

Исследование содержания кислорода и азота в плазменных покрытиях на основе никеля

**В. И. Калита, Д. И. Комлев, А. А. Радюк, В. Ф. Шамрай,
А. Б. Михайлова, Б. А. Румянцев**

Исследовано содержание кислорода и азота в порошках на основе никеля и плазменных покрытиях из них. Напыляемые материалы на основе Ni разделили на четыре группы по механизму их взаимодействия с кислородом: 1) Ni, 2) сплавы, легированные Cr, 3) сплавы дополнительно легированные Al, 4) сплавы, имеющие более сложное легирование Cr, C, B, Si элементами, которые активно взаимодействуют с кислородом, в том числе с формированием газообразных оксидов. Легирование 20 Cr (здесь и далее в масс. %) снижает содержание кислорода в покрытии на 35 %, легирование 17 Cr – 10 Al снижает содержание кислорода в покрытии на 57 %, более сложное легирование 13,5 Cr – 2,7 Si – 1,65 B – 0,36 C снижает содержание кислорода в покрытии на 92 %. Повышение мощности плазменной струи увеличивает содержание кислорода в Ni – 20 Cr покрытии с 0,55 до 1,6 %. Повышение мощности плазменной струи и подогрев подложки перед напылением приводит к ограниченному повышению содержания кислорода в покрытиях Ni – 17 Cr – 10 Al – 1 Y и Ni – 15 Cr – 4 Fe – 0,8 C – 4,1 Si – 3,1 B при использовании насадки к плазматрону, устраняющей тепловое воздействие плазменной струи и ограничивающей поступление кислорода атмосферы в зоне формирования покрытия на подложке. В Ni – 17 Cr – 10 Al – 1 Y покрытии, напыленном с насадкой, содержится 0,48 масс. % O и 0,14 масс. % N, а при напылении без насадки — 2,31 масс. % O и 0,37 масс. % N. Повышение в покрытиях Ni, Ni – 20 Cr и Ni – 40 Cr содержания кислорода и азота совместно с формированием в этих покрытиях закаленной из жидкого состояния структуры определяет повышение микротвердости относительно значений для порошка в 1,6 – 1,9 раза.

Ключевые слова: плазменные, покрытия, сплавы, никеля, содержание, кислород, азот, микротвердость.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-8-68-77

Введение

Плазменное напыление используется для нанесения жаростойких, износостойких и коррозионно-стойких покрытий на деталях сложной формы. Как у любой инженерной разработки, у плазменного напыления есть свои особенности, которые в первую очередь определяются тем, что покрытия входят в класс порошковых материалов. Напыляемые частицы с размером 10 – 100 мкм двигаются к подложке в расплавленном состоянии и активно взаимодействуют с окружающей газовой атмосферой. Сферические частицы при соударении с подложкой деформируются в диски толщиной 1 – 10 мкм, дополнительно взаимодействуя с газовой атмосферой и раздельно затвердевают. В результате покрытия

надо рассматривать как пористые порошковые тела из окисленных напыленных частиц. При газотермических способах напыления содержание кислорода в Ni – 20 Cr покрытиях варьируется в широких пределах в зависимости от способа напыления: использование воды в качестве плазмы — 6,26 %, газопламенное напыление — 5,66 %, плазменное напыление — 2,99 %, высокоскоростное (сверхзвуковое) газопламенное напыление (HVOF) — 0,29 %, напыление в динамическом вакууме — 0,27 % [1]. Повышение скорости напыляемых частиц, снижение их температуры ниже температуры плавления, уменьшение концентрации кислорода атмосферы при напылении в камере не переводит покрытия в раздел монокристаллических материалов. Линзовидные поры, оксиды на поверхности напыленных частиц

действуют при механическом нагружении покрытий как трещины Гриффитса, покрытия разрушаются при начале пластического течения [2]. Такое положение дел в области газотермического напыления определяет необходимость дальнейшего развития двух научных направлений: металлургия напыления, прежде всего взаимодействие напыляемых частиц с газовой атмосферой напыления, и последующая термопластическая обработка покрытий с целью повышения когезии и адгезии покрытий. Последнее, по существу, предполагает сварку напыленных частиц между собой и с подложкой. Успех термопластической обработки будет во многом определяться состоянием, в котором покрытия будут находиться после напыления: состояние поверхности и внутреннего объема напыленных частиц.

