

## ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.24'295:539.536

### МИКРОСТРУКТУРА, МИКРОТВЕРДОСТЬ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКИСЛЕНИЯ $Ni_3Ti$ И $Ni_3Ti + (Cr_3C_2 + 20NiCr)$ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ГАЗОПЛАМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

© 2020 г. Нагараджа Ч. Редди<sup>a, \*</sup>, Б. С. Аджай Кумар<sup>a</sup>, Х. Н. Редаппа<sup>a</sup>,  
М. Р. Рамеш<sup>b</sup>, Правееннатх Г. Коппад<sup>c, \*\*</sup>

<sup>a</sup>Машиностроительный факультет, Бангалорский институт технологии, Бангалор, 560004 Индия

<sup>b</sup>Машиностроительный факультет, Национальный институт технологии, Сараткал, 575025 Индия

<sup>c</sup>Машиностроительный факультет, CMR институт технологии, Бизнесгруппа Cyber Media Research,  
Бангалор, 560037 Индия

\*e-mail: cnraaja@gmail.com

\*\*e-mail: praveennath2007@gmail.com

Поступила в редакцию 04.10.2017 г.

После доработки 09.06.2018 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Представлены результаты разработки покрытий  $Ni_3Ti$  и  $Ni_3Ti + (Cr_3C_2 + 20NiCr)$ , нанесенных методом высокоскоростного газопламенного (HVOF) напыления на подложки из двух различных материалов – титанового сплава ASTM B3265 (Ti-15) и нержавеющей стали AISI 420 (MDN-420). Были изучены микроструктура, микротвердость и характеристики высокотемпературного окисления покрытий. Анализ микроструктуры и фазового состава покрытий до и после испытаний на циклическое окисление был проведен с помощью растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и элементного анализа. Пористость нанесенных покрытий была в пределах 2%. При этом на поперечных сечениях видно, что микроструктура носит слоистый характер, и присутствуют плотные слои материала. Благодаря высокой плотности и высокой силе сцепления отдельных слоев материала покрытия, микротвердость покрытий обоих составов была выше в сравнении с характеристиками материалов подложки. Изучение циклического окисления, проведенное на  $Ni_3Ti$  и  $Ni_3Ti + (Cr_3C_2 + 20NiCr)$ -покрытиях, показало, что окисная пленка состояла из различных окислов, таких как фазы NiO,  $NiCr_2O_4$  и  $Cr_2O_3$ . Формирование сплошной и защитной пленки фазы NiO – в случае  $Ni_3Ti$  покрытий, и фаз NiO и  $Cr_2O_3$  – в случае  $Ni_3Ti + (Cr_3C_2 + 20NiCr)$  покрытий, привело к стабилизации прироста веса, медленной скорости окисления при более высоких температурах.

**Ключевые слова:** высокоскоростное газопламенное напыление, рентгеновская дифракция, твердость, окисление, электронная микроскопия

**DOI:** 10.31857/S0015323020020138

#### ВВЕДЕНИЕ

Два последних десятилетия проводились интенсивные исследования в области совершенствования технологий обработки поверхности, учитывающие деградацию поверхностей деталей промышленных газотурбинных генераторов (ГТГ). Большинство указанных деталей работают в условиях очень высоких температур и прочих неблагоприятных факторов. Такие компоненты ГТГ как сама турбина и компрессор рассчитаны на работу в области температур 1000–1300°C, в средах, провоцирующих коррозию и эрозию, при экстремальных нагрузках в общей сложности в течение приблизительно 50000 ч. В таких условиях компоненты ГТГ склонны к высокотемпера-

турной коррозии и окислению, образованию слоя “накипи”, к эрозии и истиранию поверхности. Из всех перечисленных путей деградации, лишь их малая часть может быть устранена благодаря профилактической промывке и прочистке составляющих ГТГ. Большинство же исключить не удастся. Итак, чтобы обеспечивать структурную целостность деталей ГТ установок, обычно прибегают к нанесению на их поверхность защитных покрытий – металлических или керамических, в зависимости от типа деталей и условий эксплуатации [1, 2]. Формирование защитного покрытия обычно осуществляют методами термического напыления, такими как высокоскоростное газопламенное (ВСГП) напыление [3] или холодное

напыление [4], вакуумно-плазменное напыление [5], лазерное плакирование [6], ионно-дуговое осаждение [7], электроосаждение [8], золь-гелевая технология [9] и плазменно-электролитическое оксидирование [10].

Из всех вышеперечисленных методик создания покрытий, ВСГП напыление – метод, который позволяет получать покрытия хорошей толщины (~300 мкм), с минимальной пористостью, высокой твердостью и превосходной прочностью сцепления с подложкой, и это при относительно низкой себестоимости. Используя воспламенение кислорода и горючих топливных смесей, частицы порошка в полу- или полностью расплавленном состоянии осаждаются на подложке при скоростях ~800 м/с. Эта методика осаждения находит применение практически во всех случаях, когда детали подвергаются воздействию эрозии, коррозии и механического износа [11, 12]. В частности, в настоящее время эта методика используется при создании защитных покрытий деталей промышленных ГТГ, от которых требуется высокое сопротивление коррозии и окислению. Авторы работы [3] опубликовали результаты формирования Ni–5Al покрытий на подложках из суперсплавов на основе Ni и Fe по методике ВСГП-напыления. Частицы порошка сплава Ni–5Al размером 45–90 мкм подвергались осаждению на три различных подложки для получения покрытия толщиной ~200 мкм со средней пористостью примерно 2%. Такие покрытия, с высокой степенью сплошности, продемонстрировали микротвердость в пределах 210–272 HV. В другой работе – [13], авторы использовали методику ВСГП-напыления для нанесения NiCrFeSiB-покрытий на подложки из разных коррозионностойких трубных сталей. Результаты измерений пористости покрытий показали, что ее величина не превышала 0.5%. Для микроструктуры полученных покрытий было характерно слоистое строение, свидетельствующее, что формирование покрытий шло посредством осаждения полу- или полностью расплавленных капель-частиц порошка. Перечисленные исследования пролили свет на осаждение толстых покрытий с минимальной пористостью, что необходимо для получения хорошей адгезии материала покрытия с подложкой, для хороших эксплуатационных характеристик, таких как устойчивость к откольному разрушению и растрескиванию. Именно поэтому нам представляется необходимым оптимизировать такие параметры распыления как форма и размер частиц, расстояние между форсункой распыления и поверхностью подложки, а также соотношение кислорода и горючей смеси при сжигании с целью получения покрытия с хорошей структурой, лишенной явных неоднородностей [14].

