06

Физические особенности формирования структуры покрытия Ti–TiN, нанесенного холодным газодинамическим напылением

© *А.Е. Чесноков, А.В. Смирнов*

Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: chae@itam.nsc.ru

Поступило в Редакцию 3 февраля 2026 г.
В окончательной редакции 24 марта 2026 г.
Принято к публикации 7 апреля 2026 г.

Представлены результаты экспериментального исследования особенностей формирования структуры покрытия Ti–TiN, нанесенного холодным газодинамическим напылением (ХГН), в зависимости от метода подготовки смесей и последующей его термообработки. Исследованы структура и элементный состав полученных покрытий. Оценен количественный фазовый состав покрытий. Показано, что содержание нитрида титана в ХГН-покрытии, полученном при напылении порошковой смеси с использованием ультрадисперсных частиц TiN, в 1.5 раза больше, чем у покрытия, полученного с использованием частиц нитрида титана декамикронного размера. Представлен механизм изменения структуры ХГН-покрытий при термообработке.

Ключевые слова: холодное газодинамическое напыление, композиционные покрытия, титан, нитрид титана, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.13.63147.20644

Одним из наиболее перспективных материалов для создания защитных поверхностных слоев от механических и химических воздействий является нитрид титана, который представляет собой тугоплавкое соединение переходного металла, что ограничивает способы его нанесения. Известно, что в основе образования нитрида титана лежит химическая реакция титана с азотом при температуре свыше 500 °C [1,2]. Одним из способов получения покрытий на основе нитрида титана является высокоскоростное газопламенное напыление порошка металлического титана. Необходимо учитывать тот факт, что титан легче подвержен окислению (по сравнению с процессом насыщения азотом), поэтому к недостаткам данного способа создания покрытий относят наличие в материале таких фаз, как $TiN_{0.3}$, Ti_2O_3 и TiO_2, которые являются причиной появления дефектов в структуре из-за более низкой твердости и прочности, чем у нитрида титана [3,4]. Особенностью холодного газодинамического напыления (ХГН) является возможность нанесения неограниченных по толщине поверхностных слоев частицами без существенного их нагрева [5]. Поэтому напыление частиц, характеризующихся низкой пластичностью материала (карбиды, бориды, оксиды и т.д.), будет схоже с процессом абразивной обработки поверхности, а увеличение времени взаимодействия потока частиц с поверхностью подложки приводит к ее эрозии, при этом количество закрепившихся частиц не увеличивается [6]. Для создания более благоприятных условий формирования ХГН-покрытий из недеформируемых материалов необходимо использовать смеси металлических порошков с неметаллическими порошками либо композиционные частицы. Научный интерес работы заключается в изучении структуры композитного ХГН-покрытия состава Ti–TiN в зависимости от физических характеристик наносимого материала и термического воздействия на покрытие.

В работе изучены композиционные покрытия на основе титана, полученные методом ХГН. Для нанесения покрытий использовали смесь порошка титана (марки ПТС 1) с добавлением 25 и 50 wt.% нитрида титана. Для приготовления порошковой смеси использовали *V*-образный смеситель и планетарную мельницу „Активатор-2Sl“. Гранулометрический состав порошков определяли на лазерном дифракционном анализаторе частиц LS 13 320. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) на приборе „СОРБИ М“. Нанесение покрытий проводилось на установке ХГН (ИТПМ СО РАН) с помощью осесимметричного сопла Лаваля длиной 140 mm и диаметрами критического и выходного сечений 2.8 и 6.5 mm соответственно. В качестве рабочего газа использовали воздух, давление в камере поддерживалось равным 4.0 MPa, температура в камере была 400 °C. Расстояние от среза сопла до подложки составляло 30 mm, сопло двигалось относительно подложки со скоростью 25 mm/s. В качестве подложки использовали пластины из стали марки СТ20 размером 40×40 mm с толщиной 3 mm. Было получено по три серии образцов с покрытиями различной толщины (от 0.15 до 3 mm) для каждой порошковой смеси. Высокотемпературную обработку покрытий осуществляли в течение 2 h при температуре 550 °C в атмосфере азота в муфельной печи ПМ-1700АВ [7,8]. Пробоподготовку для исследования структуры материала выполняли с применением установок Presi. Получение изображений с микроструктурой проводили на сканирующем электронном микроскопе EVO MA15, оснащенном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром X-Max 350. Количественную

