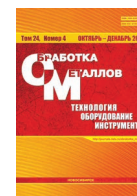




Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Химический состав, структура и микротвердость многослойных высокотемпературных покрытий

Наталья Пугачева^{1, а, *}, Юрий Николин^{2, б}, Татьяна Быкова^{1, в}, Лариса Горюлева^{1, д}

¹ Институт машиноведения Уральского отделения Российской академии наук, ул. Комсомольская, 34, г. Екатеринбург, 620049, Россия

² Общество с ограниченной ответственностью «Солид Флэйм», пр. Ленина, 54, корп. 5, г. Екатеринбург, 620075, Россия

^а <https://orcid.org/0000-0001-8015-8120>, nat@imach.uran.ru, ^б <https://orcid.org/0000-0003-1070-2076>, sf.ekb@mail.ru,

^в <https://orcid.org/0000-0002-8888-6410>, tatiana_8801@mail.ru, ^д <https://orcid.org/0000-0001-8635-5213>, sherlarisa@yandex.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 669.017.16

История статьи:

Поступила: 29 июля 2022

Рецензирование: 29 августа 2022

Принята к печати: 15 сентября 2022

Доступно онлайн: 15 декабря 2022

Ключевые слова:

Плазменное напыление

Порошки

Покрывание

Микроструктура

Дендриты

Микротвердость

Финансирование:

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Пластометрия» ИМАШ УрО РАН в соответствии с государственным заданием по теме № АААА-А18-118020790145-0.

АННОТАЦИЯ

Введение. Плазменное напыление является одним из современных и эффективных методов нанесения покрытий различного назначения и состава. С помощью потоков термической плазмы можно напылять практически любые порошковые материалы (металлические, керамические, металлокерамические). Плазменное напыление многослойных защитных покрытий может быть успешно применено для повышения стойкости прошивных оправок, являющихся основным инструментом при производстве полых заготовок. **Целью данной работы** являлось изучение химического состава, структуры и микротвердости многослойных высокотемпературных покрытий двух разных составов, нанесенных методом плазменного напыления, предполагаемых к использованию для повышения долговечности прошивных оправок. **Материалы и методы исследования.** Нанесение многослойных покрытий двух составов осуществляли на установке плазменно-порошкового напыления с контактным возбуждением дугового разряда УПН-60КМ ТСП2017. Покрытия были получены последовательным напылением трех слоев разными порошковыми составами. После напыления всех трех слоев покрытия проводили окислительный отжиг при температуре 900 °С для создания плотного слоя окалины $FeO + Fe_2O_3 + Fe_3O_4$ на поверхности. Химический состав покрытий исследовали методом микроанализа рентгенофлуоресценции на сканирующем электронном микроскопе TESCAN с приставкой OXFORD. Микроструктуру покрытий исследовали на металлографическом микроскопе NEOPHOT. Фазовый рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре SHIMADZU в $K\alpha$ -излучении хрома. Микротвердость измеряли на твердомере LEICA при нагрузке 50 г. **Результаты и обсуждение.** Установлен характер распределения химических элементов по толщине покрытия, состоящего из четырех слоев: внутреннего металлического слоя, обеспечивающего защиту от высокотемпературной коррозии; переходного металлического слоя, предназначенного для выравнивания теплофизических свойств между слоями; металлооксидного слоя α -Fe и оксидов железа и внешнего термобарьерного оксидного слоя $FeO + Fe_2O_3 + Fe_3O_4$. Покрытия характеризуются неоднородным распределением структурных составляющих и микротвердости по его толщине. Микротвердость внутреннего слоя достигает 1400 HV 0,05, переходного слоя – 800 HV 0,05, металлооксидного слоя – 300 HV 0,05.

Для цитирования: Химический состав, структура и микротвердость многослойных высокотемпературных покрытий / Н.Б. Пугачева, Ю.В. Николин, Т.М. Быкова, Л.С. Горюлева // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2022. – Т. 24, № 4. – С. 138–150. – DOI 10.17212/1994-6309-2022-24.4-138-150.

Введение

Плазменное напыление является одним из современных и эффективных методов нанесения покрытий различного назначения и состава. С помощью потоков термической плазмы можно

напылять практически любые порошковые материалы (металлические, керамические, металлокерамические и т. д.) [1–3]. Наиболее широкое применение нашла технология плазменного напыления для нанесения самофлюсующихся порошков [4, 5]. Процесс самофлюсования заключается в самопроизвольном удалении оксидов с поверхности частиц при их оплавлении. Для этого оксиды должны иметь невысокую температуру плавления, небольшую плотность и высокую жидкотекучесть. Наиболее часто для этих

*Адрес для переписки

Пугачева Наталья Борисовна, д.т.н., доцент,
главный научный сотрудник
Института машиноведения УрО РАН,
ул. Комсомольская, 34,
620049, г. Екатеринбург, Россия
Тел.: 8 (343) 362-30-23, e-mail: nat@imach.uran.ru

целей применяют сплавы на никелевой основе Ni-Cr-B-Si, при плазменном напылении которых оксиды B_2O_5 - Cr_2O_3 - SiO_2 образуют легкоплавкий шлак, всплывающий при плавлении на поверхность в виде тонкого стекловидного налета [6–8].

Покрyтия, нанесенные по технологии плазменного напыления, обладают рядом недостатков, главным из которых является пористость от 8 до 15 % [3–5]. Для снижения пористости разработаны специальные методы плазменной наплавки, такие как высокоскоростная плазменная наплавка, нанесение многослойных покрытий, наноструктурирование напыляемых покрытий, легирование редкоземельными элементами, повторное плавление поверхности лазером и комбинация вышеперечисленных методов [9–11]. Однако в некоторых случаях наличие пор в покрытии может быть функционально выгодным. При высоких температурах эксплуатации кислород легко проникает по порам в глубь покрытия, что приводит к массивному окислению по всей его толщине с образованием защитной пленки оксидов Cr_2O_3 или Al_2O_3 [12–14]. Для уменьшения недостатков покрытий успешно применяют комбинацию нескольких защитных слоев, нанесенных разными методами [15–19]. При использовании одного метода нанесения слои могут отличаться по химическому и фазовому составу и выполнять разные защитные функции. По сути, формируются функциональные градиентные покрытия.

Плазменное напыление многослойных защитных покрытий может быть успешно применено для повышения стойкости прошивных оправок, являющихся основным инструментом при производстве полых заготовок [20–22]. Прошивные оправки при эксплуатации подвергаются циклическому тепловому воздействию (от 20 до 1100 °C), давлению деформируемого металла (до 170 МПа) при движении его относительно оправки со скоростью до 1 м/с [20, 23]. Эффективным способом увеличения стойкости оправок является окисление поверхности носка и сферической поверхности с целью формирования оксидированного слоя, который препятствует налипанию металла заготовки на оправку и является теплоизоляционным слоем [21–23]. Образование оксидного слоя на поверхности позволяет повысить износостойкость оправок в 1,5–2,0 раза [23]. Оксидный слой создает допол-

нительное термическое сопротивление, величина которого зависит от толщины слоя окалины, ее теплофизических и механических свойств [24–26]. При повышении температуры происходит размягчение окалины и она быстро начинает играть роль смазки при контакте. Известно [27, 28], что при высокотемпературной оксидации (900...1000 °C) на поверхности металла формируется слой, состоящий из оксидов FeO (вюстит), Fe_2O_3 (гематит) и Fe_3O_4 (магнетит). Пленка FeO является внутренним слоем и легко отслаивается, поэтому при формировании оксидного слоя следует в максимальной степени уменьшать количество вюстита и способствовать его превращению в магнетит Fe_3O_4 . Для повышения долговечности прошивных оправок успешно могут применяться защитные покрытия, содержащие оксиды железа. Интерес представляет разработка различных комбинаций слоев, выполняющих разные функции.

