

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА БАЗЕ Ti-TiN

**В.А. КУКАРЕКО, М.А. БЕЛОЦЕРКОВСКИЙ,
А.Н. ГРИГОРЧИК, А.В. СОСНОВСКИЙ**

*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
г. Минск, Республика Беларусь*

Исследовано структурно-фазовое состояние газотермических покрытий из титанового сплава ВТ1-0 после напыления и отжига по различным температурным режимам. Показано, что в фазовом составе напыленных покрытий регистрируется повышенное содержание нитридов TiN и TiN_{0,30}, а также небольшое количество оксидов TiO₂ и Ti₂O₃. Твердость и микротвердость покрытий составляют 500-600 HV 10 и 1600-1800 HV 0,025, соответственно. В результате отжига покрытий при температурах 600-800°C регистрируется существенное возрастание количества оксида титана TiO₂, что связано с окислением нитридов титана. Отжиг при температуре 900°C сопровождается полным переходом нитридов титана TiN и TiN_{0,30} в оксид TiO₂, а также отслаиванием покрытия от стальной подложки.

Введение. Газотермическое напыление методом высокоскоростной металлизации позволяет эффективно формировать экономичные покрытия из проволочных материалов различных составов [1-3]. В частности, для процесса высокоскоростной металлизации часто используются проволочные материалы из сталей, медных и алюминиевых сплавов, цинка и т.п. Вместе с тем, область применения титановых сплавов в настоящее время увеличивается. Известно, что в процессе высокоскоростной металлизации протекает активное взаимодействие расплавленных капель металлов с ионизированными атомами газов воздуха. В результате такого взаимодействия напыленные покрытия содержат большое количество оксидов распыляемых металлов [2], а также регистрируется незначительное количество их нитридов [4]. Поскольку элементы IV группы периодической системы химических элементов, характеризуются низкой энтальпией (ΔH) образования нитридных фаз, то можно было полагать, что в процессе высокоскоростной металлизации указанных элементов, и, в частности, титана, в покрытии будет синтезироваться повышенное количество нитридов. Таким образом, целью данной работы являлось формирование газотермических покрытий из титанового сплава ВТ1-0 методом высокоскоростной металлизации, исследование их структурно-фазового состояния, а также определение термической стабильности напыленных покрытий при отжиге.

Подготовка образцов и методики исследований. Напыление покрытий осуществлялось методом высокоскоростной металлизации титановой

проволоки из сплава ВТ1-0 с использованием установки АДМ-10 [1]. Напыление осуществлялось на пластину (40×20×5 мм) из стали 35. Отжиг покрытий выполнялся в температурном интервале 500-900°С с выдержкой в течение 1 часа. Исследование фазового состава покрытий, выполнялись на дифрактометре POWDIX 600 в монохроматизированном кобальтовом (CoK_α) излучении при напряжении 30 кВ и анодном токе 10 мА. Измерения твердости и микротвердости по Виккерсу проводились на твердомере DuraScan20 при нагрузке на индентор $P = 10$ кг и 25 г, соответственно.

Результаты исследований и их обсуждение. В результате высокоскоростной металлизации проволочного титанового сплава ВТ1-0 формируется покрытие с повышенной пористостью, составляющей ≈ 30 -40 об. %. В фазовом составе покрытия из сплава ВТ1-0 регистрируются кубический нитрид титана TiN и нитридная фаза $\text{TiN}_{0,30}$, которая фактически представляет собой твердый раствор азота в ГПУ решетке титана. Содержание нитридов титана в покрытиях составляет > 50 об. %. Также в фазовом составе покрытия после напыления регистрируется небольшое количество оксидов титана TiO_2 и Ti_2O_3 . Микротвердость напыленного покрытия из титанового сплава составляет 1600-1800 HV 0,025, а твердость – 500-600 HV 10. Существенные различия между значениями твердости и микротвердости связаны с повышенной пористостью покрытий.

В результате отжига покрытий из титанового сплава ВТ1-0 при температурах 500°С и 600°С в течение 1 часа в его фазовом составе сохраняются нитридные фазы TiN и $\text{TiN}_{0,30}$. При этом, наряду с уменьшением содержания TiN , регистрируется относительное увеличение количества нитрида $\text{TiN}_{0,30}$ и оксидов титана TiO_2 и Ti_2O_3 (рисунок 1, а, б). Значение параметра c кристаллической решетки фазы $\text{TiN}_{0,30}$ уменьшается с 0,4813 до 0,4791 нм (таблица 1), что свидетельствует о замещении атомов азота атомами кислорода, имеющими меньший атомный радиус. В тоже время параметр кристаллической решетки фазы TiN сохраняется на исходном уровне (таблица 1). Повышение температуры отжига до 700°С приводит к существенному возрастанию в фазовом составе покрытий количества нитрида $\text{TiN}_{0,30}$ и оксида TiO_2 , а также уменьшению содержания TiN (рисунок 1, в, г). Кроме того, необходимо отметить, что параметр c кристаллической решетки фазы $\text{TiN}_{0,30}$ продолжает снижаться до значений 0,4781-0,4774 нм. После отжига при температуре 800°С нитридные фазы TiN и $\text{TiN}_{0,30}$ в покрытии практически полностью отсутствуют, а содержание оксида TiO_2 возрастает (рисунок 1, г). В структуре покрытий в результате отжига также происходят существенные изменения. В частности, пористость покрытий снижается до 15-25 об. % (рисунок 2). Снижение пористости покрытий может быть связано с залечиванием пор [5] и образованием большого количества оксида TiO_2 , имеющего пониженную плотность (4,23 г/см³) по сравнению с нитридом титана (5,4 г/см³).