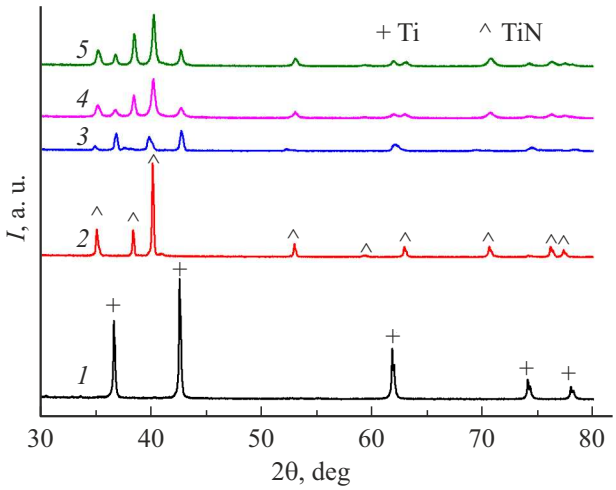


Рис. 1. Рентгенограммы исходных (*1*, *2*), сфероидизированных (*3*) и механически обработанных (*4*, *5*) частиц титана (*1*), нитрида титана (*2*, *3*), смесь Ti + 25 wt.% TiN (*4*), смесь Ti + 50 wt.% TiN (*5*).

оценку дефектов структуры и определение содержания элементов осуществляли по десяти микрофотографиям подготовленного среза в программном пакете ImageJ. Рентгенофазовый анализ выполняли с использованием дифрактометра D8 ADVANCE.

Ультрадисперсные частицы порошка нитрида титана были получены плазмохимическим методом восстановления из смеси тетрахлорида титана, аммиака и водорода [9]. Частицы нитрида титана микронного и декамикронного размера получались обработкой порошка титана в азотной струе плазмы [10]. Рентгенограмма образцов сфероидизированных частиц показала наличие пиков, соответствующих титану и соединению нитрида титана (рис. 1). Характеристики частиц приведены в табл. 1.

Необходимо учитывать, что при напылении покрытий на коэффициент использования порошка влияет наличие в напыляемом материале частиц размером менее 5 μm (табл. 1), для которых характерна низкая кинетическая энергия [11] либо высокая микротвердость частиц. Таким образом, формирование покрытий методом ХГН только сфероидизированными частицами, в фазовом составе которых основным элементом является соединение нитрида титана, затруднительно. Поэтому для нанесения ХГН-покрытий были подготовлены порошковые смеси титана и нитрида титана с использованием *V*-образного смесителя и планетарной мельницы.

В качестве мелющих тел для механической обработки смеси порошков титана и нитрида титана использовались стальные шары диаметром 5 mm общей массой 160 g, а их ускорение составило 117g. Обработка материала проводилась в воздушной атмосфере. Механическую обработку порошковой смеси Ti+25 wt.% TiN (средний размер частиц нитрида титана 1.26 μm) проводили в течение 3 min (смесь 1) [12]. Порошковую смесь Ti+50 wt.% TiN (средний размер частиц 49 μm) готовили в *V*-образном смесителе в течение 4 h (смесь 2) и с помощью обработки в планетарной мельнице при тех же параметрах механической обработки, что и для смеси 1, в течение 60 s (смесь 3). Рентгенофазовый анализ подготовленных порошковых смесей показал наличие фаз титана и нитрида титана (рис. 1). В табл. 2 приведены характеристики порошковых смесей, приготовленных для напыления.

Для исследования структуры покрытий были подготовлены шлифы, микрофотографии которых представлены на рис. 2.