Целью данной работы являлось изучение химического состава, структуры и микротвердости многослойных высокотемпературных покрытий двух разных составов, нанесенных методом плазменного напыления, предполагаемых к использованию для повышения долговечности прошивных оправок.

Материалы и методы исследования

Нанесение покрытий осуществляли на установке плазменно-порошкового напыления с контактным возбуждением дугового разряда УПН-60КМ ТСП2017, изготовитель ООО «НПП ТСП» (г. Екатеринбург). Все слои многослойных покрытий напыляли на образцы из хромоникелевой стали 20ХН4ФА при одном и том же режиме: ток 310 А, напряжение 57...60 В. Основной плазмообразующий газ – аргон, высокоэнтальпийный газ – водород. В работе исследованы многослойные покрытия двух разных составов. Покрытия были получены последовательным наплавлением трех слоев. Первый слой предназначен для защиты от высокотемпературного окисления и износа, он получен напылением самофлюсующихся порошков составов 1 и 2 (табл. 1). Этот слой необходим для предотвращения интенсивного разрушения оправок в случае износа верхних слоев. Он позволит своевременно изъять оправку из эксплуатации и повторно

Таблица 1

Table 1

Состав напыляемых порошков
Composition of powders being sprayed

Порошок состава 1, масс. %, Powder composition 1, wt. %						
C	Cr	Si	B	Mn	V	Fe
1,2	3,8	2,3	3,6	1,0	1,0	Основа
Порошок состава 2, масс. % / Powder composition 2, wt. %						
C	Ni	Si	B	Mn	Fe	
0,5	9,0	1,2	2,7	4,0	Основа	

нанести разрушенные внешние слои и восстановить защитные свойства оправки. Второй слой является переходным и получен напылением смеси высокотемпературных порошков составов 1 или 2 с порошком Fe в соотношении 50:50. Этот слой предназначен для плавного изменения свойств от внешнего слоя к внутреннему и является поставщиком железа для формирования оксидной пленки при высоких температурах эксплуатации. Третий металлооксидный слой получен при напылении порошка Fe в окислительной атмосфере и выполняет функцию восстановления внешнего оксидированного слоя при рабочих температурах прошивных оправок. Морфология частиц напыляемых порошков представлена на рис. 1.

Особенности строения и толщину полученных покрытий исследовали на поперечных срезах с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGAII XMU с энергодисперсионной приставкой фирмы OXFORD HKLNordlysF+ и на микроскопе NEOPHOT-21 при увеличениях от 100 до 1000 крат. Фазовый рентгеноструктурный анализ каждого слоя выполняли на поверхности образцов непосредственно после его нанесения на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU в $K\alpha$ -излучении хрома. Микротвердость измеряли на твердоме LEICA с нагрузкой 50 г.

После напыления всех трех слоев покрытия проводили окислительный отжиг при температуре 900 °C для создания плотного слоя окали-

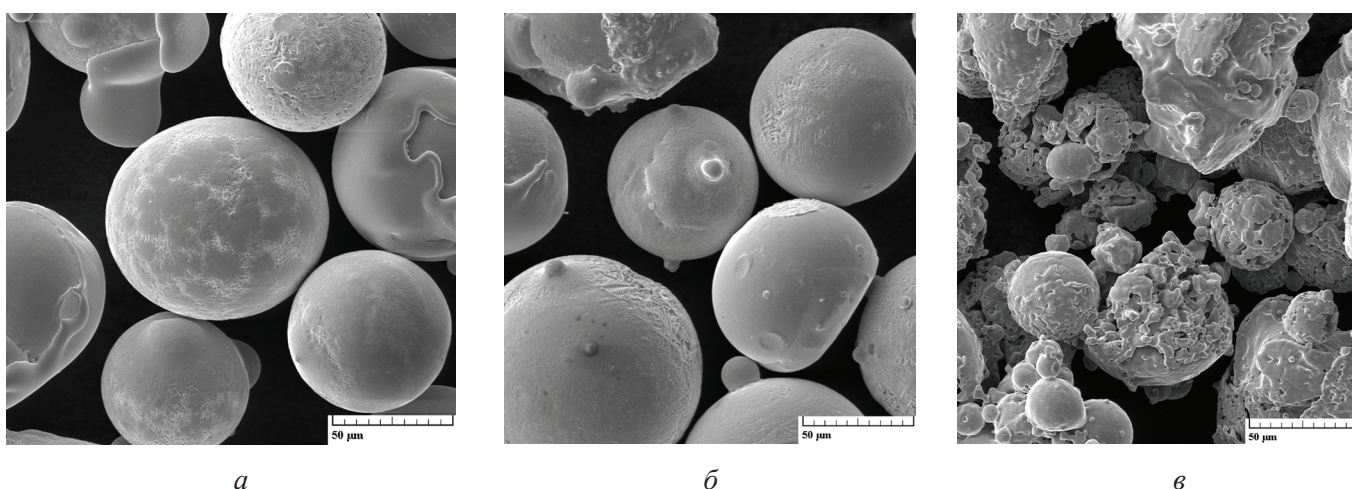


Рис. 1. Морфология частиц порошков для напыления многослойного покрытия:

a – порошок состава 1; *б* – порошок состава 2; *в* – порошок Fe

Fig. 1. Morphology of powder particles for multilayer coating spraying:

a – powder of composition 1; *б* – powder of composition 2; *в* – Fe powder

ны $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ на поверхности. Именно этот оксидный слой будет играть роль смазки при эксплуатации прошивных оправок, а также термического барьера, снижающего температуру поверхности. Средний размер частиц напыляемых порошков для покрытия состава 1 составлял от 60 до 100 мкм, а для покрытия состава 2 – от 70 до 90 мкм, частицы порошка Fe имели размеры от 40 до 60 мкм.

Результаты и их обсуждение

Напыленные покрытия, как и предполагалось, состоят из четырех слоев (рис. 2). Толщины каждого слоя приведены в табл. 2. По результатам фазового рентгеноструктурного анализа

поверхностные оксидные слои на обоих исследованных покрытиях идентичны и состоят из смеси оксидов FeO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 (рис. 3). Этот слой обозначен цифрой 4 на рис. 2, он должен играть роль смазки, которая позволяет снизить коэффициент трения и предохраняет основной металл от перегрева.

Присутствие дифракционных максимумов от α -твердого раствора на основе Fe очевидно обусловлено захватом при анализе поверхности образцов металлооксидного слоя (обозначен 3 на рис. 2), структура и распределение элементов в котором показаны на рис. 4.