Высокотемпературное окисление деталей ГТГ – это один из главных и наиболее изученных меха-

низмов деградации структуры, серьезно сказывающейся на работе всей ГТГ системы (за счет химического взаимодействия между кислородом из окружающей горячей газовой смеси и материалом деталей). Для успешной эксплуатации в условиях высокой температуры и подверженности окислению, материал покрытия должен быть способен к формированию на своей поверхности стабильной оксидной пленки с высокой адгезионной прочностью и низкой скоростью роста. В этом отношении материалы из сплавов на основе Ni, используемые для покрытий, весьма популярны благодаря их высоким функционально-эксплуатационным характеристикам при высоких температурах, таким как высокое сопротивление окислению и хорошая эрозионная износостойкость. Это нашло подтверждение в результатах работ по созданию Ni–20Cr, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–25(Ni–20Cr) и WC–20Cr–7Ni-покрытий на подложках из AISI 310L сталей методом ВСГП-напыления. Из трех вышеупомянутых покрытий, Ni–20Cr обеспечивает наибольшее сопротивление окислению, особенно при температурах >800°C. Это объясняется повышенной скоростью окисления WC из-за образования WO<sub>3</sub>, увеличивающейся с ростом температуры [15]. В другой работе [16] авторы изучали механизм окисления NiCrAlY-покрытия, нанесенного на суперсплав на основе никеля, при испытании на окисление (до 200 циклов) при температуре 900°C на воздухе. Сначала, после первых нескольких циклов, был отмечен рост пленки оксида алюминия и слоя Ni(Al, Cr)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, которые с увеличением числа циклов от 50 до 100 образовали непрерывный приповерхностный слой. Окончательно, на этапе заключительных циклов, слой оксида алюминия формировался на фоне растворения Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> слоя, защищавшего низлежащий материал суперсплава. В дальнейшем, для случая высокотемпературных приложений, было испробовано новое интерметаллическое соединение – Ni<sub>3</sub>Ti, причем, главным образом, из-за его тетрагональной кристаллической структуры и высокой точки плавления (1380°C). Этот интерметаллид обладает топологически плотноупакованной структурой, благодаря чему он отличается высокой химической и термической стабильностью. Вместе с этим для Ni<sub>3</sub>Ti, в общем случае, характерна высокая прочность при повышенных температурах и хорошая деформируемость – при пониженных. В сравнении с другими интерметаллидами, фаза Ni<sub>3</sub>Ti при температурах выше 750°C обладает повышенной стабильностью и способна (при повышенных температурах эксплуатации) сохранять неизменную прочность [17, 18].

Данная работа сосредоточена на создании Ni<sub>3</sub>Ti и Ni<sub>3</sub>Ti + (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 20NiCr)-покрытий на двух различных подложках – из нержавеющей стали AISI 420 и из титанового сплава ASTM

**Таблица 1.** Химический состав материала подложек

Подложка	Fe	Cr	Si	Mn	Ni	C	O <sub>2</sub>	N	Ti
MDN-420	Основа	13.79	0.47	0.71	0.50	0.17	–	–	–
Ti-15	0.25	–	–	–	–	–	0.2	0.06	Основа

В348, по методике ВСГП напыления. Полученные покрытия были аттестованы с точки зрения их микроструктуры, микротвердости и пористости. Испытание на циклическое (50-циклов) окисление при 650°C было проведено как для самих подложек из стали и титанового сплава, так и для покрытий с упомянутыми интерметаллическими фазами. Микроструктура до и после окисления была аттестована методами анализа рентгеновской дифракции (РД), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновского картирования.

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

**Нанесение покрытия.** Создание Ni<sub>3</sub>Ti-покрытия сочетанием методик механического легирования и ВСГП напыления в деталях описано в нашей предыдущей работе [19]. Здесь представлено лишь краткое описание получения указанного покрытия. Исходные порошки составных компонентов Ni (чистоты 99.9%, размер частиц порошка – 45 мкм) и Ti (99.9%, 40 мкм) были взяты в пропорции Ni75:Ti25 (вес. %) и подвергнуты размолу в шаровой мельнице. Образовавшийся в результате 11 ч механического легирования порошок Ni<sub>3</sub>Ti был использован для распыления ВСГП методом на две разные подложки. В качестве подложек были использованы нержавеющая сталь марки AISI 420 (MDN-420) и титановый сплав ASTM B265 (Ti-15). Материалы подложки были поставлены компанией Mishra Dhatu Nigam ЛТД, Хайдарабад, Индия. Химический состав подложек приведен в табл. 1. Для нанесения покрытия размер образцов подложек был выбран 25 × 25 × 5 мм<sup>3</sup>. Для распыления был использован распылитель модели METCO DJ2600 (производства Sulzer-Metco, концерн Зульцер АГ, Швейцария). Параметры процесса ВСГП напыления, выбранные нами, перечислены в табл. 2. Перед распылением поверхности подложек прошли пескоструйную обработку (оксидом алюминия) с целью обеспечить в дальнейшем качественную адгезию с наносимым покрытием. Для сравнения, наряду с Ni<sub>3</sub>Ti, было также нанесено покрытие Ni<sub>3</sub>Ti + (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 20NiCr). Во время ВСГП-процесса порошки Ni<sub>3</sub>Ti и Ni<sub>3</sub>Ti + (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 20NiCr) распыляли на выбранные подложки посредством сверхзвуковой струи, генерируемой горением смеси кислорода и сжиженного углеводородного газа. Для получения покрытия толщиной 250–300 мкм, циклы распыления повторялись до 10 раз.

**Аттестация и испытания.** Фазовый анализ порошков, механически легированных при размоле различной продолжительности, был проведен РД-методом (на дифрактометре модели PANalytical X’pert 3) в Cu K<sub>α</sub>-излучении (с длиной волны 0.1789 нм). Идентификацию пиков производили с привлечением базы данных JCPDF-ICDD, 2003 (Международного центра дифракционных исследований). Морфологию частиц порошка Ni<sub>x</sub>Ti<sub>x</sub> отслеживали на разных этапах механосинтеза с привлечением РЭМ (на микроскопе Tescan Vega 3). Значения плотности покрытий рассчитывали согласно стандарту ASTM C135-96 (2003) методом гидростатического взвешивания. Далее, испытание на пористость для обоих покрытий проводили в соответствии с рекомендациями ASTM E 2109-01 (по Методу А), для установления пористости в процентах. Микротвердость осажденного покрытия и материала подложки измеряли по методу Виккерса на твердомере модели ММТ Х7 (фирмы Matsuzawa, Япония) с использованием нагрузки 100 гр. Значения микротвердости рассчитывали из соотношения

$$H_v = 189\,030 \times F/(d)^2,$$

где *F* – нагрузка в Н, а *d* – длина диагонали индентора в мкм. Строили зависимость микротвердости покрытий от расстояния до границы контакта подложки с покрытием.

**Таблица 2.** Параметры процесса ВСГП напыления

Скорость истечения кислорода, л/мин	250
Скорость подачи топлива, л/мин	60–70
Скорость воздушного потока, л/мин	700
Расстояние до поверхности напыления, м	0.20–0.25
Скорость подачи порошковой смеси, Н/мин	0.30–0.50
Напор (подачи) топлива, Н/м <sup>2</sup>	68 × 10 <sup>4</sup>
Давление в системе подачи кислорода, Н/м <sup>2</sup>	98 × 10 <sup>4</sup>
Напор (подачи) воздуха, Н/м <sup>2</sup>	54 × 10 <sup>4</sup>
Давление в системе подачи азота, Н/м <sup>2</sup>	49 × 10 <sup>4</sup>