На рис. 2 видно, что покрытия сформированы деформированными во время соударения с поверхностным слоем частицами с четко выраженными границами. Одной из важных характеристик покрытий является отсутствие трещин, несплошностей и пор. Формирование несплошностей, как правило, связано с изменением характеристик ключевых физических параметров частиц при напылении (рис. 2). Следует отметить, что такие дефекты являются концентраторами напряжений и при длительной эксплуатации материала переходят в трещины, что способствует снижению его ресурса. В табл. 3 представлен общий объем несплошностей, трещин и пор.

Таким образом, из рис. 2 и табл. 3 следует, что на количество дефектов в покрытии влияют размер частиц нитрида титана, используемых в напыляемой порошковой смеси, и метод ее подготовки при неизменных параметрах их нанесения. Подготовка порошков для напыления в высокоэнергетической мельнице со сред-

Таблица 1. Характеристики частиц

Порошок	Средний размер d_{pm}, μm	Стандартное отклонение, μm	Удельная поверхность S_{sp}; стандартное отклонение, g/m^2
Титан (ПТС 1)	101.00	27.00	0.28; 0.09
TiN	1.26	0.59	11.73; 3.54
TiN (сфероидизированный)	49.00	25.00	0.15; 0.06

Таблица 2. Характеристики порошковых смесей

Порошок	Размер частиц d_{10}, μm	Средний размер d_{pm}, μm	Размер частиц d_{90}, μm	Стандартное отклонение, μm
Смесь 1	7.28	37.49	78.92	32.48
Смесь 2	10.98	48.98	103.70	36.90
Смесь 3	66.19	145.90	242.20	70.39