Внутренний слой (обозначен 1 на рис. 2) имеет сложный фазовый состав. В его структуре хорошо различимы участки, сформировав-

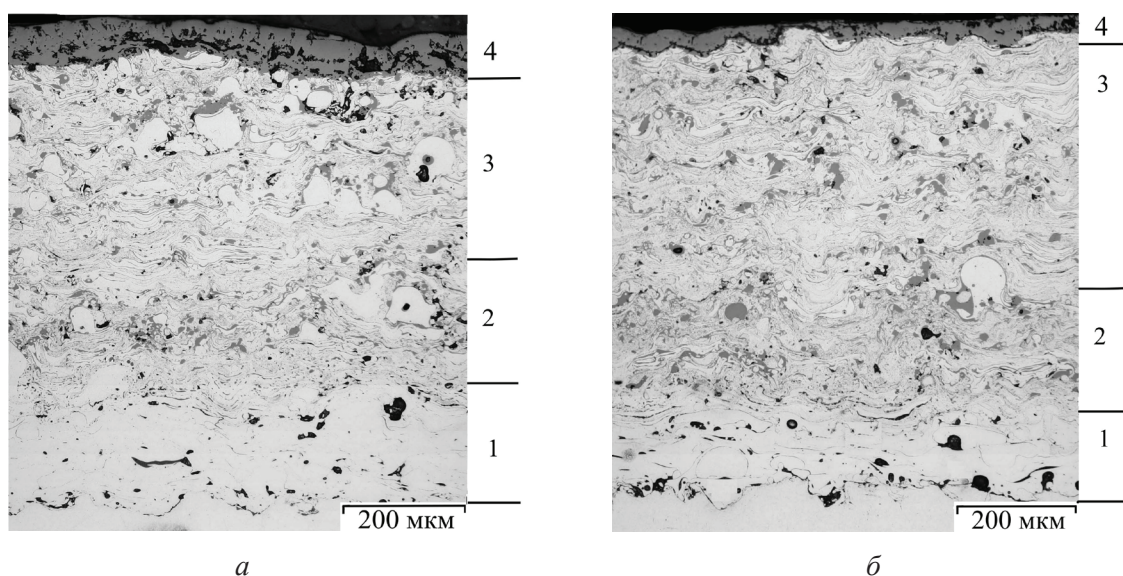


Рис. 2. Микроструктура многослойного высокотемпературного покрытия:

a – покрытие состава 1; *б* – покрытие состава 2

Fig. 2. The microstructure of the multilayer high-temperature coating:

a – coating of composition 1; *б* – coating of composition 2

Таблица 2

Table 2

Толщина слоев покрытий, мкм
Thickness of coating layers, microns

Покрытие / Coating	Состав 1, мкм / Composition 1, μm	Состав 2, мкм / Composition 2, μm
Первый слой	200	150
Второй слой	250	250
Третий слой	350	370
Четвертый слой	50	30
Общая толщина	850	800

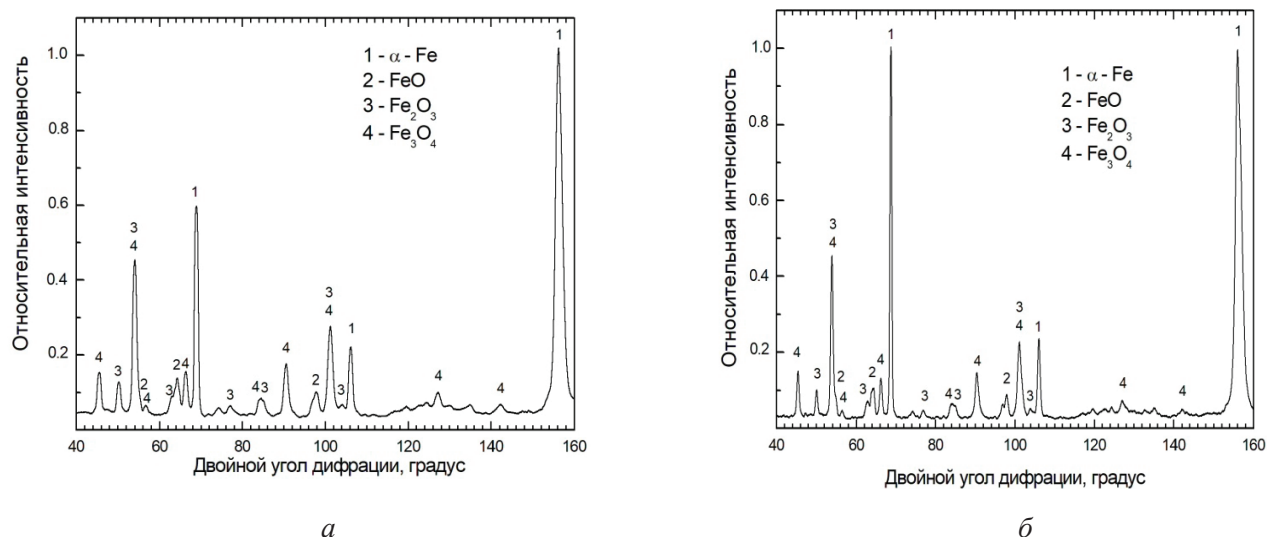


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы внешнего оксидного слоя:

a – покрытие состава 1; *б* – покрытие состава 2

Fig. 3. A fragment of the diffraction pattern of the outer oxide layer:

a – coating of composition 1; *б* – coating of composition 2

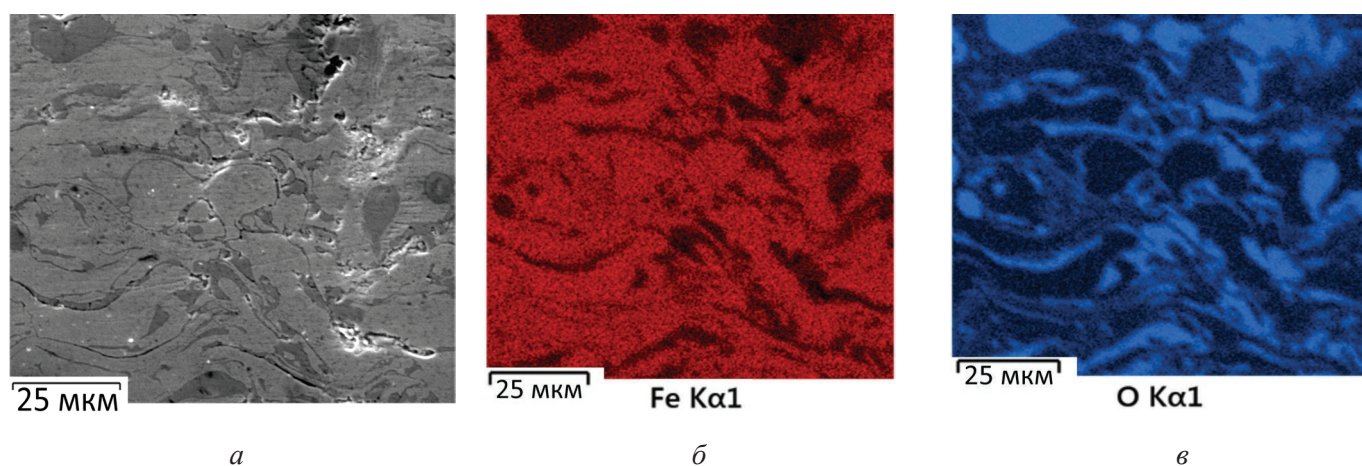


Рис. 4. Распределение элементов в металлооксидном слое (3 на рис. 2):

a – изображение во вторичных электронах; *б* – в характеристическом рентгеновском излучении железа; *в* – кислорода

