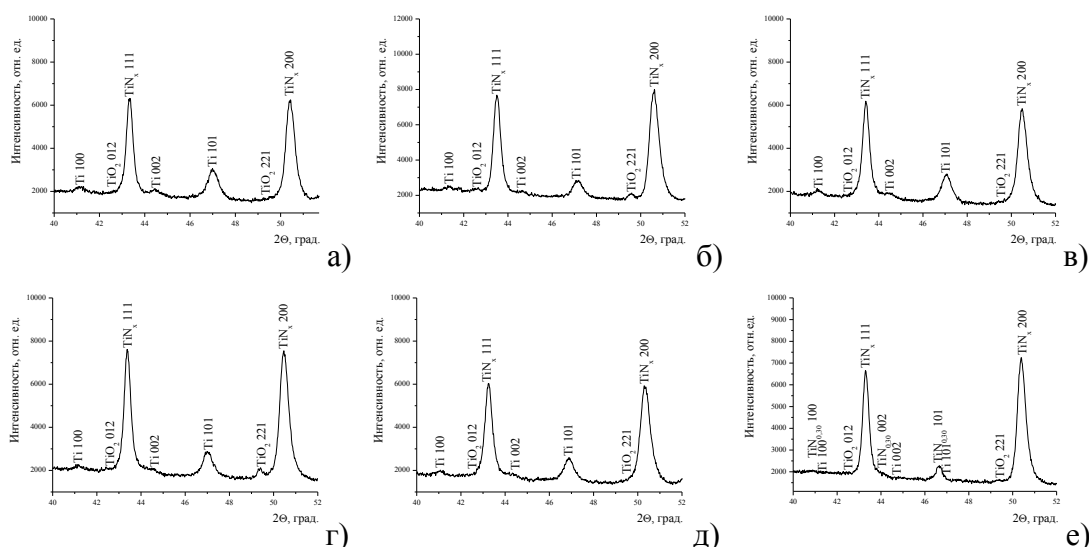


Рисунок 3. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм ( $\text{CoK}_\alpha$ ) газотермических покрытий из титановых сплавов ОТ4 (а, б, в, г, д) и VT1-0 (е), полученных методом высокоскоростной металлизации при различных давлениях пропана: а – давление пропана 0,17 МПа; б – давление пропана 0,30 МПа; в – давление пропана 0,30 МПа + подогрев подложки до  $400^\circ\text{C}$ ; г - давление пропана 0,40 МПа; д - давление пропана 0,60 МПа;

Таблица 3.

Содержание нитрида титана в напыленных композиционных газотермических покрытиях из сплавов VT1-0 и ОТ4

Материал и давление пропана (P) при напылении	Отношение интенсивностей дифракционных линий $\text{TiN}_x$ 200/ $\text{Ti}$ 101	Объемное содержание $\text{TiN}_x$ , об. %
ОТ4, P = 0,17 МПа	2,04	45
ОТ4, P = 0,30 МПа	2,81	60
ОТ4, P = 0,30 МПа, подогрев подложки до $400^\circ\text{C}$	2,08	50
VT1-0, P = 0,30 МПа	3,19	70
ОТ4, P = 0,40 МПа	2,62	55
ОТ4, P = 0,60 МПа	2,29	50

Таблица 4.

Твердость и микротвердость напыленных композиционных газотермических покрытиях из сплавов VT1-0 и ОТ4

Материал и давление пропана (P) при напылении	Твердость, HV 10	Микротвердость, HV 0,05
ОТ4, P = 0,17 МПа	480-520	1200-1400
ОТ4, P = 0,30 МПа	600-620	1400-1600
ОТ4, P = 0,30 МПа, подогрев подложки до $400^\circ\text{C}$	620-640	1200-1400
VT1-0, P = 0,30 МПа	620-640	1500-1700
ОТ4, P = 0,40 МПа	580-610	1300-1450
ОТ4, P = 0,60 МПа	650-670	1200-1400

Результаты измерений твердости и микротвердости газотермических покрытий из титановых сплавов VT1-0 и ОТ4 представлены в таблице 4. Можно видеть, что покрытие из титанового сплава ОТ4, напыленное при давлении пропана 0,60 МПа и имеющее наименьшую пористость (таблица 2, рисунок 1), характеризуется повышенными значениями твердости (таблица 4). Вместе с тем, микротвердость покрытия существенно ниже, чем у покрытий

из титанового сплава ОТ4, напыленных при давлениях пропана 0,30 и 0,40 МПа, а также ниже чем у покрытия из титанового сплава VT1-0 (таблица 4). Это связано с формированием в покрытиях, получаемых при высоких давлениях пропана, пониженного количества нитрида титана (таблица 3).

