

## СТОЙКОСТЬ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ ПОКРЫТИЙ ZrN, (Zr,Ti)N И (Zr,Nb,Ti)N

Н.Н. Черенда<sup>1)</sup>, В.С. Караваева<sup>1)</sup>, С.Н. Григорьев<sup>2)</sup>, А.А. Верещака<sup>3)</sup>,  
И.А. Солодухин<sup>4)</sup>, В.В. Чаевский<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь,  
cherenda@bsu.by, karavysha@gmail.com

<sup>2)</sup>Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»,  
Вадковский переулок 3а, Москва 127055, Россия, sngrig@mail.ru

<sup>3)</sup>Институт конструкторско-технологической информатики Российской академии наук,  
Вадковский переулок 18а, Москва 127055, Россия, dr.a.veres@yandex.ru

<sup>4)</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. П. Бровки 6, Минск 220013, Беларусь,  
i.solodukhin@bsuir.by, v.chaevskij@bsuir.by

Исследованы структурно-фазовое состояние и стойкость к окислению покрытий ZrN, (Zr,Ti)N и (Zr,Nb,Ti)N, нанесенных на титановый сплав BT6, при их отжиге на воздухе (600°C, 3 часа). Рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия и измерение привеса массы были использованы для анализа происходящих при отжиге изменений. Установлено, что все исследуемые покрытия повышают коррозионную стойкость титанового сплава. Наилучшей коррозионной стойкостью обладает покрытие ZrN.

**Ключевые слова:** титановый сплав; нитридное покрытие; стойкость к окислению.

## RESISTANCE TO HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF ZrN, (Zr,Ti)N AND (Zr,Nb,Ti)N COATINGS

N. Cherenda<sup>1)</sup>, V. Karavaeva<sup>1)</sup>, S. Grigoriev<sup>2)</sup>, A. Vereschaka<sup>3)</sup>, I. Saladukhin<sup>4)</sup>, V. Chayevskij<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University,

4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, cherenda@bsu.by, karavysha@gmail.com

<sup>2)</sup>Moscow State University of Technology «STANKIN»,

3a Vadkovsky Lane, 127055 Moscow, Russia, sngrig@mail.ru

<sup>3)</sup>Institute of Design and Technological Informatics of the Russian Academy of Sciences,

18a Vadkovsky Lane, 127055 Moscow, Russia, dr.a.veres@yandex.ru

<sup>4)</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,

6 P. Brovka Str., 220013 Minsk, Belarus, i.solodukhin@bsuir.by, v.chaevskij@bsuir.by

The structural-phase state and oxidation resistance of ZrN, (Zr,Ti)N and (Zr,Nb,Ti)N coatings deposited on Ti-6Al-4V titanium alloy during their annealing in air (600°C, 3 hours) were investigated. X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and measurement of weight gain were used to analyze the changes occurring during annealing. It was found that all the investigated coatings increase the corrosion resistance of the titanium alloy. The ZrN coating has the best corrosion resistance.

**Key words:** titanium alloy; nitride coating; oxidation resistance.

### Введение

Титановые сплавы широко используются в аэрокосмической, автомобильной, военной, спортивной технике и химическом машиностроении благодаря своей высокой удельной прочности, превосходной коррозионной стойкости и стабиль-

ным свойствам при умеренных температурах [1, 2]. Однако плохая стойкость к окислению при высоких температурах ограничивает их более широкое практическое применение. Например, максимальная температура применения титанового сплава BT6 на воздухе составляет менее

350 °C [1]. Для повышения стойкости титановых сплавов к окислению при высоких температурах используются различные методы защиты поверхности. Целью данной работы являлось исследование стойкости к высокотемпературному окислению покрытий ZrN, (Zr,Ti)N и (Zr,Nb,Ti)N, осажденных на образцы титанового сплава BT6.

### Материалы и методы исследования

Для исследований использовались образцы титанового сплава BT6. Покрытия наносились методом вакуумно-дугового осаждения с одного (Zr) или двух (Zr или Zr-Nb и Ti) металлических катодов с управляемым ускоренным движением катодного пятна в атмосфере азота. Перед осаждением проводилась ионная очистка поверхности образцов ионами Zr, сопровождаемого осаждением тонкого промежуточного металлического подслоя. Результаты анализа элементного состава покрытий, проведенного в работе [3], приведены в таблице.