Fig. 4. Distribution of elements in the metal-oxide layer (3 in Fig. 2):

a – image in secondary-electron mode; *б* – in the characteristic X-ray radiation of iron; *в* – in the characteristic X-ray radiation of oxygen

шиеся из расплавленных недеформированных и пластически деформированных частиц исходного порошка, а также из не успевших расплавиться деформированных частиц (табл. 3). Первые успели закристаллизоваться до удара о подложку, поэтому имеют практически исходную округлую форму и ярко выраженную дендритную структуру (обозначены 1 на рис. 5). Вторые кристаллизовались непосредственно на подложке в условиях деформации, поэтому имеют полигональную структуру без дендритов (обозначены 3 на рис. 5). Третий вид зерен

в исследованных покрытиях (обозначен 2 на рис. 5) представляет собой не расплавившиеся частицы исходного порошка, нагретые и деформированные при ударе о поверхность основы. Фазовый рентгеноструктурный анализ показал, что в исследованных покрытиях матрица представляет собой твердые растворы. Для покрытия состава 1 это хромистый феррит (рис. 6, *a*), а для покрытия состава 2 – феррит и аустенит (рис. 6, *б*). Упрочняющими фазами являются дисперсные карбиды, силициды и бориды (рис. 6).

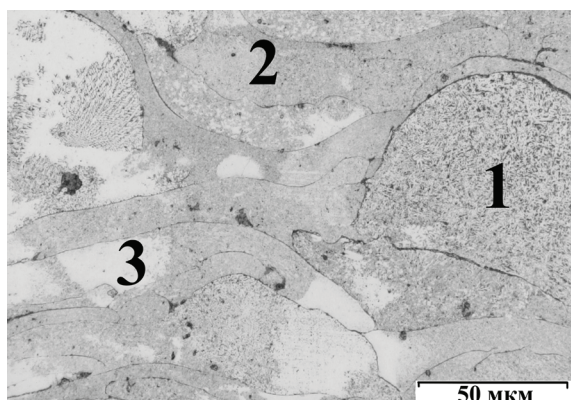
Таблица 3

Table 3

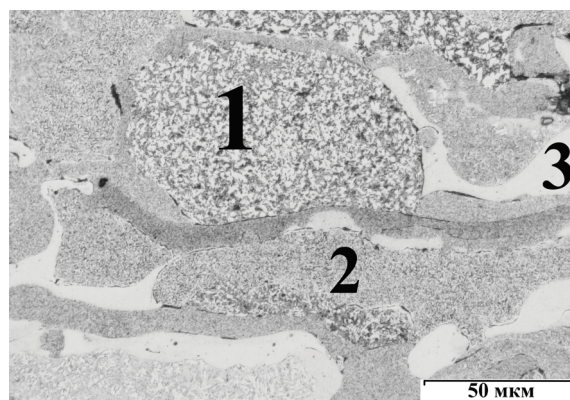
Химический состав зерен высокотемпературного покрытия, отмеченные на рис. 5, ат.%

The chemical composition of the grains of the high-temperature coating marked in Figs. 5, at.%

Покрывание состава 1 (рис. 5, а) / Coating composition 1 (Fig. 5, a)							
Номер зерна / Grain No.	B	C	Si	V	Cr	Mn	Fe
1	13,5	2,0	4,5	1,1	4,5	2,6	71,7
2	9,9	0,9	3,1	1,4	6,5	3,5	74,3
3	14,9	1,3	7,4	0,8	14,2	1,5	59,7
Покрывание состава 2 (рис. 5, б) / Coating composition 2 (Fig. 5, б)							
Номер зерна / Grain No.	B	C	Si	V	Mn	Fe	Ni
1	13,5	2,2	3,6	0,3	3,6	69,1	7,5
2	6,8	1,3	4,5	0,3	4,1	75,2	7,5
3	7,3	0,6	5,2	0,3	3,3	75,6	7,6



а



б

Рис. 5. Микроструктура внутреннего слоя покрытий (обозначен 1 на рис. 2):

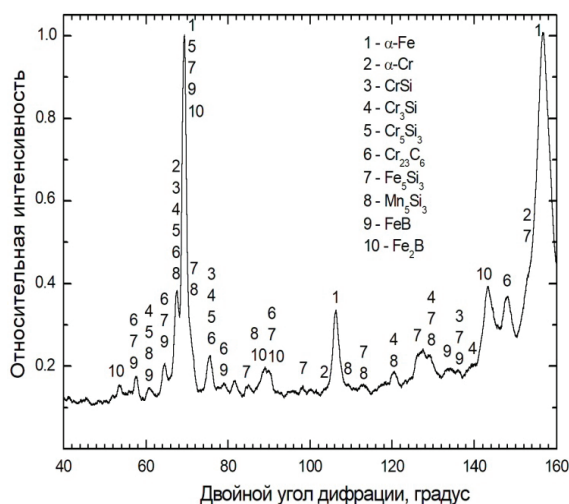
а – состав 1; б – состав 2

Fig. 5. Microstructure of the inner layer of coatings (indicated by 1 in Fig. 2):

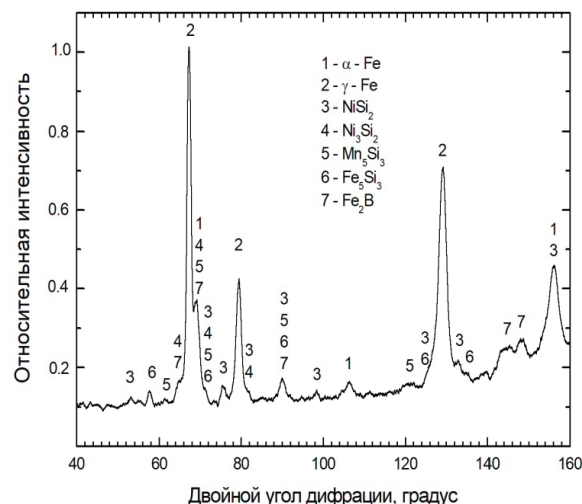
а – composition 1; б – composition 2

Второй слой состоит из тех же фаз, что и первый, но с большим содержанием феррита, образовавшегося при напылении порошка Fe. В этих ферритных зернах упрочняющие фазы отсутствуют, поэтому они являются своеобразными демпферами, релаксирующими возникающие термические напряжения. Он обеспечивает плавное изменение свойств между слоями покрытий. Пористость второго слоя в данном случае является положительным фактором, по-

скольку при эксплуатации в условиях сил трения внешний оксидный слой внедряется в поры второго и даже третьего слоя. При жестких условиях эксплуатации, которые испытывают прошивные оправки, внешний оксидный слой постепенно будет разрушаться. При высоких температурах следует ожидать восстановление оксидного слоя за счет окисления железа металлооксидного третьего слоя покрытий. Существует условие восстановления оксидного



a



б

Рис. 6. Фрагменты дифрактограмм внутреннего слоя исследованных покрытий:

a – состав 1; *б* – состав 2

Fig. 6. Fragments of diffraction patterns of the inner layer of the coatings under study:

a – composition 1; *б* – composition 2

слоя за счет дополнительной термообработки, возможно, путем поверхностного нагрева газовой или плазменной горелкой. Пористость третьего слоя будет способствовать интенсивному проникновению кислорода в покрытие и увеличению поверхности, участвующей в реакции окисления.