**Таблица 3.** Пористость и плотность исследованных покрытий

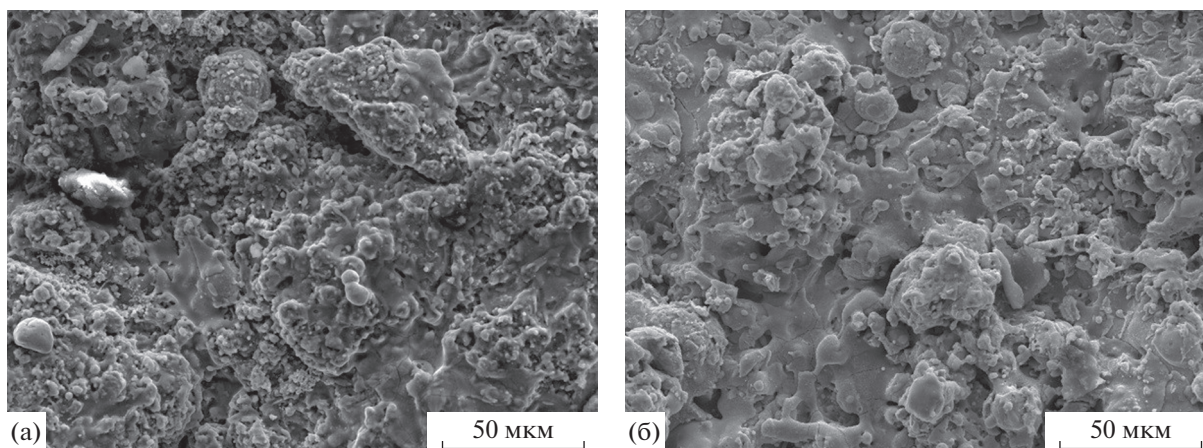
Материал покрытия	Пористость, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Ni <sub>3</sub> Ti	>1<2	5.579
Ni <sub>3</sub> Ti + (Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> + 20NiCr)	>1<2	2.585

**Испытание на циклическое окисление.** Подложки (из стали и титанового сплава) без покрытий, и покрытые Ni<sub>3</sub>Ti и Ni<sub>3</sub>Ti + (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 20NiCr), были подвергнуты циклическому (в течение 50 циклов) окислению на воздухе при температуре 650°C в печи с карбид-кремниевыми нагревателями. Перед испытанием поверхность образцов как с покрытием, так и без покрытия была отшлифована до зеркального блеска с использованием алмазной пасты с зернистостью абразива 1 мкм. Взвешивание всех образцов проводили до и после указанного испытания на электронных весах с ошибкой, не превышавшей 1 миллиграмм. После испытания на окисление все образцы были подвергнуты рентгенографическим, рентгеноструктурным и РЭМ-исследованиям для получения информации о сформировавшихся фазах и их составе.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Микроструктура.** В табл. 3 представлены значения пористости Ni<sub>3</sub>Ti- и Ni<sub>3</sub>Ti + (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 20NiCr)-покрытий. Эти значения находятся в пределах 1–2%. Минимальная величина пористости обусловлена, в основном, нерасплавленными или частично расплавленными частицами, входящими в состав Ni<sub>3</sub>Ti и Ni<sub>3</sub>Ti + (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 20NiCr)-покрытий. Малая пористость говорит о том, что части-

цы, распылявшиеся с высокой скоростью и при высокой температуре, отличающей ВСГП-методу напыления, при соударении с мишенью локально инициировали деформацию, достаточную для обеспечения высокого сцепления между отдельными фрагментами распыляемого материала. Существенная степень деформации сталкивающихся с подложкой частиц необходима для получения плотной компактной микроструктуры с минимальной пористостью и без каких-либо поверхностных трещин. На рис. 1а и 1б представлены РЭМ-изображения поверхностей Ni<sub>3</sub>Ti- и Ni<sub>3</sub>Ti + (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 20NiCr)-покрытий на титановой подложке (Ti-15). На микроизображениях видно, что для обоих покрытий характерно присутствие как частично расплавленных, так и нерасплавленных частиц. На снимках внешней поверхности покрытия видны крепко связанные, пространственно плотноупакованные частицы. На рис. 2а и 2б представлены РЭМ-изображения микроструктуры поперечных сечений (по толщине) покрытий обоих типов. По мере осаждения материала покрытия на стационарную подложку формируется ламельная структура с минимальной пористостью. В большинстве случаев отмечено, что наличие пористости или любых включений инородного происхождения, визуализирующееся на изображениях межламельных границ как темные пятна, вообще было не характерно для обсуждаемых микрофотографий. Хорошо известно, что процесс ВСГП-напыления включает осаждение полурасплавленных и расплавленных частиц, в нашем случае оказалось, что часть частиц большого размера оказалась осаждается в полурасплавленном и твердом состоянии, как показано на рис. 2. Далее, эти Ni<sub>3</sub>Ti- и Ni<sub>3</sub>Ti + (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 20NiCr)-частицы испытали деформацию от столкновения с подложкой, что привело к образованию плотной структуры. Было зафиксировано, что толщина



**Рис. 1.** РЭМ-изображения морфологии структуры внешней поверхности (а) Ni<sub>3</sub>Ti и (б) Ni<sub>3</sub>Ti + (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 20NiCr)-покрытия.

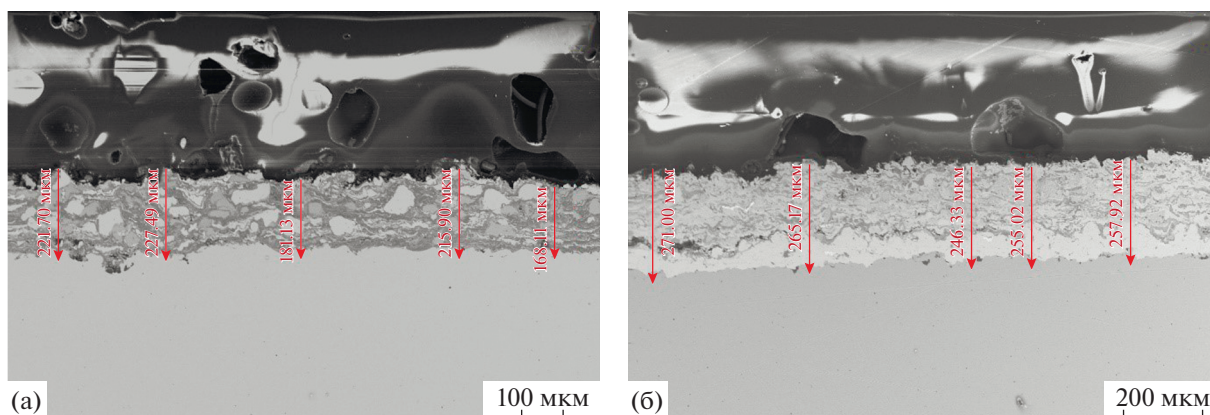


Рис. 2. РЭМ-изображения структуры поперечных сечений образцов и толщина покрытий (а)  $Ni_3Ti$  и (б)  $Ni_3Ti + (Cr_3C_2 + 20NiCr)$ .

$Ni_3Ti$  покрытий оказалась от 160 до 230 мкм, тогда как у  $Ni_3Ti + (Cr_3C_2 + 20NiCr)$ -покрытий – от 240 до 280 мкм. Для обоих покрытий была характерна плотная структура материала, без какой-либо пористости. Это свидетельствовало об оптимальности выбранных параметров процесса распыления. Аналогичные наблюдения приводятся в работах других авторов, где была отмечена ламельная структура, формирование которой задается размером частиц распыляемого порошка и параметрами ВСП-напыления [20, 21].