На основании полученных данных твердости и микротвердости композиционных покрытий из титановых сплавов можно сделать вывод, что наибольшее влияние на

макротвердость оказывает пористость покрытий (таблица 2, 4). В частности, с уменьшением пористости твердость покрытий возрастает несмотря на снижение микротвердости. Вместе с тем, микротвердость покрытий существенно зависит от содержания в них нитрида титана, количество которого увеличивается при повышении давления пропана при напылении с 0,17 до 0,30 МПа и снижается при его дальнейшем повышении до 0,40-0,60 МПа (таблица 4).

### Заключение

Исследовано структурно-фазовое состояние и дюротметрические свойства композиционных газотермических покрытий на базе титановых сплавов ВТ1-0 и ОТ4, полученных методом высокоскоростной металлизации по различным режимам. Установлено, что фазовый состав газотермических покрытий из титанового сплава ОТ4 включает в себя нитрид титана  $TiN_x$  с кубической кристаллической решеткой, Ti и небольшое количество оксида  $TiO_2$ . Исходя из значений параметров кристаллической решетки кубического нитрида титана, составляющих  $a = 0,4209 - 0,4218$  нм, установлено, что величина  $x$  находится в пределах от 0,50 до 0,70. Фазовый состав покрытия из сплава ВТ1-0 помимо вышеуказанных соединений содержит гексагональную фазу  $TiN_{0,3}$ , которая представляет собой твердый раствор азота в ГПУ решетке титана. Образование фазы  $TiN_{0,3}$  в покрытиях из сплава ВТ1-0 может быть связано с пониженным содержанием в сплаве легирующих элементов и, в частности, алюминия, который активно взаимодействует азотом и кислородом.

Показано, что давление пропана, используемого при напылении, оказывает существенное влияние на пористость и содержание нитрида титана в сформированных покрытиях. Покрытия, полученные при давлении пропана 0,60 МПа, имеют относительно пониженную пористость  $\approx 18-23$  об. % и более высокую твердость (650-670 HV 10) по сравнению с покрытиями, напыленными при давлениях пропана 0,17-0,40 МПа (пористость – 25-35 об. % и твердость 480-610 HV 10). Напыление покрытий из титановых сплавов при повышенных

давлениях горючего газа приводит к уменьшению размеров распыляемых частиц и времени полета расплавленных капель титана в атмосфере ионизированных газов и, соответственно, к уменьшению времени их взаимодействия с ионизированными атомами азота воздуха, что в свою очередь, сопровождается некоторым снижением содержания  $TiN_x$  в покрытиях. Кроме этого, напыление композиционных покрытий из титановых сплавов при пониженном давлении пропана 0,17 МПа, также приводит к формированию покрытий с пониженным количеством нитрида титана, что обусловлено большим размером распыляемых капель ( $\approx 25-30$  мкм) и уменьшением площади поверхности частиц, вступающих в реакцию с азотом воздуха. Снижение количества нитрида титана в напыленных покрытиях приводит к снижению их микротвердости до 1200-1400 HV 0,025. При этом, максимальные значения микротвердости (1400-1700 HV 0,025) композиционных покрытий из титановых сплавов регистрируются после напыления при давлении пропана 0,30 МПа, которое обеспечивает уменьшение среднего размера распыляемых частиц титана (до  $\approx 15-20$  мкм), что способствует увеличению поглощения ими атомов азота.