По мере износа внешних слоев покрытий в процесс окисления будут вступать никель и хром, присутствующие во втором и первом внутренних слоях. Следует ожидать уменьшение скорости износа покрытия по мере перехода к внутренним слоям. Этому будут способствовать упрочняющие фазы (карбиды, силициды и бориды), имеющие высокую твердость и обеспечивающие повышенную твердость первого внутреннего слоя (рис. 7).

Дендритная структура кристаллизовавшихся до соударения с поверхностью основы расплавленных частиц исходного порошка (рис. 8) должна способствовать замедлению износа прошивных оправок при эксплуатации. В покрытии состава 1 дендриты имеют мелкодисперсное строение с часто расположенными осями второго порядка, что свидетельствует о высоких скоростях кристаллизации (рис. 8, *a*). Оси дендритов обогащены кремнием и углеродом, а междендритные пространства – бором (табл. 4 и рис. 8, *a*). Скорее всего, оси дендритов состоят

из хромистого феррита с дисперсными частицами карбидов Cr_{23}C_6 , силицидов CrSi , Cr_3Si , $(\text{Cr,Fe,Mn})_5\text{Si}_3$, а междендритные пространства – из хромистого феррита с дисперсными частицами боридов FeB и Fe_2B . В покрытие состава 2 закристаллизовавшиеся до удара о подложку частицы характеризуются более грубо дендритным строением (рис. 8, *б*).

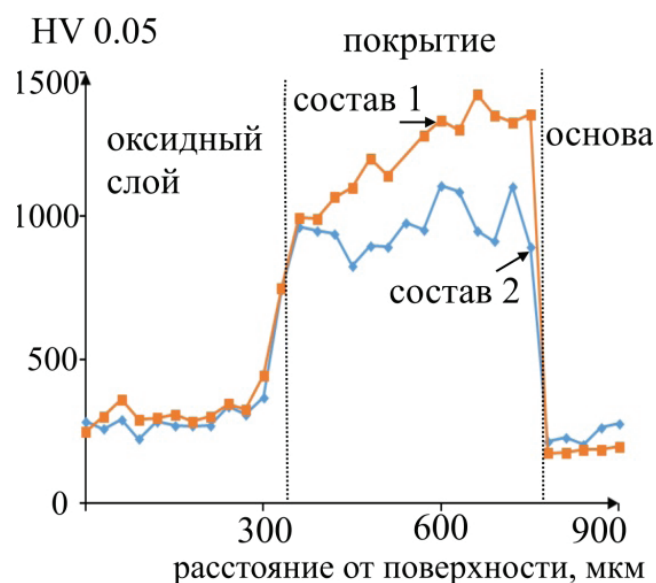


Рис. 7. Распределение микротвердости по толщине покрытий

Fig. 7. Microhardness distribution through the coating thickness

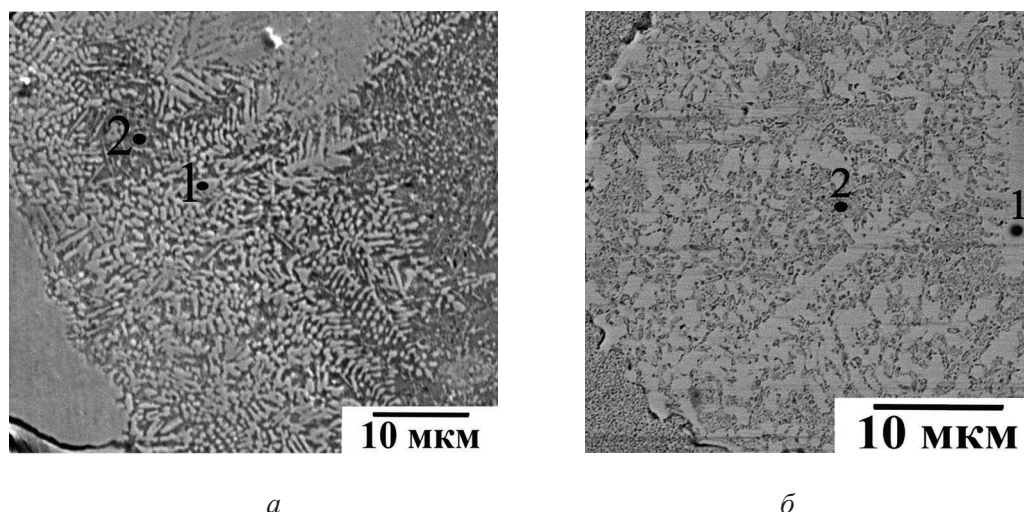


Рис. 8. Микроструктура и химический состав недеформируемых частиц 1-го вида:
a – покрытие состава 1; *б* – покрытие состава 2

Fig. 8. Microstructure and chemical composition of non-deformable particles of type 1:
a – coating of composition 1; *б* – coating of composition 2

Таблица 4

Table 4

Результаты локального химического анализа, отмеченные на рис. 8 ат.%

The results of local chemical analysis of the areas, marked in Fig. 8, at.%

Покровие состава 1 (рис. 8, <i>a</i>) / Coating composition 1 (Fig. 8, <i>a</i>)							
Номер участка / Area No.	B	C	Si	V	Cr	Mn	Fe
1	3,39	0,23	2,40	1,28	5,70	3,70	83,30
2	7,52	0,00	1,10	1,47	6,12	3,53	80,26
Покровие состава 2 (рис. 8, <i>б</i>) / Coating composition 2 (Fig. 8, <i>б</i>)							
Номер участка/ Area No.	B	C	Si	V	Mn	Fe	Ni
1	8,55	2,11	3,91	0,30	4,58	73,65	6,90
2	17,16	2,42	3,59	0,24	3,63	66,17	6,80

В осях дендритов в аустените образовалось большее количество дисперсных частиц силицидов никеля, марганца и железа, а в междендритных пространствах сосредоточены бориды железа Fe_2B (рис 8, *б* и табл. 4). Присутствие во внутреннем слое кремния и хрома осуществит образование при окислении защитной пленки Cr_2O_3 и SiO_2 , которые, как известно, обеспечивают надежную защиту от высокотемпературного окисления.

Выводы

Предложены составы слоев многослойных высокотемпературных покрытий для защиты поверхности прошивных оправок.

Первый слой толщиной 150...200 мкм получен плазменным напылением самофлюсующихся порошков систем Fe-Cr-Mn-V-Si-C-B и Fe-Ni-Mn-Si-C-B и характеризуется высокой твердостью (до 1400 HV 0,05) за счет упрочня-

ющих фаз карбидов, силицидов и боридов, хаотично расположенных в ферритной для порыва 1 и аустенитной для покрытия 2 матрице. Его назначение – обеспечить высокую износостойкость, а также стойкость к высокотемпературному окислению за счет образования защитных оксидных пленок SiO_2 и Cr_2O_3 .