**Микротвердость.** Данные по микротвердости  $Ni_3Ti$ - и  $Ni_3Ti + (Cr_3C_2 + 20NiCr)$ -покрытий, нанесенных на две различные подложки – AISI 420 сталь и титан марки Ti-15, приведены на рис. 3 и рис. 4. Как ясно из рис. 3, значения микротвердости материала подложек составляли 250 и 145 HV для MDN-420 и Ti-15 соответственно; для  $Ni_3Ti$ -

покрытия на подложках из стали MDN-420 и титана Ti-15 эти значения были 610 и 635 HV соответственно. На рис. 4 значения микротвердости для  $Ni_3Ti + (Cr_3C_2 + 20NiCr)$ -покрытия на подложках из стали MDN-420 и титана Ti-15 были 550 и 565 HV соответственно. Как видно из профилей изменения микротвердости в обоих случаях, значение микротвердости покрытия практически не меняется по мере удаления от границы раздела подложка/покрытие.  $Ni_3Ti$ -покрытие отличалось более высокой микротвердостью в сравнении с  $Ni_3Ti + (Cr_3C_2 + 20NiCr)$ -покрытием в случаях обеих подложек. Наибольшая микротвердость была отмечена для  $Ni_3Ti$ -покрытия на подложке из Ti-15. Наименьшая же твердость была зафиксирована в случае  $Ni_3Ti + (Cr_3C_2 + 20NiCr)$ -покрытия на подложке из MDN-420. Повышенные значения микротвердости объясняется более

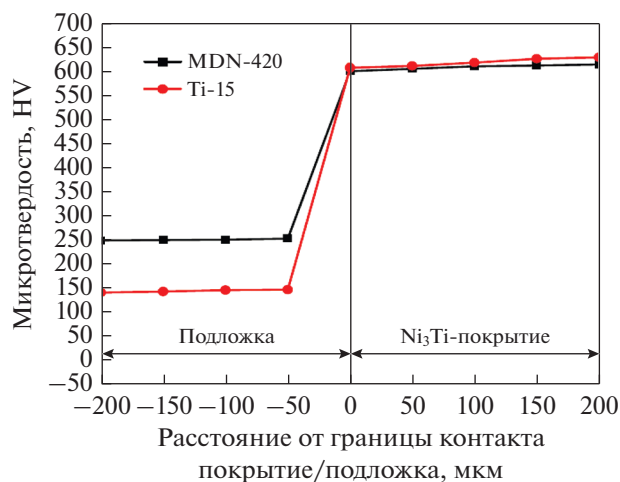


Рис. 3. Профиль микротвердости  $Ni_3Ti$ -покрытия, нанесенного методом ВСП напыления на подложки из MDN-420 и Ti-15.

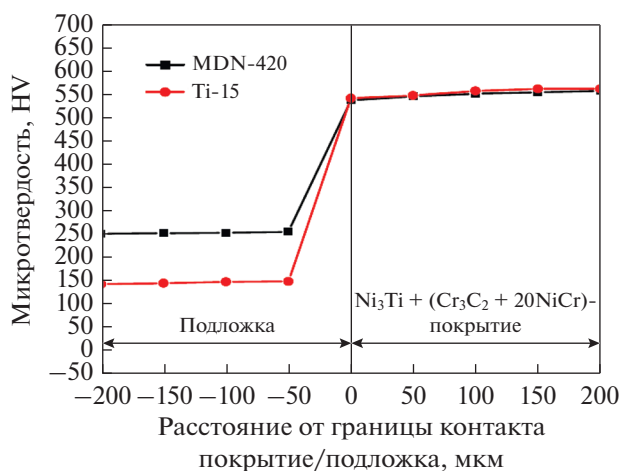


Рис. 4. Профиль микротвердости  $Ni_3Ti + (Cr_3C_2 + 20NiCr)$ -покрытия, нанесенного методом ВСП-напыления на подложки из MDN-420 и Ti-15.

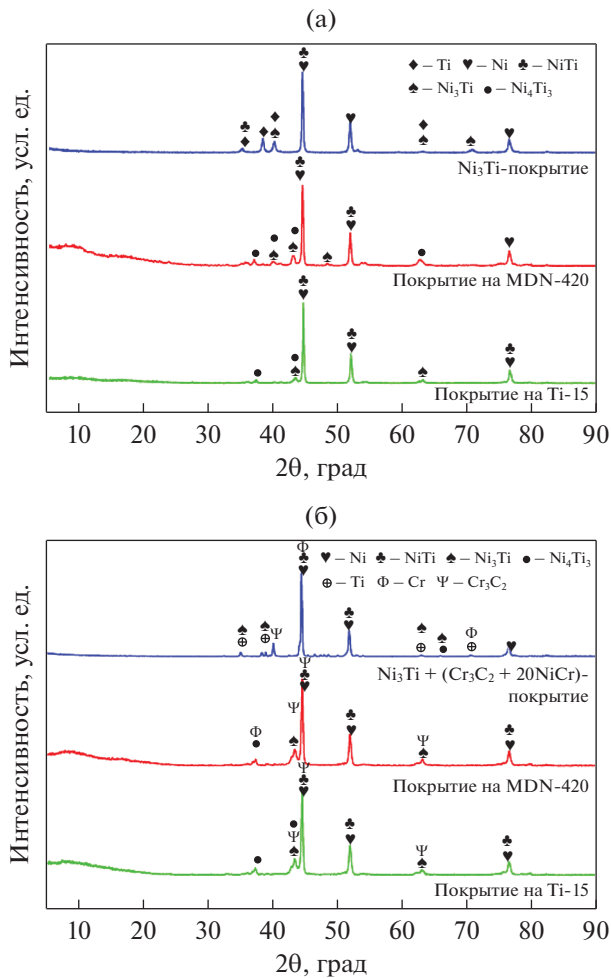


Рис. 5. Рентгенограммы порошковых материалов и покрытий (а)  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ -, (б)  $\text{Ni}_3\text{Ti} + (\text{Cr}_3\text{C}_2 + 20\text{NiCr})$ .

высокой плотностью, более низкой пористостью и высокой силой сцепления между отдельными расплюснутыми частицами порошка в покрытии  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  в сравнении со случаем, характерным для покрытия –  $\text{Ni}_3\text{Ti} + (\text{Cr}_3\text{C}_2 + 20\text{NiCr})$ .