Табл. Концентрация элементов в покрытиях [3]

Покрытие	Концентрация элементов в покрытии, ат. %			
	Zr	Ti	Nb	N
ZrN	48.6	-	-	51.4
(Zr,Ti)N	30.5	22.2	-	47.3
(Zr,Nb,Ti)N	7.5	37.0	7.5	48.0

Отжиг образцов проводился на воздухе при температуре 600 °C в течении 3 часов. Структурно-фазовое состояние покрытий исследовалось методом рентгеноструктурного анализа с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV в излучении Cu K $\alpha$  в фокусировке параллельных пучков. Анализ элементного состава и морфологии поперечного сечения был выполнен с использованием растрового электронного микроскопа LEO1455VP. Измерение массы образцов до и после отжига проводилось при помощи весов RADWAG AS60/220/C/2/N.

### Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что при использовании одного Zr-содержащего катода наблюдается формирование однофазного покрытия на базе твердого раствора ZrN (рисунок 1). При использовании двух катодов (Zr-содержащий катод и катод титана) происходит формирование двухфазного покрытия, содержащего твердые растворы на основе ZrN и TiN. На дифрактограммах всех покрытий наблюдается присутствие дифракционных линий, соответствующих  $\alpha$ -Zr, что связывается с формированием промежуточного металлического подслоя при ионной очистке.

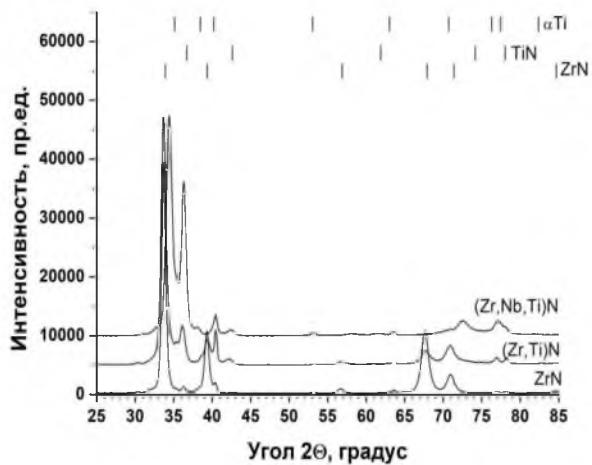


Рис. 1. Дифрактограммы образцов с покрытиями до отжига

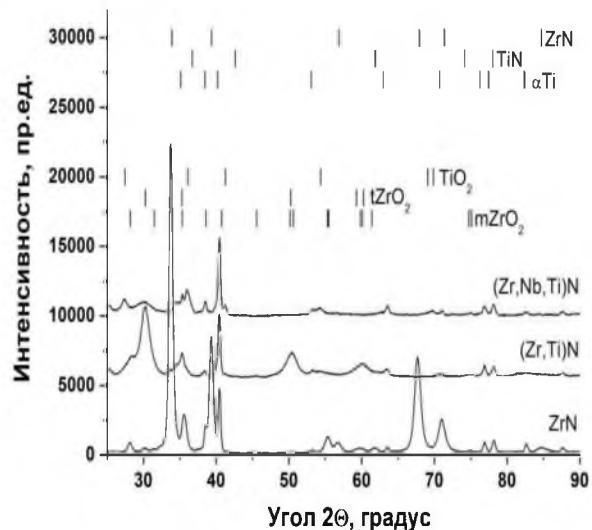


Рис. 2. Дифрактограммы образцов с покрытиями после отжига

Отжиг покрытий на воздухе приводит к их полному или частичному окислению (рисунок 2). На дифракционной картине от покрытия ZrN наблюдается появление дифракционных линий ZrO<sub>2</sub> с моноклинной и тетрагональной кристаллическими решетками. Интенсивность линий оксида после трех часов остается меньше интенсивности линий нитрида циркония, что свидетельствует лишь о частичном окислении исходного покрытия.

Добавление титана в состав покрытий существенно ухудшает коррозионную стойкость покрытий на воздухе. Из рисунка 2 видно, что в покрытиях, содержащих атомы титана, наблюдается появление двух полиморфных модификаций оксида титана: рутил и анатаз. Добавление атомов титана также ведет к преимущественному росту тетрагональной модификации ZrO<sub>2</sub>. Покрытие (Zr,Ti)N после отжига осыпалось с поверхности подложки, что не позволяло корректно оценить весовой показатель коррозии.

Результаты анализа поперечных сечений покрытий (рисунок 3 и 4) подтверждают данные рентгеноструктурного анализа.