Второй слой получен напылением в потоке плазмы смеси жаростойких самофлюсующихся порошков и порошка железа в соотношении 1:1 для осуществления плавного перехода свойств между содержащими оксиды и металлическими слоями. Толщина его составила 250 мкм, микротвердость 800 HV 0,05. Слой состоит из тех же фаз, что и первый слой, но с дополнительным количеством ферритных зерен, свободных от упрочняющих фаз.

Третий металлооксидный слой, формирующийся при плазменном напылении порошка железа в окислительной атмосфере, предназначен для восстановления поверхностного слоя оксидов после его износа при рабочих температурах прошивных оправок. Толщина его 350 мкм, микротвердость 300 HV 0,05. Слой представляет собой механическую смесь зерен феррита и оксидов железа.

Четвертый поверхностный слой смеси оксидов $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ получен окислением поверхности металлооксидного третьего слоя плазменной горелкой. Назначение этого слоя – уменьшить коэффициент трения при эксплуатации прошивных оправок и снизить температуру их поверхности.

Список литературы

1. Газотермическое напыление: учебное пособие / Л.Х. Балдаев, В.Н. Борисов, В.А. Ваха-лин, Г.И. Ганноченко, А.Е. Затока, Б.М. Захаров, А.В. Иванов, В.М. Иванов, В.И. Калита, В.В. Кудин-нов, А.Ф. Пузряков, Ю.П. Сборщиков, Б.Г. Хамид-цев, Э.Я. Школьников, В.М. Ярославцев; под общ. ред. Л.Х. Балдаева. – М.: Маркет ДС, 2007. – 344 с. – ISBN 978-5-7958-0146-92.

2. Development of ion-plasma refractory metallic layers of heat-insulating coatings for cooled turbine rotor blades / S.A. Budinovskiy, S.A. Muboyadzhyan, A.M. Gayamov, P.V. Matveev // Metal Science and Heat Treatment. – 2014. – Vol. 55. – P. 652–657. – DOI: 10.1007/s11041-014-9684-2.

3. Tarasenko Yu.P., Tsareva N.N., Berdnik O.B. The structure and physical-mechanical properties of the heat-

resistant Ni-Co-Cr-Al-Y intermetallic coating obtained using rebuilt plasma equipment // Thermophysics and Aeromechanics. – 2014 – Vol. 1, N 5. – P. 641–650. – DOI: 10.1134/S0869864314050138.

4. Influence of modifying nanoadditives on the properties of a multilayer composite coating obtained by laser surfacing / A.N. Cherepanov, A.M. Orishich, A.G. Malikov, V.O. Drozdov, V.E. Ovcharenko, A.P. Pshenichnikov // The Physics of Metals and Metallography. – 2019. – Vol. 120, iss. 1. – P. 101–106. – DOI: 10.1134/S0031918X190100225.

5. Automatic remelting and enhanced mechanical performance of a plasma sprayed NiCrBSi coating / L. Chen, H. Wang, C. Zhao, S. Lu, Z. Wang, J. Sha, S. Chen, L. Zhang // Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 369. – P. 31–43. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.04.052.

6. Гузанов Б.Н., Косицын С.В., Пугачева Н.Б. Упрочняющие защитные покрытия в машиностроении. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 244 с. – ISBN 5-7691-1405-3.

7. Shevchenko O.I., Trekin G.E., Farber V.M. Distribution of chemical elements in structural components of a facing of a self-fluxing nickel alloy // Metal Science and Heat Treatment. – 1997. – Vol. 39, iss. 6. – P. 233–235. – DOI: 10.1007/bf02467225.

8. Otsubo F., Era H., Kishitake K. Structure and phases in nickel-base self-fluxing alloy coating containing high chromium and boron // Journal of Thermal Spray Technology. – 2000. – Vol. 9, iss. 1. – P. 107–113. – DOI: 10.1361/105996300770350131.

9. Du H., Lee S.W., Shin J.H. Study on porosity of plasma-sprayed coatings by digital image analysis method // Journal of Thermal Spray Technology. – 2005. – Vol. 14, iss. 4. – P. 452–461. – DOI: 10.1361/105996305X76450.

10. Porosity and its significance in plasma-sprayed coatings / J.G. Odhiambo, W. Li, Y. Zhao, C. Li // Coatings. – 2019. – Vol. 9 (7). – P. 460–479. – DOI: 10.3390/coatings9070460.

11. Zhou C.G. Yu Q.H. Nanostructured thermal barrier coatings // Thermal Barrier Coatings. – Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2011. – P. 75–96.

12. Влияние температуры оплавления на структуру и свойства самофлюсующихся покрытий на основе никеля / Е.Е. Корниенко, А.А. Никулина, А.Г. Баннов, В.И. Кузьмин, М. Мильдебрах, В.А. Безрукова, А.А. Жойдик // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2016. – № 4 (73). – С. 52–62. – DOI: 10.17212/1994-6309-2016-4-52-62.

13. Matthews S., Schweizer M. Optimization of arc-sprayed Ni-Cr-Ti coatings for high temperature corrosion applications // Journal of Thermal Spray Technology. – 2013. – Vol. 22, iss. 4. – P. 538–550. – DOI: 10.1007/s11666-013-9914-y.

14. Гузанов Б.Н., Пугачева Н.Б., Быкова Т.М. Эрозионная стойкость комбинированного многослойного покрытия для защиты ответственных деталей современных газово-турбинных двигателей // *Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures*. – 2021. – № 2. – С. 6–21. – DOI: 10.17804/2410-9908.2021.2.006-021.

15. Sivakumar R., Mordike B.L. High temperature coatings for gas turbine blades: a review // *Surface and Coatings Technology*. – 1989. – Vol. 37, iss. 2. – P. 139–160. – DOI: 10.1016/0257-8972(89)90099-6.

16. Пугачева Н.Б. Современные тенденции развития жаростойких покрытий на основе алюминидов железа, никеля и кобальта // *Diagnostics, resource and mechanics of materials and structures*. – 2015. – № 3. – С. 51–82. – DOI: 10.17804/2410-9908.2015.3.051-082.

17. Мубояджян С.А., Лесников В.П., Кузнецов В.П. Комплексные защитные покрытия турбинных лопаток авиационных ГТД. – Екатеринбург: Квист, 2008. – 208 с. – ISBN 5-900474-60-7.

18. Гузанов Б.Н., Обабков Н.В., Мигачева Г.Н. Разработка и исследование многослойных комбинированных покрытий высокотемпературного назначения // *Sciences of Europe*. – 2017. – № 16-1 (16). – P. 83–88.

19. Microstructural design of hardfacing Ni-Cr-B-Si-C alloys / I. Hemmati, V. Ocelik, J.T.M. De Hosson, R.M. Huizenga // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61, iss. 16. – P. 6061–6070. – DOI: 10.1016/j.actamat.2013.06.048.

20. Formation of a $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni-Cr}$ alloy layer by an electron beam cladding method and evaluation of the layer properties / J. Morimoto, N. Abe, F. Kuriyama, M. Tomie // *Vacuum*. – 2001. – Vol. 62, iss. 2–3. – P. 203–210. – DOI: 10.1016/S0042-207X(00)00439-5.