Для снижения влияния атмосферы воздуха на процесс напыления используют насадки к плазмотрону, длина которых составляет от 20 до 95 % от длины дистанции напыления. Этот способ напыления называется напыление с местной защитой от атмосферы воздуха [2]. Конструкции этих насадок разнообразны и, видимо, еще далеки до оптимального варианта. Для различных напыляемых материалов приводятся отдельные данные по влиянию способа напыления на содержание кислорода в покрытиях. Наиболее простая газовая защита напыляемых частиц и плазменного потока организуется с помощью короткой насадки, пристыкованной к выходному торцу плазмотрона [3]. При расходах плазмообразующего газа 40 л/мин и защитного 150 л/мин уменьшается поступление воздуха к напыляемым частицам, а плазменная струя сохраняется в невозмущенном состоянии [3]. Цилиндрические насадки с диаметром большим диаметра конуса напыляемых частиц снижают окисление частиц в полете, но рециркуляция газового потока внутри насадки понижает скорость напыляемых частиц [2]. В [4] покрытие Ni – 14 Cr – 6 Al – 3 Co – 2 Y₂O₃ – 1 O – 0,7 C напыляли порошком с размером частиц 44 – 104 мкм на дистанции 120 мм с использованием цилиндрической насадки, внутрь которой дополнительно вводили 65 л/мин Ar, содержание кислорода в покрытии составило 1,35 %. В работе [5] алюминиевую насадку длиной 45 мм применяли для напыления на расстоянии 90 мм Ni – 20 Cr порошка с размером частиц 10 – 25 мкм, используя плазмообразующий газ Ar. Эта насадка не требует охлаждения, так как диаметр внутреннего цилиндра достаточно большой и позволяет избежать нагрева её плазмой [5]. При напылении NiCr порошка с дополнительным

введением защитного газа Ar с расходом 68 или 92 л/мин в выходную часть насадки через отверстие, направленные как внутрь насадки, так и в подложку, покрытие содержало 1,82 % O, при напылении без насадки — 3,82 % O. Длину насадки увеличивают до величины дистанции напыления для повышения эффективности защиты напыляемых частиц от атмосферы воздуха. В [6] использовали насадку длиной 110 мм с углом внутреннего конуса 11° при дистанции напыления 120 мм. Насадка сохраняет температуру и скорость напыляемых частиц на большей дистанции напыления. Твердый конус насадки обеспечивает высокие температуры потока, но может требовать охлаждения и быть подвержен налипанию частиц на внутренней поверхности. Газовая завеса не имеет этих недостатков, но снижает температуру плазменного потока, рассеивается в нижней части конуса напыляемых частиц и поэтому мало эффективна для защиты пятна напыления на подложке от атмосферы воздуха [6].

В начальную часть насадки вводили 5 л/мин защитного Ar, при большем расходе происходило снижение температуры напыляемых частиц [7]. Установлена зависимость величины зазора между выходным торцом насадки и подложкой и содержания кислорода в покрытии. При турбулентной плазменной струе, зазор должен быть менее 5 мм, чтобы окружающий воздух не поступал к месту формирования покрытия (пятно напыления), а если плазменная струя ламинарная, то размер зазора должен быть менее 1 мм. Содержание кислорода в зоне формирования покрытия составляло менее 0,5 %, когда размер зазора составляет менее 10 мм. При зазоре около 60 мм жесткая насадка не оказывает положительного влияния на процесс напыления [7]. В начальную часть конической насадки длиной 75 мм вводили азот или воздух и сравнили результаты по содержанию кислорода в покрытии из низколегированного железа со средним размером частиц 24 мкм с напылением без насадки [8]. При введении азота содержание кислорода было не высоким — 0,4 %, при использовании воздуха — 4,5 %, что немного выше, чем при напылении без насадки — 3,95 %.

Эффективность насадок повышается при уменьшении её внутреннего объема за счет снижения её входного выходного диаметров и угла конуса [9 – 12]. Конические насадки с углом 20°, длиной 25 и 90 мм использовали для напыления Ni – 20 Cr покрытий Ar – He плазмой на дистанциях напыления 100, 110 и 120 мм [9]. Оптимальный зазор между торцом насадки и подложкой составлял 10 мм. Защитный газ Ar или N₂ вводили внутрь

насадки через 24 отверстия диаметром в 1 мм по внутренней конической поверхности с расходом до 9 л/мин и дополнительно на выходном торце с расходом 300 л/мин. Твердость покрытия при нагрузке на индентор 300 Г минимальна 317 кГ/мм² при защитном газе аргоне, а при азоте — 335 – 346 кГ/мм² [9]. Очевидно, что такая насадка имеет преимущества перед насадками, описанными выше. Защитой зоны формирования покрытия на подложке является и плазмообразующий газ Ar – He с расходом 103 л/мин, итого мы имеем 403 л/мин в пересчете на газ при 25 °С, однако расход газа достаточно большой [9]. Очевидно, что применение насадки к плазмотрону позволяет уменьшить содержание кислорода в покрытиях. В данном исследовании для напыления использована насадка с начальным диаметром равным выходному диаметру сопла анода (6 мм) с углом раскрытия конуса 11°, равным углу конуса напыляемых частиц (разработка ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова). В этом случае защита напыляемых частиц от воздушной атмосферы может быть выше.

Цель данной работы — исследование влияния легирующих элементов на содержания кислорода и азота в покрытиях, напыленных одним способом. Использовали шесть материалов на основе никеля, с химическими элементами, по-разному взаимодействующими с кислородом и азотом при плазменном напылении.