**Рентгеновский анализ перед циклическим окислением.** На рис. 5 представлены рентгенограммы порошков  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  и  $\text{Ni}_3\text{Ti} + (\text{Cr}_3\text{C}_2 + 20\text{NiCr})$  после механоактивации в шаровой мельнице и после их ВСГП-напыления на две различные подложки из титана и стали. На рис. 5а видно, что в механоактивированной порошковой смеси присутствуют интерметаллиды  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  и  $\text{NiTi}$ . Кроме этого, отмечены и следы интерметаллида  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ . В случаях  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ -покрытия на подложках Ti-15 и MDN-420 однозначно показано, что после завершения процесса ВСГП-напыления интерметаллид  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  не обнаружил признаков фазового превращения. На рис. 5б мы имеем дело с тремя рентгенограммами, отвечающими результатам исследования

$\text{Ni}_3\text{Ti} + (\text{Cr}_3\text{C}_2 + 20\text{NiCr})$ -порошка и подложек из Ti-15 титана и MDN-420 стали с покрытием из интерметаллидно-карбидной смеси  $\text{Ni}_3\text{Ti} + (\text{Cr}_3\text{C}_2 + 20\text{NiCr})$ . Здесь каждая из составляющих покрытия –  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  и  $(\text{Cr}_3\text{C}_2 + 20\text{NiCr})$ , была приготовлена путем измельчения в шаровой мельнице. Также отмечено присутствие пиков высокой интенсивности, однозначно идентифицированных как  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  и  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . После завершения процесса ВСГП-напыления сохраняются те же пики высокой интенсивности, отсутствие фазовых превращений необходимо для получения требуемого состава материала покрытия. Вдобавок к этому ни в одном из случаев не была отмечена стадия аморфизации, как можно видеть на рентгенограммах от обоих материалов покрытий на рис. 5а и 5б. Аморфизация обычно характеризуется нестандартным уширением рентгеновских линий в интервале  $2\theta$ . Между тем в обоих случаях отмечено наличие наиболее интенсивных линий Ni и Ti. Так что, РД анализ был проведен в основном для идентификации состава материала покрытия как после его механоактивации, так и после процесса нанесения покрытия. Отсутствие в обоих случаях каких-либо признаков протекания фазового превращения или аморфизации интерметаллидных соединений подтверждает правильность выбранного способа нанесения покрытий. Интересно отметить, что ни на одной из подложек, покрытых  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  и  $\text{Ni}_3\text{Ti} + (\text{Cr}_3\text{C}_2 + 20\text{NiCr})$ , не обнаружили формирования каких-либо оксидов. Хотя во многих исследовательских работах упоминается о присутствии оксидных фаз в составе покрытий на основе никеля, когда в качестве методики нанесения выбирают ВСГП напыление [22, 23]. Аналогичные результаты были получены для Ni–Ti-покрытия на подложке из титанового сплава TA2, нанесенного посредством лазерного плакирования, в котором у самого покрытия обнаружили различные интерметаллические включения. При этом формирования каких-либо оксидных фаз отмечено не было [24].

**Испытание окислением.** По результатам испытания на циклическое окисление были построены графики прироста веса образца с покрытием на единицу площади его поверхности ( $\text{мг}/\text{см}^2$ ) в зависимости от числа циклов окисления для  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ - и  $\text{Ni}_3\text{Ti} + (\text{Cr}_3\text{C}_2 + 20\text{NiCr})$ -покрытий на подложках из MDN-420 стали и Ti-15. Графики можно видеть на рис. 6а и 6б. Внешний вид этих графиков указывает на общую для них тенденцию: с ростом температуры испытания увеличивался и прирост веса. Из всех случаев покрытий,  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ -покрытие на подложке из Ti-15 продемонстрировало более высокое сопротивление окислению, тогда как стальная подложка с  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ -покрытием показала наименьшее сопротивление окислению. Прирост веса в обсуждаемом эксперименте в случаях  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ -по-

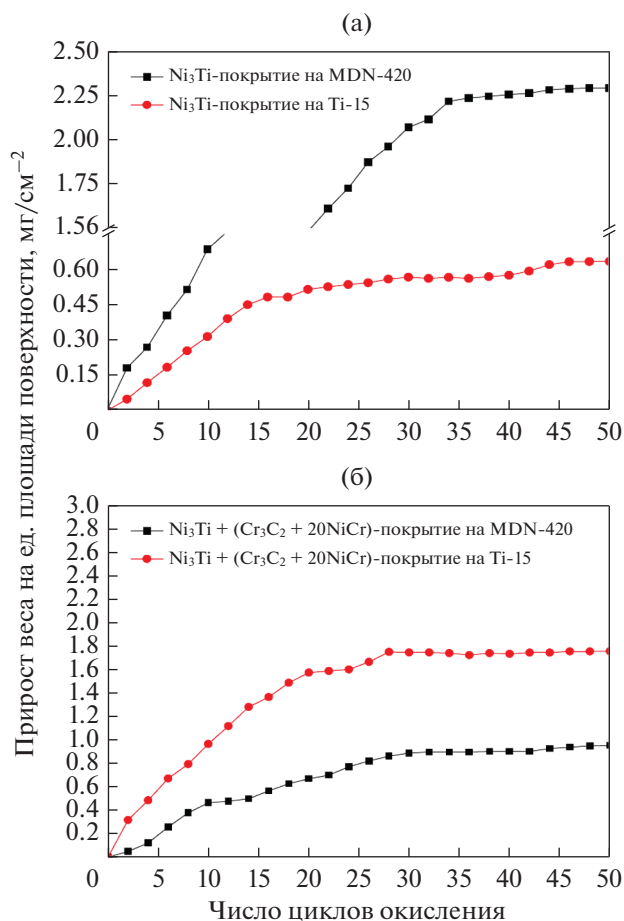


Рис. 6. Зависимость прироста веса от числа циклов для образцов с (а) Ni<sub>3</sub>Ti- и (б) Ni<sub>3</sub>Ti + (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 20NiCr)-покрытием, подвергнутых многоциклово-му окислению.

крытия на MDN-420 стали и Ni<sub>3</sub>Ti + (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 20NiCr)-покрытия на образцах из Ti-15 титанового сплава продемонстрировал корневую зависимость от числа циклов окисления. В свою очередь, Ni<sub>3</sub>Ti-покрытие на Ti-15 подложке и Ni<sub>3</sub>Ti + (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 20NiCr) на MDN-420 показали практически линейный прирост веса испытанных образцов. Это означает, что Ni<sub>3</sub>Ti покрытие, нанесенное непосредственно на титановый сплав, демонстрирует высокое сопротивление к окислению, но в случае MDN-420 подложки больший эффект в сопротивлении к окисления достигается, если использовать комбинированное покрытие Ni<sub>3</sub>Ti + (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 20NiCr). В случае Ni<sub>3</sub>Ti-покрытия, заметный прирост веса был отмечен на начальных 15 циклах окисления. Однако при установлении почти постоянной скорости окисления эффект прироста веса покрытия на Ti-15 подложке оказался мал. Это может быть обусловлено пренебрежимо малой диффузией кислорода после 15 циклов окисления для этого покрытия на Ti-15 подложке. С другой стороны, Ni<sub>3</sub>Ti + (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 20NiCr)-покрытие