21. Structure, phase composition, and wear mechanisms of plasma-sprayed Nicrsib–20 wt.% TiB_2 coating / A.P. Umanskii, A.E. Terentiev, A.M. Kovalchenko, M.S. Storozhenko, I.V. Hussainova, M.M. Antonov // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2015. – Vol. 53, iss. 11–12. – P. 663–671. – DOI: 10.1007/s11106-015-9661-3.

22. Iida S., Hidaka Y. Influence of iron oxide of carbon steel on lubricating properties in seamless pipe hot rolling and the effectiveness of borax application // *Tetsu-to-Hagane / Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*. – 2010. – Vol. 96, iss. 9. – P. 550–556. – DOI: 10.2355/tetsutohagane.96.550.

23. Герасимов Ю.Л., Авдеев С.В., Бобарикин Ю.Л. Исследование влияния особенностей оксидированного покрытия прошивных оправок на их эксплуатационную стойкость // *Черные металлы*. – 2017. – № 7. – С. 46–49.

24. Вавилкин Н.М., Бухмиров В.В. Прошивная оправка. – М.: МИСиС, 2000. – 128 с. – ISBN 5-87623-052-9.

25. Oxidation behavior and mechanism of porous nickel-based alloy between 850 and 1000 °C / Y. Wang, Y. Liu, H. Tang, W. Li, C. Han // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2017. – Vol. 27, iss. 7. – P. 1558–1568. – DOI: 10.1016/S1003-6326(17)60177-8.

26. Темлянецев М.В., Осколкова Т.Н. Трещинообразование в процессах нагрева и охлаждения сталей и сплавов. – М.: Флинта: Наука, 2005. – 195 с. – ISBN 5-89349-913-1.

27. Сазоненко И.О., Земцов В.А., Юрчак А.Н. К вопросу повышения стойкости оправок прошивных станков // *Литье и металлургия*. – 2012. – № 4. – С. 135–138.

28. Толмачев В.С., Степанов А.И., Губин Ю.Г. Освоение прошивки гильз на стане конструкции ЭЗТМ // *Сталь*. – 2009. – № 7. – С. 56–58.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2022 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Chemical composition, structure and microhardness of multilayer high-temperature coatings

Nataliya Pugacheva^{1, a, *}, Yuri Nikolin^{2, b}, Tatiana Bykova^{1, c}, Larisa Goruleva^{1, d}

¹ Institute of Engineering Science, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 34 Komsomolskaya str., Yekaterinburg, 620049, Russian Federation

² Solid Flame Ltd., 54 Lenin Ave., box. 5, Yekaterinburg, 620075, Russian Federation

^a <https://orcid.org/0000-0001-8015-8120>, nat@imach.uran.ru, ^b <https://orcid.org/0000-0003-1070-2076>, sf.ekb@mail.ru,

^c <https://orcid.org/0000-0002-8888-6410>, tatiana_8801@mail.ru, ^d <https://orcid.org/0000-0001-8635-5213>, sherlarisa@yandex.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 29 July 2022

Revised: 29 August 2022

Accepted: 15 September 2022

Available online: 15 December 2022

Keywords:

Plasma spray

Powders

Coating

Microstructure

Dendrites

Microhardness

Funding

The work was carried out on the equipment of the Plastometriya Shared Use Center of the IMASH UB RAS in accordance with the state assignment on the topic No. AAAA-A18-118020790145-0.

ABSTRACT

Introduction. Plasma spraying is one of the modern and effective methods for coatings application for various purposes and compositions. With the help of thermal plasma flows, it is possible to spray almost any powder materials (ceramic, metal, metal-ceramic). Plasma spraying of multilayer protective coatings can be successfully used to increase the durability of pierced mandrels, which are the main tool in the production of hollow billets. The purpose of this work is to study the chemical composition, structure, and microhardness of multilayer high-temperature coatings of two different compositions deposited by plasma spraying, which are supposed to be used to increase the durability of pierced mandrels. **Materials and research methods.** The deposition of multilayer coatings of two compositions was carried out on a plasma-powder spraying unit with contact excitation of an arc discharge *UPN-60KM TSP2017*. Coatings were obtained by sequential deposition of three layers with different powder compositions. After deposition of all three coating layers, oxidative annealing was carried out at a temperature of 900°C to form a dense scale layer of $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ on the surface. The chemical composition of the coatings was studied by X-ray microanalysis using a *TESCAN* scanning electron microscope with an *OXFORD* attachment. The microstructure of the coatings was studied using a *NEOPHOT* metallographic microscope. Phase X-ray diffraction analysis was performed on a *SHIMADZU* diffractometer in $\text{K}\alpha$ -chromium radiation. Microhardness was measured on a *LEICA* hardness tester at a load of 50 g. **Results and discussion.** The nature of the distribution of chemical elements over the thickness of the coating, consisting of four layers, is established: an inner metal layer that provides protection against high-temperature corrosion; a transitional metal layer designed to equalize the thermal properties between the layers; α -Fe metal oxide layer and iron oxides and external thermal barrier oxide layer $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$. Coatings are characterized by a non-uniform distribution of structural components and microhardness over its thickness. The microhardness of the inner layer reaches 1,400 HV0.05, the transition layer is 800 HV0.05, and the metal oxide layer is 300 HV0.05.

For citation: Pugacheva N.B., Nikolin Yu.V., Bykova T.M., Goruleva L.S. Chemical composition, structure and microhardness of multilayer high-temperature coatings. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty)* = *Metal Working and Material Science*, 2022, vol. 24, no. 4, pp. 138–150. DOI 10.17212/1994-6309-2022-24.4-138-150. (In Russian).

References

1. Baldaev L.Kh., Borisov V.N., Vakhalin V.A., Gannochenko G.I., Zatoka A.E., Zakharov B.M., Ivanov A.V., Ivanov V.M., Kalita V.I., Kudinov V.V., Puzryakov A.F., Sborshchikov Yu.P., Khamitsev B.G., Shkol'nikov E.Ya., Yaroslavtsev V.M. *Gazotermicheskoe napylenie* [Thermal spray]. Moscow, Market DS Publ., 2007. 344 p. ISBN 978-5-7958-0146-9.

* Corresponding author

Pugacheva Nataliya B., D.Sc. (Engineering), Associate Professor,
Chief Researcher
Institute of Engineering Science, Ural Branch,
Russian Academy of Sciences,
34 Komsomolskaya str.,
620049, Yekaterinburg, Russian Federation
Tel.: 8 (343) 362-30-23, e-mail: nat@imach.uran.ru