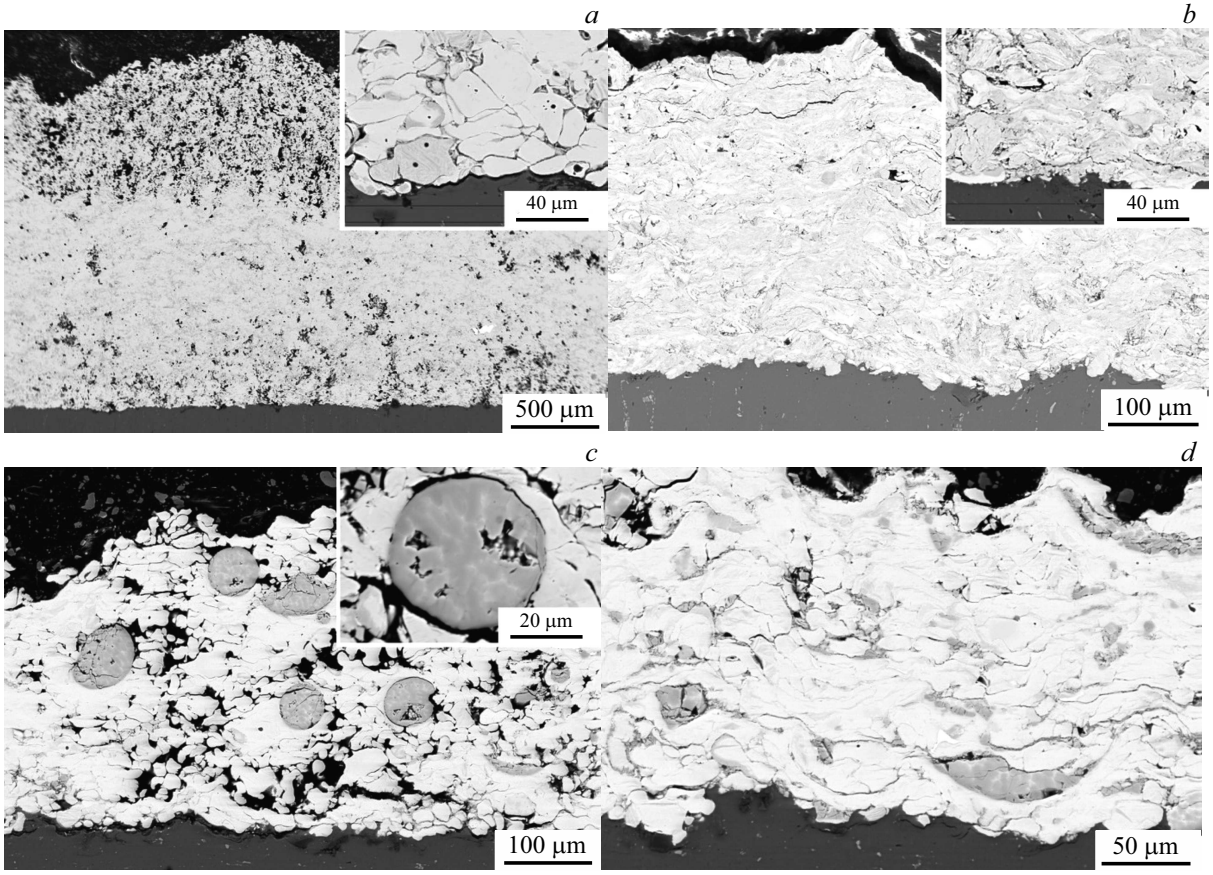


Рис. 2. Микрофотографии поперечного среза ХГН-покрытий различного состава. *a* — титан, *b* — Ti + 25 wt.% TiN (смесь 1), *c* — Ti + 50 wt.% TiN (смесь 2), *d* — Ti + 50 wt.% TiN (смесь 3).

ним размером частиц нитрида титана 1.26 μm позволяет получить наиболее плотное покрытие с наименьшим содержанием дефектов.

На рис. 3 представлена микрофотография структуры покрытий после высокотемпературной обработки. С помощью рентгенофазового анализа поверхности покрытий после термической обработки зафиксировано наличие пиков, соответствующих фазе титана, нитрида титана, и небольшое количество двуокиси титана (рис. 4). Образование фазы соединения двуокиси титана связано с взаимодействием остаточного кислорода в рабочей камере печи с нагретой поверхностью титана.

Высокотемпературная обработка покрытий приводит к перераспределению дефектов (рис. 2, *d* и табл. 3), наблюдается увеличение объема несплошностей. Особенностью ХГН является получение покрытий без существенного перегрева частиц в процессе их нанесения, поэтому механизм формирования покрытий заключается в холодной пластической деформации частиц при соударении с преградой, который схож с процессом наклепа. Это приводит к неплотной упаковке частиц (образуются межчастичные пустоты), а также к возникновению многочисленных напряжений в материале покрытия. На дифрактограммах (рис. 4), полученных с поверхности исходного порошка и нанесенного покрытия, видно уменьшение интенсивности и уширение рефлексов главного пика, что связано с уменьшением значения области когерентного рассеяния из-за деформации частиц при высокоскоростном ударе в процессе их нанесения. Из литературы известно, что незначительный подогрев (до 200–300 °C) снижает сопротивление деформации для некоторых сплавов титана

Таблица 3. Общий объем дефектов ХГН-покрытия

Состав покрытия	Исходные покрытия			Термически обработанные покрытия		
	Общий объем дефектов; стандартное отклонение, %	Объем несплошностей; стандартное отклонение, %	Объем пор; стандартное отклонение, %	Общий объем дефектов; стандартное отклонение, %	Объем несплошностей; стандартное отклонение, %	Объем пор; стандартное отклонение, %
Титан	16.84; 6.84	4.520; 1.210	12.32; 5.21	17.27; 7.03	15.50; 5.37	1.77; 0.52
Ti + 25 wt.% TiN (смесь 1)	1.73; 0.35	0.013; 0.004	1.71; 0.48	3.24; 1.58	1.16; 0.58	2.08; 0.74
Ti + 50 wt.% TiN (смесь 2)	13.66; 5.45	1.060; 0.240	12.59; 5.02	12.42; 4.81	11.20; 4.83	1.22; 0.63
Ti + 50 wt.% TiN (смесь 3)	3.50; 1.14	0.040; 0.012	3.46; 1.74	5.78; 2.24	4.11; 1.45	1.67; 0.84