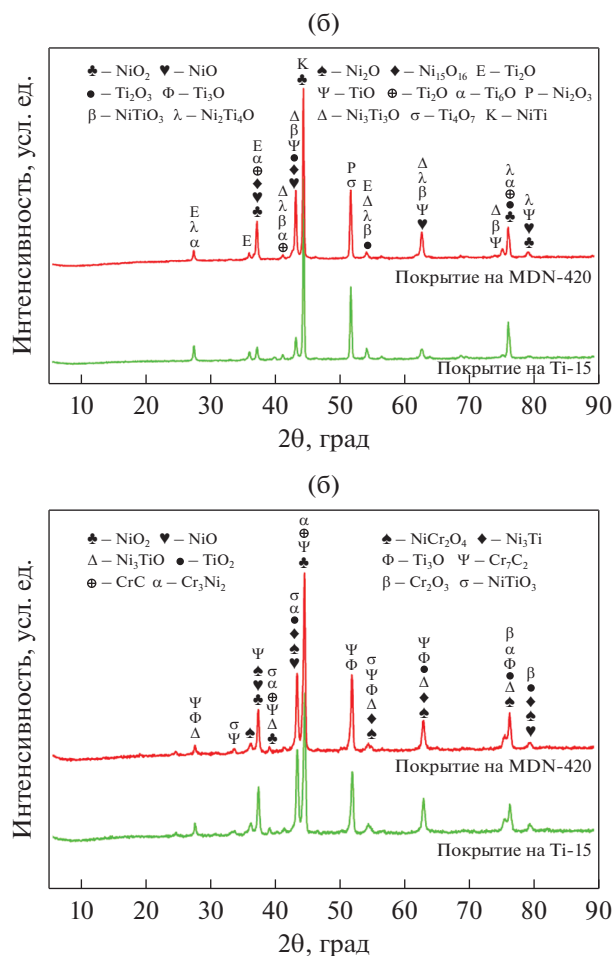
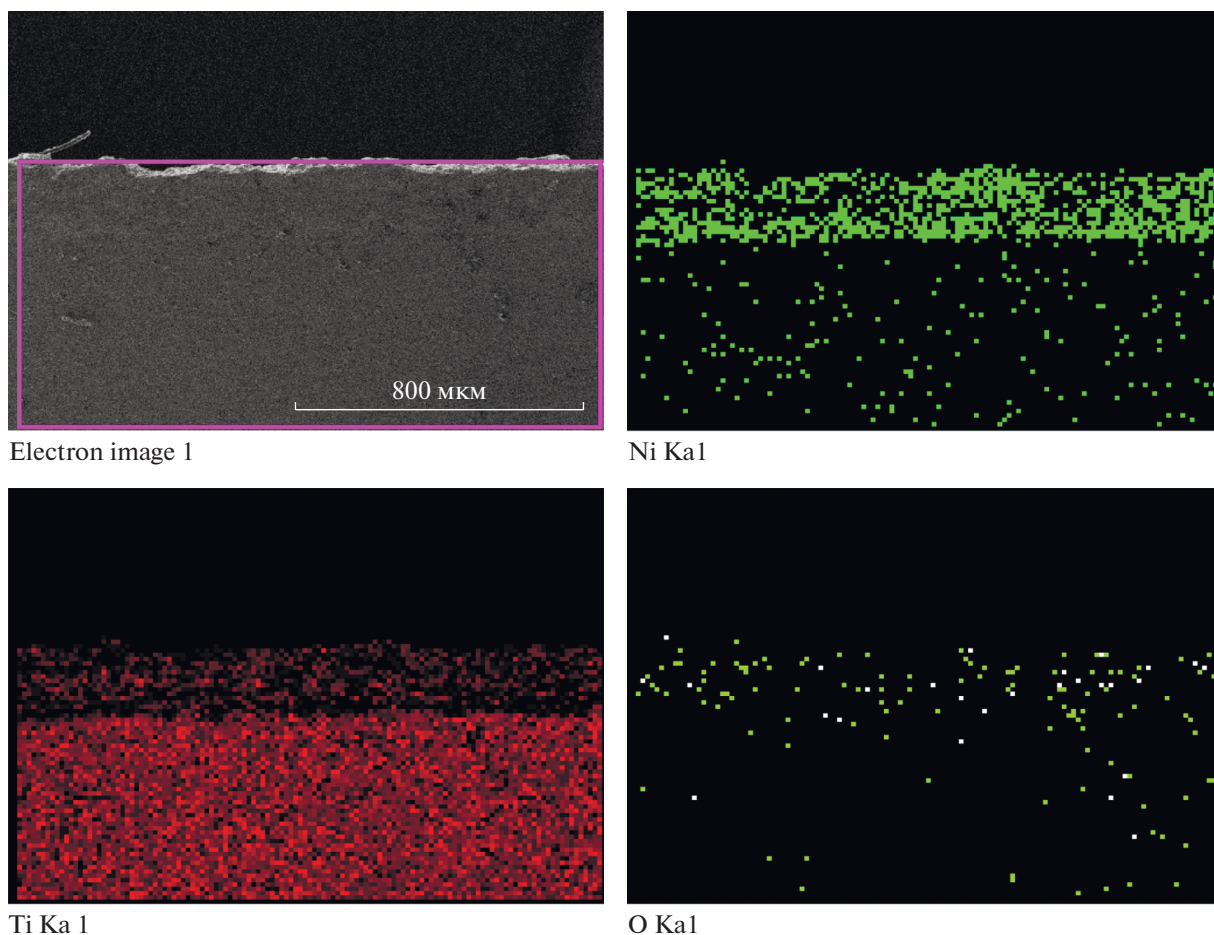


Рис. 7. Рентгенограммы (а) Ni<sub>3</sub>Ti- и (б) Ni<sub>3</sub>Ti + (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 20NiCr) покрытий после испытаний на окисление.

на подложке из Ti-15 титанового + сплава демонстрировало прирост веса вплоть до 30 циклов, после чего было отмечено установление постоянной скорости окисления. Это означает, что, хотя окисление было инициировано с большей скоростью, скорость окисления снижалась при более высоких температурах испытания [24, 25].

**Результаты рентгеноструктурного и химического анализа после испытаний на окисление.** Рентгенограммы для MDN-420 стальных и Ti-15 титановых образцов с Ni<sub>3</sub>Ti и Ni<sub>3</sub>Ti + (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> + 20NiCr)-покрытием после проведения испытаний на окисление представлены на рис. 7а и рис. 7б. В случае Ni<sub>3</sub>Ti-покрытия на обоих подложках преобладали фазы NiO, NiO<sub>2</sub>, TiO, Ti<sub>6</sub>O и Ni<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O. Эти оксиды формировались по всей площади поверхности при длительном окислении Ni<sub>3</sub>Ti-покрытия. Формирование же никелевой фазы не наблюдалось при увеличении продолжительности выдержки и температуры окисления. Такие оксиды, как NiO и NiO<sub>2</sub> росли очень быстрыми темпами, поэтому пики интенсивности, соответ-