Таблица 1. – Параметры кристаллических решеток нитридных фаз $TiN_{0,3}$ и TiN газотермического покрытия из титанового сплава ВТ1-0

Обработка покрытия	Параметры кристаллической решетки фазы $TiN_{0,3}$, нм		Параметр кристаллической решетки TiN , нм
	<i>a</i>	<i>c</i>	
Исходное состояние	0,2954	0,4813	0,4209
Отжиг при 500°C, 1 час	0,2956	0,4792	0,4211
Отжиг при 600°C, 1 час	0,2954	0,4791	0,4210
Отжиг при 700°C, 1 час	0,2955	0,4781	0,4211
Отжиг при 800°C, 1 час	0,2952	0,4774	0,4209
Отжиг при 900°C, 1 час	-	-	-

Отжиг при температуре 900°C приводит к полному исчезновению нитридов и укрупнению частиц TiO_2 , о чем свидетельствует уменьшение физической ширины дифракционных линий оксида (рисунок 1, д). Кроме этого, в процессе отжига покрытия при температурах 800-900°C происходит его отслоение от стальной подложки, что также может быть связано с увеличением объема покрытия за счет формирования большого количества оксида титана, имеющего относительно низкую плотность.

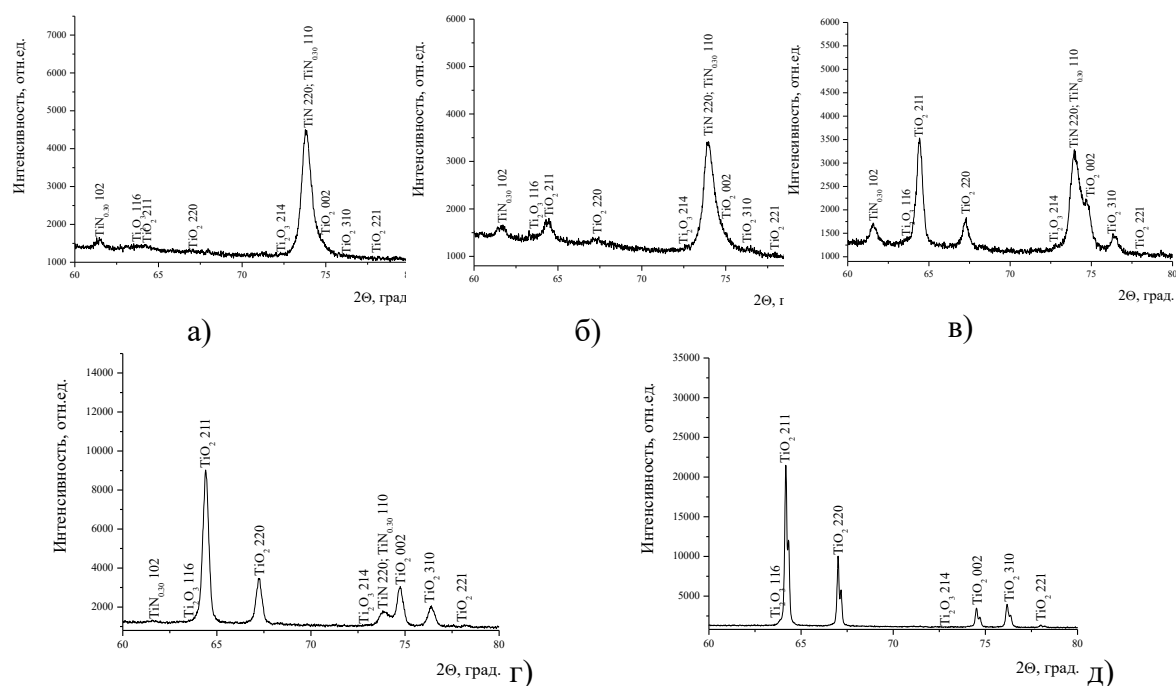


Рисунок 1. – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм (CoK_{α}) от поверхностных слоев газотермического покрытия из титанового сплава ВТ1-0, подвергнутого отжигу при различных температурах в течение 1 часа: а – 500°C; б – 600°C; в – 700°C; г – 800°C; д – 900°C

Таким образом, можно заключить, что отжиг газотермических покрытий из титанового сплава ВТ1-0 при температурах 500°C не приводит к существенным изменениям их структурно-фазового состояния (рисунок 2). Повышение температуры отжига покрытий до 600-800°C сопровождается превращением TiN в $TiN_{0,30}$, а также интенсивным окислением нитридов титана с образованием равновесной фазы TiO_2 (рисунок 2). В результате отжи-

га покрытий из сплава ВТ1-0 при температуре 900°C происходит полное превращение нитридов титана в оксид TiO_2 . На основании этого, можно сделать вывод, что рабочие температуры для газотермического покрытия из титанового сплава ВТ1-0, обеспечивающие стабильность его структурно-фазового состояния, не должны превышать 500°C.