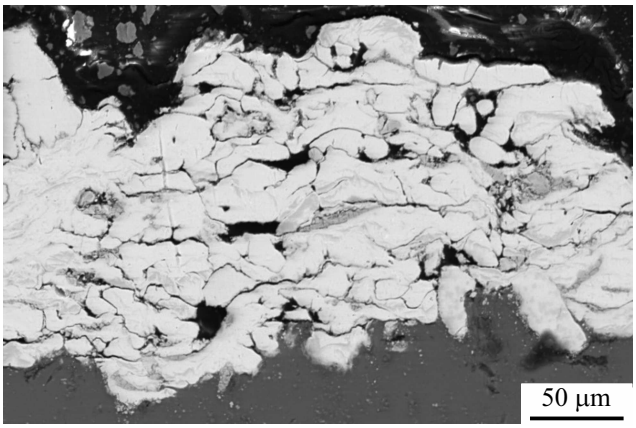


Рис. 3. Микрофотография поперечного среза ХГН-покрытий после высокотемпературной обработки состава Ti + 50 wt.% TiN (смесь 3).

на 40–50 %, повышает пластичность, резко уменьшает пружинение металла, а дальнейшее повышение температуры до 550–700 °C улучшает его деформируемость [13,14]. Титан является химически активным элементом, поэтому на поверхности отдельных частиц находится тонкий слой диоксида титана, который характеризуется пониженной пластичностью (коэффициент линейного расширения титана $9.2 \cdot 10^{-6}\,K^{-1}$, диоксида титана $1.4 \cdot 10^{-5}\,K^{-1}$), высокой микротвердостью и соответственно является особо хрупким по отношению к основному материалу (титан). Также отметим результирующую величину силы, возникающей во время увеличения давления газа, находящегося в порах и микропорах покрытия, при нагреве материала. Эта сила направлена внутрь объема материала, вследствие чего происходит разделение материала по границам поверхности отдельных деформированных частиц, что ведет к образованию трещин. Данное объяснение не противоречит механизму образования трещин в структуре титанового сплава при взаимодействии титана с газами [15–17].

Содержание нитрида титана в покрытии до и после термической обработки, полученное с использованием программного пакета ImageJ, приведено в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что содержание нитрида титана в покрытии зависит от размеров его частиц и метода подготовки порошковой смеси для напыления. Наибольшее содержание нитрида титана (25.36 %) в покрытии удалось получить при нанесении смеси 1. Термическая обработка покрытий в атмосфере азота позволяет незначительно увеличить содержание азота в покрытии, что подтверждают результаты анализа элементного состава материала (табл. 5).

В работе изучена микроструктура ХГН-покрытий, полученных с использованием различных композицион-

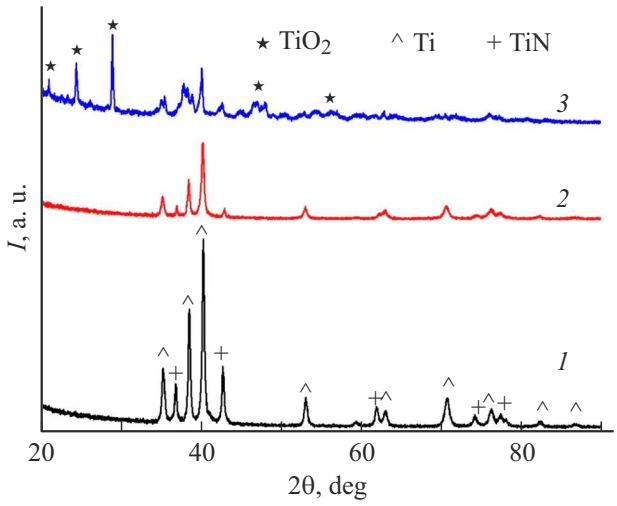


Рис. 4. Дифракционные картины материала состава Ti + 50 wt.% TiN (смесь 2). *1* — порошок для напыления, *2* — ХГН-покрытие до термообработки, *3* — после термообработки.