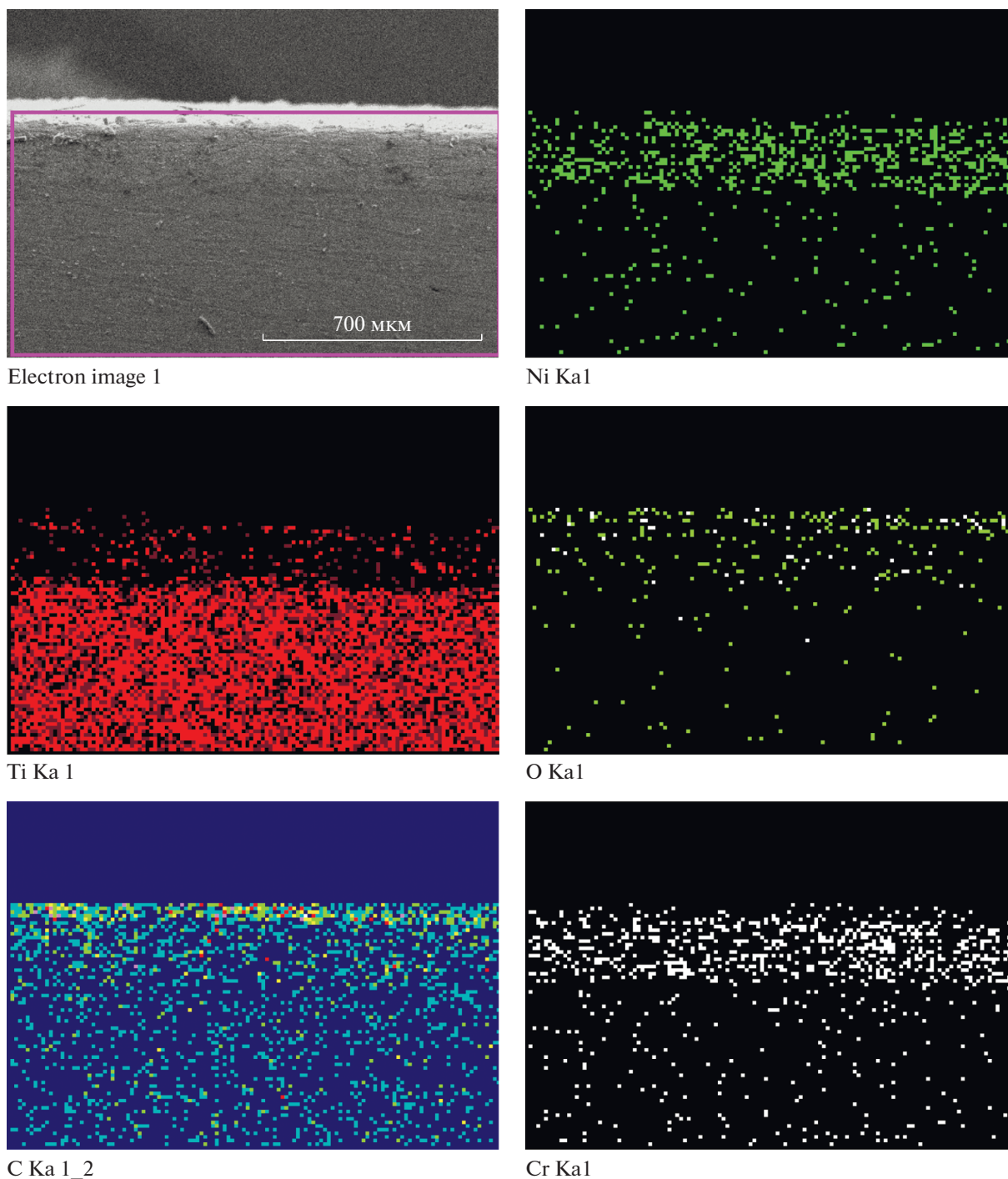
**Рис. 8.** Элементный состав слоев, полученный по рентгеновским спектрам, для поперечного сечения Ti-15 подложки с  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ -покрытием после испытания на окисление.

ствующие на рентгенограммах этим оксидам (см. рис. 7а), оказались высокими. Окисление при высоких температурах обычно приводит к внутренней диффузии ионов кислорода, а внешняя диффузия катионов никеля к образованию оксидов. Диффузия развивается по границам зерен, поскольку это наиболее легкий путь для атомов кислорода. Чтобы убедиться в этом, мы провели анализ химического состава поперечных сечений  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ -покрытия на Ti-15 подложке, результаты представлены на рис. 8. Как нетрудно убедиться, кислород покрывал всю площадь поверхности покрытия, что свидетельствует о внутренней диффузии ионов кислорода [26, 27]. Медленно растущая  $\text{NiO}$ -фаза образует сплошной слой на поверхности покрытия и демонстрирует слабую тенденцию к откольному разрушению, что вполне очевидно из меньшего прироста веса Ti-15 образцов с  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ -покрытием (см. рис. 6а).

В случае  $\text{Ni}_3\text{Ti} + (\text{Cr}_3\text{C}_2 + 20\text{NiCr})$ -покрытия, оксиды  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiO}_2$ ,  $\text{NiTiO}_3$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  оказались среди наиболее часто встречающихся фаз. Возможность образования оксидов на основе Cr,

такого, например, как  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , обеспечивается двумя способами. Первый состоит в том, что богатые хромом частицы во время своего распыления и в процессе испытания на окисление вступают в реакцию с кислородом с образованием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Второй связан с выделением  $\alpha$ -Cr из твердого раствора  $\text{NiCr}$  во время испытания на окисление. Этот Cr начинает мигрировать из покрытия к поверхности, что приводит к окислению с формированием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При наличии большого числа границ зерен, атомы хрома мигрируют наружу посредством зернограничной диффузии. Это утверждение находит хорошее подтверждение в результатах химического анализа, проведенного на  $\text{Ni}_3\text{Ti} + (\text{Cr}_3\text{C}_2 + 20\text{NiCr})$ -покрытии после испытаний на циклическое окисление. Как видно на рис. 9, хром присутствует во внешнем слое покрытия наряду с кислородом. Сопутствующими являются фазы  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiO}_2$  и  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , рост которых фиксируется при испытаниях на циклическое окисление большой продолжительности. Таким образом, медленно растущие оксидные пленки, таких как  $\text{NiO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , на поверхности покрытий защищают





**Рис. 9.** Элементный состав слоев, полученный по рентгеновским спектрам, для поперечного сечения Ti-15 подложки с  $Ni_3Ti + (Cr_3C_2 + 20NiCr)$ -покрытием после испытания на окисление.

низлежащую подложку от дальнейшего окисления и общей деградации материала [28, 29].

### ВЫВОДЫ

1. С привлечением ВСГП-методики напыления проведено успешное создание  $Ni_3Ti$  и  $Ni_3Ti +$

$(Cr_3C_2 + 20NiCr)$ -покрытий на различных промышленных сертифицированных газотурбинных материалах.

2. Измерения пористости обоих типов покрытий дали значения от 1 до 2%, что говорит о формировании плотной структуры с хорошими ко-

гезионными связями между частицами, ее образующими.

3. В случае обоих  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  и  $\text{Ni}_3\text{Ti} + (\text{Cr}_3\text{C}_2 + 20\text{NiCr})$ -покрытий образцы соответствующего материала демонстрировали более высокие значения микротвердости в сравнении с материалом подложки. Повышенные значения микротвердости объясняются высокой плотностью и низкой пористостью структуры и сильными когезионными связями между отдельными расплюсненными частицами материала покрытия из-за большой силы удара, создаваемой в процессе ВСГП напыления.