2. Budinovskiy S.A., Muboyadzhyan S.A., Gayamov A.M., Matveev P.V. Development of ion-plasma refractory metallic layers of heat-insulating coatings for cooled turbine rotor blades. *Metal Science and Heat Treatment*, 2014, vol. 55, pp. 652–657. DOI: 10.1007/s11041-014-9684-2.
3. Tarasenko Yu.P., Tsareva N.N., Berdnik O.B. The structure and physical-mechanical properties of the heat-resistant Ni-Co-Cr-Al-Y intermetallic coating obtained using rebuilt plasma equipment. *Thermophysics and Aeromechanics*, 2014, vol. 1, no. 5, pp. 641–650. DOI: 10.1134/S0869864314050138.
4. Cherepanov A.N., Orishich A.M., Malikov A.G., Drozdov V.O., Ovcharenko V.E., Pshenichnikov A.P. Influence of modifying nanoadditives on the properties of a multilayer composite coating obtained by laser surfacing. *The Physics of Metals and Metallography*, 2019, vol. 120, iss. 1, pp. 101–106. DOI: 10.1134/S0031918X190100225.
5. Chen L., Wang H., Zhao C., Lu S., Wang Z., Sha J., Chen S., Zhang L. Automatic remelting and enhanced mechanical performance of a plasma sprayed NiCrBSi coating. *Surface and Coatings Technology*, 2019, vol. 369, pp. 31–43. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.04.052.
6. Guzanov B.N., Kositsyn S.V., Pugacheva N.B. *Uprochnyayushchie zashchitnye pokrytiya v mashinostroenii* [Hardening protective coatings in mechanical engineering]. Ekaterinburg, Ural Branch of the RAS Publ., 2004. 244 p. ISBN 5-7691-1405-3.
7. Shevchenko O.I., Trekin G.E., Farber V.M. Distribution of chemical elements in structural components of a facing of a self-fluxing nickel alloy. *Metal Science and Heat Treatment*, 1997, vol. 39, iss. 6, pp. 233–235. DOI: 10.1007/bf02467225.
8. Otsubo F., Era H., Kishitake K. Structure and phases in nickel-base self-fluxing alloy coating containing high chromium and boron. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2000, vol. 9, iss. 1, pp. 107–113. DOI: 10.1361/105996300770350131.
9. Du H., Lee S.W., Shin J.H. Study on porosity of plasma-sprayed coatings by digital image analysis method. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2005, vol. 14, iss. 4, pp. 452–461. DOI: 10.1361/105996305X76450.
10. Odhiambo J.G., Li W., Zhao Y., Li C. Porosity and its significance in plasma-sprayed coatings. *Coatings*, 2019, vol. 9 (7), pp. 460–479. DOI: 10.3390/coatings9070460.
11. Zhou C.G. Yu Q.H. Nanostructured thermal barrier coatings. *Thermal Barrier Coatings*. Cambridge, UK, Woodhead Publishing, 2011, pp. 75–96.
12. Kornienko E.E., Nikulina A.A., Bannov A.G., Kuz'min V.I., Mildebrath M., Bezrukova V.A., Zhoidik A.A. Vliyaniye temperatury oplavleniya na strukturu i svoystva samoflyusuyushchikhsya pokrytii na osnove nikelya [The influence of flowing temperature on the structure and properties of the self-fluxing coatings]. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2016, no. 4 (73), pp. 52–62. DOI: 10.17212/1994-6309-2016-4-52-62.
13. Matthews S., Schweizer M. Optimization of arc-sprayed Ni-Cr-Ti coatings for high temperature corrosion applications. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, vol. 22, iss. 4, pp. 538–550. DOI: 10.1007/s11666-013-9914-y.
14. Guzanov B.N., Pugacheva N.B., Bykova T.M. Corrosion and erosion resistance of the combined multilayer coating for the protection of critical parts of modern gas turbine engines. *Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures*, 2021, iss. 2, pp. 6–21. DOI: 10.17804/2410-9908.2021.2.006-021. (In Russian).
15. Sivakumar R., Mordike B.L. High temperature coatings for gas turbine blades: a review. *Surface and Coatings Technology*, 1989, vol. 37, iss. 2, pp. 139–160. DOI: 10.1016/0257-8972(89)90099-6.
16. Pugacheva N.B. Modern trends in the development of heat-resistant coatings based on iron, nickel and cobalt aluminides. *Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures*, 2015, iss. 3, pp. 51–82. DOI: 10.17804/2410-9908.2015.3.051-082. (In Russian).
17. Muboyadzhyan S.A., Lesnikov V.P., Kuznetsov V.P. *Kompleksnyye zashchitnye pokrytiya turbinnykh lopatok aviatsionnykh GTD* [Complex protective coatings for turbine blades of aircraft gas turbine engines]. Ekaterinburg, Kvist Publ., 2008. 208 p. ISBN 5-900474-60-7.
18. Guzanov B.N., Obabkov N.V., Migacheva G.N. Development and research of multi-layer composite coatings high temperature. *Sciences of Europe*, 2017, iss. 16-1 (16), pp. 83–88. (In Russian).
19. Hemmati I., Ocelik V., Hosson J.T.M. De, Huizenga R.M. Microstructural design of hardfacing Ni-Cr-B-Si-C alloys. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, iss. 16, pp. 6061–6070. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.06.048.
20. Morimoto J., Abe N., Kuriyama F., Tomie M. Formation of a Cr₃C₂/Ni-Cr alloy layer by an electron beam cladding method and evaluation of the layer properties. *Vacuum*, 2001, vol. 62, iss. 2–3, pp. 203–210. DOI: 10.1016/S0042-207X(00)00439-5.

21. Umanskii A.P., Terentiev A.E., Kovalchenko A.M., Storozhenko M.S., Hussainova I.V., Antonov M.M. Structure, phase composition, and wear mechanisms of plasma-sprayed Nicrsib–20 wt.% TiB₂ coating. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2015, vol. 53, iss. 11–12, pp. 663–671. DOI: 10.1007/s11106-015-9661-3.
22. Iida S., Hidaka Y. Influence of iron oxide of carbon steel on lubricating properties in seamless pipe hot rolling and the effectiveness of borax application. *Tetsu-to-Hagane / Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 2010, vol. 96, iss. 9, pp. 550–556. DOI: 10.2355/tetsutohagane.96.550.
23. Gerasimov Yu.L., Avdeev S.V., Bobarikin Yu.L. Issledovanie vliyaniya osobennostei oksidirovannogo pokrytiya proshivnykh opravok na ikh ekspluatatsionnuyu stoikost' [Study of the effect of features of oxidized coating of piercing plugs on their operating resistance]. *Chernye metally*, 2017, no. 7, pp. 46–49. (In Russian).
24. Vavilkin N.M., Bukhmirov V.V. *Proshivnaya opravka* [Stitching mandrel]. Moscow, MISiS Publ., 2000. 128 p. ISBN 5-87623-052-9.
25. Wang Y., Liu Y., Tang H., Li W., Han C. Oxidation behavior and mechanism of porous nickel-based alloy between 850 and 1000 °C. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, vol. 27, iss. 7, pp. 1558–1568. DOI: 10.1016/S1003-6326(17)60177-8.
26. Temlyantsev M.V., Oskolkova T.N. *Treshchinoobrazovanie v protsessakh nagreva i okhlazhdeniya staley i spлавov* [Crack formation in the processes of heating and cooling of steels and alloys]. Moscow, Flinta Publ., Nauka Publ., 2005. 195 p. ISBN 5-89349-913-1.
27. Sazonenko I.O., Zemtsov V.A., Yurchak A.N. K voprosu povysheniya stoikosti opravok proshivnykh stanov [To the matter of stabilization of saddles of punch mills]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry Production and Metallurgy*, 2012, no. 4, pp. 135–138.
28. Tolmachev V.S., Stepanov A.I., Gubin Yu.G. Osvoenie proshivki gil'z na stane konstruktzii EZTM [Sleeve piercing on a Mill designed by OAO EZTM]. *Steel = Steel in Translation*, 2009, no. 7, pp. 56–58. (In Russian).

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2022 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).