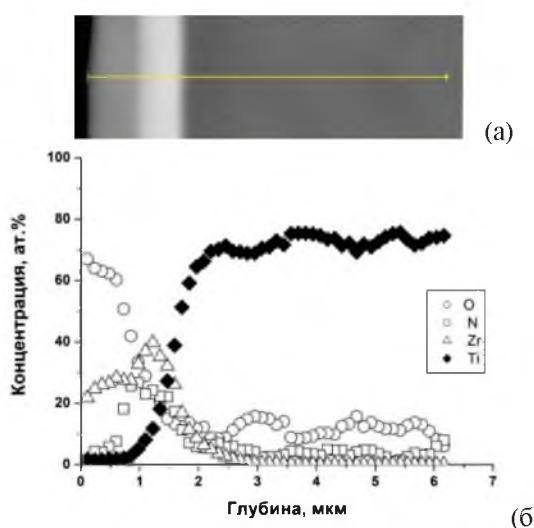


Рис. 3. Морфология поперечного сечения и распределение элементов по линии образца с покрытием ZrN после отжига

В покрытии ZrN после отжига наблюдаются два слоя (рисунок 3). В первом слое, прилегающем к поверхности, был обнару-

жен кислород с постоянной концентрацией ~60 ат.% в слое толщиной ~1 мкм. Такая концентрация близка к стехиометрической концентрации кислорода в ZrO<sub>2</sub>. Азот остается в нижележащем слое покрытия. Распределение кислорода в этом слое имеет диффузионный характер. В покрытиях, содержащих титан, кислород проникает на всю толщину покрытия (рисунок 4). Кроме того, присутствие кислорода наблюдается и в подложке титанового сплава. Однако следует отметить, что все исследуемые покрытия обладают большей коррозионной стойкос-

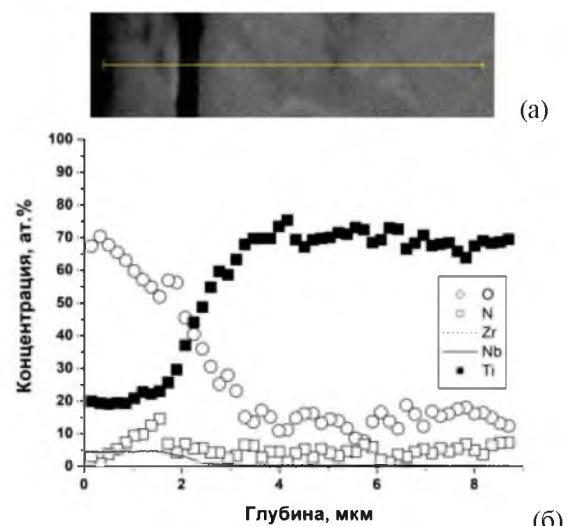


Рис. 4. Морфология поперечного сечения (а) и распределение элементов по линии (б) образца с покрытием (Zr,Nb,Ti)N после отжига

тью по сравнению с титановым сплавом. В аналогичных условиях отжига толщина окисного слоя на сплаве составила 6 мкм. Анализ привеса массы позволил оценить весовые параметры коррозии, которые составили 0.08 г/(м<sup>2</sup>·ч) у покрытия ZrN и 0.41 г/(м<sup>2</sup>·ч) у покрытия (Zr,Nb,Ti)N.

## Заключение

Проведенные исследования показали, что покрытия ZrN, (Zr,Ti)N и (Zr,Nb,Ti)N обладают большей коррозионной стойкостью к высокотемпературному окислению (600°C, 3 часа) по сравнению с титановым сплавом. Наилучшей коррозионной стойкостью обладает покрытие ZrN.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фунда-

ментальных исследований (проект № Т23РНФ-228) и Российского научного фонда (проект № 23-49-10038).

#### Библиографические ссылки

1. Dai J., Zhu J., Chen C., Weng F. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of tita-

- niun alloys and titanium aluminides: A review. *Journal of Alloys and Compounds* 2016; 685: 784-798.
2. Malecka J. Resistance to High-Temperature Oxidation of Ti-Al-Nb Alloys. *Materials* 2022; (15): 2137.
3. Vereschaka A., Cherenda N., Sotova C., Uglov V., Reva O., Basalai A., Isobello A., Baranova N. Development of Multicomponent Nanostructured Nitride Coatings to Protect against Corrosion Products from Titanium Alloy. *Coatings* 2023; (13): 2028.