4. Испытания на циклическое окисление, проведенные на образцах с  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  и  $\text{Ni}_3\text{Ti} + (\text{Cr}_3\text{C}_2 + 20\text{NiCr})$ -покрытием, показали, что окисные поверхностные чешуйки покрытий состояли из различных оксидных фаз, таких как  $\text{NiO}$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Из всех этих фаз, образованных на внешней поверхности  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  и  $\text{Ni}_3\text{Ti} + (\text{Cr}_3\text{C}_2 + 20\text{NiCr})$ -покрытий, соответственно оксиды  $\text{NiO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в наибольшей степени способствовали замедлению скорости окисления при высоких температурах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kurz R. Gas turbine performance / Proceedings of Thirty-fourth turbomachinery symposium, Texas. September 12–15. 2005. P. 131–146.
2. Konter M., Thumann M. Materials and manufacturing of advanced industrial gas turbine components // J. Mater. Proces. Techn. 2001. V. 117. P. 386–390.
3. Mahesh R.A., Jayaganthan R., Prakash S. Oxidation behavior of HVOF sprayed Ni–5Al coatings deposited on Ni- and Fe-based superalloys under cyclic condition // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 475. P. 327–335.
4. Kaur N., Kumar M., Sharma S.K., Kim D.Y., Kumar S., Chavan N.M., Joshi S.V., Singh N., Singh H. Study of mechanical properties and high temperature oxidation behavior of a novel cold-spray Ni–20Cr coating on boiler steels // Appl. Surface Science. 2015. V. 328. P. 13–25.
5. Zhai C., Niu Y., Huang L., Pan H., Li H., Zheng X., Sun J. Microstructure characteristics and oxidation behavior of vacuum plasma sprayed tungsten disilicide coating // Ceramics International. 2016. V. 42. P. 18798–18805.
6. Partes K., Giolli C., Borgioli F., Bardi U., Seefeld T., Voltertsen F. High temperature behaviour of NiCrAlY coatings made by laser cladding // Surface and Coatings Technology. 2008. V. 202. P. 2208–2213.
7. Wang B., Gong J., Wang A.Y., Sun C., Huang R.F., Wen L.S. Oxidation behaviour of NiCrAlY coatings on Ni-based superalloy // Surface and Coatings Technology. 2002. V. 149. P. 70–75.
8. Srivastava M., Balaraju J.N., Ravisankar B., Anandan C., Grips V.K.W. High temperature oxidation and corrosion behaviour of Ni/Ni–Co–Al composite coatings // Appl. Surface Sci. 2012. V. 263. P. 597–607.
9. Teng S., Liang W., Li Z., Ma X. Improvement of high-temperature oxidation resistance of TiAl-based alloy by sol–gel method // J. Alloys Compounds. 2008. V. 464. P. 452–456.
10. Quan C., He Y., Zhang J. High temperature oxidation behavior of a novel Ni–Cr binary alloy coating prepared by cathode plasma electrolytic deposition // Surface and Coatings Technology. 2016. V. 292. P. 11–19.
11. Sidhu T. S., Prakash S., Agrawal R. D. Studies on the properties of high-velocity oxy–fuel thermal spray coatings for higher temperature applications // Mater. Sci. 2005. V. 41. P. 805–823.
12. Kaushal G., Singh H., Prakash S. Comparative High Temperature Analysis of HVOF Sprayed and Detonation Gun Sprayed Ni–20Cr Coating in Laboratory and Actual Boiler Environments // Oxidation of Metals. 2011. V. 76. P. 169–191.
13. Ramesh M.R., Prakash S., Nath S.K., Sapra P.K., Krishnamurthy N. Evaluation of Thermocyclic Oxidation Behavior of HVOF-Sprayed NiCrFeSiB Coatings on Boiler Tube Steels // J. Thermal Spray Techn. 2011. V. 20. P. 992–1000.
14. Cheng D., Xu Q., Lavernia E.J., Trapaga G. The effect of particle size and morphology on the in-flight behavior of particles during high-velocity oxyfuel thermal spraying // Metal. Mater. Trans. B. 2001. V. 32. P. 525–535.
15. Kunioishi C.T., Correa O.V., Ramanathan L.V. High temperature oxidation and erosion–oxidation behaviour of HVOF sprayed Ni–20Cr, WC–20Cr–7Ni and  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ –Ni–20Cr coatings // Surface Eng. 2006. V. 22. P. 121–127.
16. Rana N., Jayaganthan R., Prakash S. Stepwise Oxidation Mechanism of HVOF Sprayed NiCrAlY Coatings in Air // Trans. Indian Institute of Metals. 2014. V. 67. P. 393–400.
17. Ohira K., Kaneno Y., Takasugi T. Microstructure, mechanical property and oxidation property in  $\text{Ni}_3\text{Si}$ – $\text{Ni}_3\text{Ti}$ – $\text{Ni}_3\text{Nb}$  multi-phase intermetallic alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 399. P. 332–343.
18. Burkes D.E., Gottoli G., Moore J.J. Mechanical properties of porous combustion synthesized  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ – $\text{TiC}_x$  composites // Comp. Sci. Technology. 2006. V. 66. P. 1931–1940.
19. Reddy N.C., Kumar B.S.A., Ramesh M.R., Koppad P.G. Microstructure and Adhesion Strength of  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  Coating Prepared by Mechanical Alloying and HVOF // Phys. Met. Metal. 2018. V. 119. P. 462–468.
20. Lin Q.S., Zhou K.S., Deng C.M., Liu M., Xu L.P., Deng C.G. Deposition Mechanisms and Oxidation Behaviors of Ti–Ni Coatings Deposited in Low-Temperature HVOF Spraying Process // J. Thermal Spray Technology. 2014. V. 23. P. 892–902.
21. Song B., Pala Z., Voisey K.T., Hussain T. Gas and liquid-fuelled HVOF spraying of Ni50Cr coating: Microstructure and high temperature oxidation // Surface and Coatings Technology 2017. V. 318. P. 224–232.
22. Roy M., Pauschitz A., Bernardi J., Koch T., Franek F. Microstructure and mechanical properties of HVOF

- sprayed nanocrystalline  $\text{Cr}_3\text{C}_2-25(\text{Ni}20\text{Cr})$  coating // *J. Thermal Spray Technology*. 2006. V. 15. P. 372–381.
23. *Doolabi D.S., Rahimpour M.R., Alizadeh M., Pouladi S., Hadavi S.M.M.* Effect of high vacuum heat treatment on microstructure and cyclic oxidation resistance of *HVOF-CoNiCrAlY* coatings // *Vacuum*. 2017. V. 135. P. 22–33.
24. *Liu F., Mao Y., Lin X., Zhou B., Qian T.* Microstructure and high temperature oxidation resistance of Ti-Ni gradient coating on TA2 titanium alloy fabricated by laser cladding // *Optics and Laser Technology*. 2016. V. 83. P. 140–147.
25. *Ansari M., Shoja-Razavi R., Barekat M., Man H.C.* High-temperature oxidation behavior of laser-aided additively manufactured *NiCrAlY* coating // *Corrosion Science*. 2017. V. 118. P. 168–177.
26. *Birks N., Meier G.H., Pettit F.S.* Introduction to the High-Temperature Oxidization. Cambridge University Press, Second Edition, 2006. 338 p.
27. *Farrokhzad M.A.* High temperature oxidation behaviour of autocatalytic Ni–P–BN(h) coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2017. V. 309. P. 390–400.
28. *Ul-Hamid A.* TEM Study of Scale Microstructures Formed on Ni–10Cr and Ni–10Cr–5Al Alloys with and Without Y Addition // *Oxidation of Metals*. 2002. V. 58. P. 41–56.
29. *Lopez-Baez I., Martínez-Franco E., Poblano-Salas C.A., Trapaga-Martínez L.G.* Surface oxidation of  $\text{Ni}_{20}\text{Cr}/\text{Cr}_3\text{O}_2$  composite processed by ball milling and *HVOF* thermal spraying // *Vacuum*. 2017. V. 144. P. 27–35.