Таблица 4. Содержание нитрида титана в ХГН-покрытиях до и после термической обработки

Покрытие	Содержание нитрида титана; стандартное отклонение, %		
	Ti + 25 wt.% TiN (смесь 1)	Ti + 50 wt.% TiN (смесь 2)	Ti + 50 wt.% TiN (смесь 3)
Исходное	25.36; 9.25	15.60; 7.54	18.02; 9.84
Термически обработанное	26.51; 10.04	17.25; 8.43	20.25; 10.32

Таблица 5. Содержание элементов в ХГН-покрытиях до и после термической обработки (в wt.%)

Элемент	Ti + 25 wt.% TiN (смесь 1)		Ti + 50 wt.% TiN (смесь 2)		Ti + 50 wt.% TiN (смесь 3)	
	Исходное покрытие	Термически обработанное покрытие	Исходное покрытие	Термически обработанное покрытие	Исходное покрытие	Термически обработанное покрытие
N	9.44	13.76	3.68	7.13	4.77	13.83
Ti	90.56	86.24	96.32	92.87	95.23	86.17

ных порошковых материалов на основе нитрида титана. Показано, что на количество дефектов в ХГН-покрытии влияют размер частиц нитрида титана, используемых в порошковой смеси, и метод ее подготовки при неизменных параметрах их нанесения. Подготовка порошков для напыления в высокоэнергетической мельнице со средним размером частиц нитрида титана $1.26\,\mu$m позволяет получить наиболее плотное покрытие (пористость меньше 2%), в котором содержание нитрида титана в 1.5 раза больше, чем в покрытии, полученном из смеси, подготовленной в V-образном смесителе с использованием более крупных частиц нитрида титана. Дано объяснение изменения структуры покрытий при их термообработке.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.С. Шикалову за подготовку экспериментальных образцов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИТПМ СО РАН (код проекта 124021500014-4) с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Механика“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий, *Тугоплавкие соединения* (Металлургия, М., 1976).
[2] Г.Г. Гнесин, И.И. Осипова, Г.Д. Ронталь, В.С. Самойлов, В.П. Ярошенко, *Керамические инструментальные материалы* (Техника, Киев, 1991).
[3] Z. Mao, J. Ma, J. Wang, B. Sun, J. Coat. Technol. Res., **6**, 243 (2009). DOI: 10.1007/s11998-008-9105-9
[4] M.A. Jing, D. Yan, J. Hu, X. Zhang, Y Li, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **23** (4), 1011 (2013). DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62560-1
[5] А.П. Алхимов, С.В. Клинков, В.Ф. Косарев, В.М. Фомин, *Холодное газодинамическое напыление: теория и практика* (Физматлит, М., 2010).
[6] V.F. Kosarev, S.V. Klinkov, A.E. Chesnokov, A.V. Smirnov, V.S. Shikalov, J. Phys.: Conf. Ser., **1945** (l), 012072 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/1945/1/012072
[7] С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский, *Азотирование тугоплавких металлов* (Металлургия, М., 1972).
[8] Ю.М. Лахтин, Б.Н. Арзамасов, *Химико-термическая обработка металлов* (Металлургия, М., 1985).
[9] М.Р. Предтеченский, А.Н. Черепанов, О.М. Тухто, И.Ю. Коваль, А.В. Алексеев, Литейщик России, № 3, 28 (2010).
[10] А.Е. Чесноков, А.В. Смирнов, *Способ получения сферических полых частиц декамикронного размера на основе нитрида титана методом плазмохимического синтеза*, патент RU № 2858536 C1 (2025).
[11] В.В. Кудинов, *Плазменные покрытия* (Наука, М., 1977).
[12] V.O. Drozdov, A.E. Chesnokov, A.N. Cherepanov, A.V. Smirnov, J. Phys.: Conf. Ser., **1945** (l), 012005 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/1945/1/012005
[13] О.П. Солонина, С.Г. Глазунов, *Титановые сплавы. Жаропрочные титановые сплавы* (Металлургия, М., 1976).
[14] Э.М. Лазарев, З.И. Корнилова, Н.М. Федорчук, *Окисление титановых сплавов* (Наука, М., 1985).
[15] Б.А. Матюшкин, А.И. Горшков, Сварочное производство, № 4, 11 (1976).
[16] Н.М. Пульцин, *Взаимодействие титана с газами* (Металлургия, М., 1969).
[17] Б.Б. Чечулин, С.С. Ушков, И.Н. Разуваева, В.Н. Гольдфайн, *Титановые сплавы в машиностроении* (Машиностроение, М., 1977).