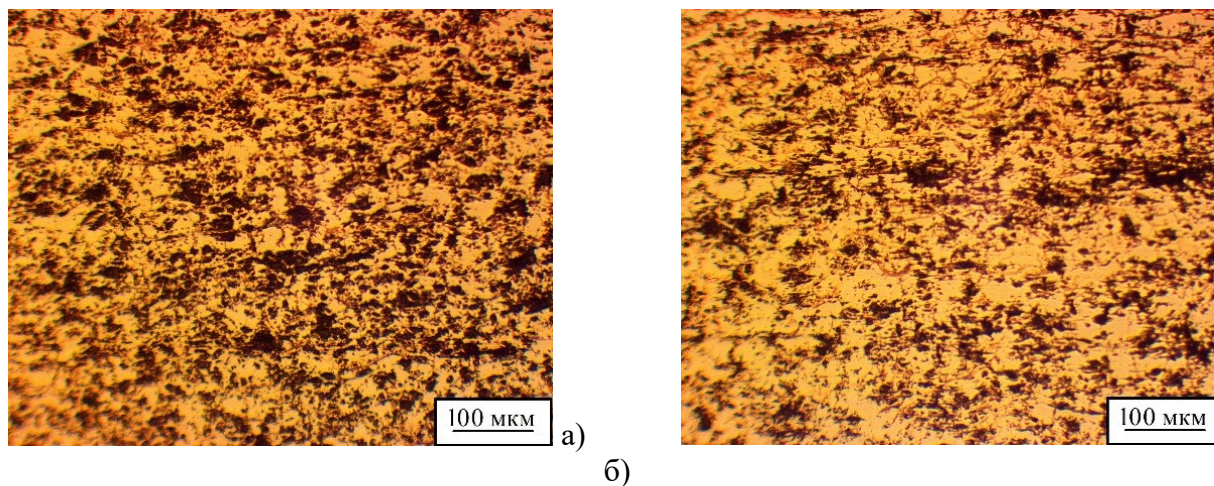


Рисунок 2. – Характерные микроструктуры газотермического покрытия из титанового сплава ВТ1-0, подвергнутого отжигу при различных температурах в течение 1 часа:
а – 700°C; б – 800°C

Заключение. Исследовано структурно-фазовое состояние газотермического покрытия из титанового сплава ВТ1-0, полученного методом высокоскоростной металлизации. Показано, что напыленное покрытие характеризуется повышенной пористостью (до 40 об. %) и наличием в фазовом составе большого количества нитридных фаз TiN и $TiN_{0,30}$ (> 50 об. %). Твердость и микротвердость напыленного покрытия из сплава ВТ1-0 составляют 500-600 HV 10 и 1600-1800 HV 0,025, соответственно. Установлено, что отжиг покрытий при температурах 500-600°C в течение 1 часа приводит к уменьшению содержания TiN и увеличению количества нитрида $TiN_{0,30}$, а также к образованию дополнительного количества оксидов титана TiO_2 . Повышение температур отжига до 700-800°C сопровождается интенсивным окислением нитридов титана до оксида титана TiO_2 . В результате отжига покрытия при температуре 900°C происходит полное превращение нитридов титана в оксид TiO_2 и укрупнение его частиц. На основании полученных данных сделан вывод, что рабочие температуры покрытий из титанового сплава ВТ1-0 не должны превышать 500°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоцерковский, М.А. Технологии активированного газопламенного напыления антифрикционных покрытий. – Минск.: УП «Технопринт», 2004. – 200 с.
2. Григорчик, А.Н. Коррозионная стойкость газотермических покрытий, напыленных методом высокоскоростной металлизации / А.Н. Григорчик, Е.В. Астрашаб, В.А. Кукареко, М.А. Белоцерковский // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2021. – Т.17. – №4. – С. 176-180.

3. Структурно-фазовое состояние и трибо-технические свойства псевдосплавов, напыленных из высокохромистых сталей и цветных металлов / А.В. Сосновский, М.А. Белоцерковский, А.Н. Григорчик, Е.В. Астрашаб, А.В. Сосновский // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2019. – Т.15. – №8. – С. 355-359.

4. Хасуи, А. Наплавка и напыление / А. Хасуи, О. Моригаки; под ред. В. С. Степина, Н. Г. Шестеркина. – М.: Машиностроение, 1985. – 240 с.

5. Рост и залечивание пор в монокристаллах жаропрочных сплавов на никелевой основе / Бокштейн Б., Епишин А., Светлов И. [и др.] / Функциональные материалы. – 2007. – Т. 1, № 5. – С. 162–169.