### Библиографический список

1. Марьева Е.А. Электрохимическое модифицирование титана в водноорганических электролитах / Монография. Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2016. 151 с.
2. Structure and Tribological Properties of a Ti-TiN Coating Obtained by Hypersonic Metallization / V.A. Kukareko, M.A. Belotserkovskii, A.N. Grigorchik, A.V. Sosnovskii // Journal of Friction and Wear, 2022, Vol. 43, No. 5, pp. 300–304.
3. Строкова Ю.И., Громов А.А., Пономарев М.Ю., Верецагин В.И. О нитридообразовании при горении порошковых смесей Ti-TiO<sub>2</sub> и Ti-Al в воздухе в режиме СВС // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44. №5. С. 131 – 135.
4. Ильин А.П., Роот Л.О. Высокотемпературное химическое связывание

- азота воздуха // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321. №3. С. 6 – 11.
5. Копыт Н.Х., Садлий Т.П., Калинин В.В. и др. Влияние растворенных газов на энергетические характеристики титана // Энерготехнологии и ресурсосбережение. 2010. №1. С. 30 – 34.
  6. Окислительное конструирование компактных керамик на основе нитридов V, Nb, Ta и Ti. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Москва 2018.
  7. Мордвинцев В.М., Наумов В.В., Симакин С.Г. Влияние давления кислорода на процесс окисления поверхности нитрида титана в плазме // МИКРОЭЛЕКТРОНИКА. 2019. Т. 48. №6. С. 460–466.
  8. Белоцерковский М.А. Технологии активированного газопламенного напыления антифрикционных покрытий /

Монография. Минск: УП «Техно-принт». 2004. 200 с.

9. Галдин Н.М., Чернега Д.Ф., Иванчук Д.Ф. и др. Цветное литье: справочник / Н.М. Галдин, Д.Ф. Чернега, Д.Ф. Иванчук и др.; под общ. ред. Н.М. Галдина. – М.: Машиностроение. 1989. 528 с.
10. Громов А.А., Закономерности процессов получения нитридов и оксинитридов элементов III и IV групп: учебное пособие / А.А. Громов; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 199 с.
11. Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов. – «Наук. думка», 1978. – 320 с.

Работа выполнена в рамках гранта докторантам НАН Беларуси (№ 2023-26-044 от «3» апреля 2023 г.)

---

### *Information about the paper in English*

**V.A. Kukareko, M.A. Belotserkovskiy,  
A.V. Sosnovskiy, A.N. Grigorchik**  
The Joint Institute of Mechanical Engineering of the  
National Academy of Sciences of Belarus  
Minsk, Republic of Belarus  
E-mail: GrigorchikAN@gmail.com  
Receipt date: May 19, 2022

### STRUCTURAL AND PHASE STATE OF COMPOSITE THERMAL SPRAY TI-TIN COATINGS PRODUCED BY HIGH-SPEED METAL COATING PROCESS

#### **Abstract**

This paper examines the structural and phase state and the durometric properties of thermal spray Ti-TiN coatings produced in different modes of high-speed metal coating process. Wire of titanium alloys VT1-0 and OT4 was used as the coating material. The paper shows that the phase composition of the OT4 coating contains a cubic titanium nitride TiN<sub>x</sub>, Ti and a small amount of TiO<sub>2</sub>. On the basis of the cubic lattice parameters:  $a = 0,4209 - 0,4218$  nm of cubic nitride phase TiN<sub>x</sub>, it was established that  $x \approx 0.50$  to 0.70. VT1-0 coatings, apart from the above compounds, contain a hexagonal phase TiN<sub>0.3</sub>, which is a solid solution of nitrogen in the HCP lattice of titanium. It was found that the pressure of propane, which is used for spraying, has a considerable effect on the porosity of coatings, the concentration of titanium nitride and their durometric properties. Coatings produced at the propane pressure of 0.60 MPa have a relatively low porosity ( $\approx 18-23$  vol %) and a higher hardness (650-670 HV 10) compared with the coatings installed at the propane pressure of 0.17-0.40 MPa (porosity – 25-35 vol % and hardness 480-610 HV 10). Maximum microhardness values (1,400-1,700 HV 0.025) of composite titanium alloy coatings are registered when the spraying is done at 0.30 MPa of propane pressure. Because of this, the average size of the sprayed titanium particles is reduced to  $\approx 15-20$   $\mu\text{m}$ , which raises their absorption of nitrogen atoms.

**Keywords:** Composite coatings, high-speed spraying, phase composition, porosity, titanium nitride, microhardness.

---