Методика и материалы

Исследовали изменение содержания легких элементов — С, N и O при плазменном напылении порошков на основе никеля, в масс. %: Ni; Ni – 20 Cr; Ni – 40 Cr; Ni – 17 Cr – 10 Al – 1 Y; сплава ПГСП1 — Ni – 13,5 Cr – 4,5 Fe – 2,7 Si – 1,65 В – 0,36 С; сплава 12496 фирмы Castolin Eutectic — Ni – 15 Cr – 4 Fe – 0,8 С – 4,1 Si – 3,1 В).

Покрытие напыляли на универсальной плазменной установке УПУ-3д Ржевского завода Электромеханика с использованием насадки длиной 170 мм, пристыкованной к стандартному плазмотрону ПП-25. Этот способ напыления с местной защитой от атмосферного воздуха разработан в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, он позволяет полностью устранить тепловое воздействие плазмы на покрытие и разрабатывался для формирования покрытий с аморфной структурой. Насадка выполнена в виде металлического водоохлаждаемого кожуха и снабжена системой экстракции плазменного потока после нагрева и ускорения напыляемых частиц и возврата газа в пятно напыления на подложке после

охлаждения и очистки, для сохранения инертности атмосферы в пятне напыления. При экстракции газа частично захватывается воздух окружающей атмосферы. Степень такого захвата определяется размером зазора между торцом насадки и подложки, который равен 10 мм. Перед напылением подложки для покрытий из стали ст.3 обрабатывали абразивом Al₂O₃ со средним размером частиц 700 мкм. Выполнили две серии исследований, в первой установили зависимости содержания N и O от мощности плазменной Ar – N₂ струи, во второй — изменение содержания N и O при предварительном подогреве подложек в интервале температур 20 – 600 °С при оптимальных режимах плазменного напыления. Такой подход объясняется двумя способами повышения механических свойств покрытий в процессе плазменного напыления: за счет повышения температуры и скорости напыляемых частиц при увеличении мощности плазменной струи и за счет повышения активности подложки при ее предварительном подогреве для повышения её химического взаимодействия с напыляемыми частицами. Мощность плазменной струи повышали увеличением в ней содержания азота, что приводило к росту напряжения на дуге в плазмотроне с 26 до 60 В. Ток дуги плазмотрона поддерживали на уровне 350 А, а расход плазмообразующего газа — на уровне 34 л/мин. После напыления покрытия отделяли от подложки и измельчали для определения содержания С, N и O. Содержание углерода в порошке и покрытии изучали на оборудовании фирмы “LECO”, модель CS-600 при окислительном плавлении порошка в керамическом тигле и последующим определением содержания углерода в газообразном СО₂ методом инфракрасной абсорбции, а содержание кислорода и азота — методом восстановительного плавления на анализаторе “LECO” TC-600 после взаимодействия расплавленных проб покрытия с материалом графитовых тиглей, и последующим анализом выделяющихся N₂ и СО или СО₂. Стандартное отклонение от среднего значения не превышало при определении углерода 1 %, при определении кислорода 4 % и азота 6 %. Фазовый анализ исходного порошка и покрытия из него выполнен для Ni и NiCr материалов с использованием рентгеновского дифрактометра “Ultima IV Rigaku” (Япония), режим съемки: CuK_α-излучение по методу Брегга – Брентано, интервал по 2θ (град.): 9 – 125, шаг съемки 0,02, экспозиция на точку съемки 2 с. Микротвердость покрытий определяли на шлифах поперечных сечений покрытий по семи измерениям на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 10 Г. Измерения

вели прицельно в центр частиц порошка для напыления и в центр напыленных частиц покрытия для сравнения значений микротвердости, что важно для установления взаимосвязи фазового состава покрытия с его микротвердостью.

Результаты экспериментов

Тенденция увеличения содержания кислорода с повышением мощности плазменной струи одина-

ковая в покрытиях Ni, Ni – 20 % Cr и Ni – 40 % Cr (табл. 1, рис. 1a). Однако абсолютные значения содержания кислорода выше в Ni – 40 % Cr, при напряжении на дуге 50 В, на 35 отн. %. При этом режиме напыления содержание азота для покрытий Ni, Ni – 20 % Cr и Ni – 40 % Cr, соответственно равно 0,024; 0,13; 0,3 % (табл. 1, рис. 1b). Для Ni покрытия отмечено аномальное повышение азота до 0,110 % при повышении напряжений на дуге до 55 В. При напряжении на дуге 50 В покрытия с Si

Таблица 1

Содержание углерода, кислорода и азота в порошках для напыления и покрытиях из них

Table 1

The content of carbon, oxygen and nitrogen in powders for spraying and coatings from them

| Состав порошка или покрытия | Содержание, масс. % | | | U, В | T, °С | F, мкм | O/N | D, мкм |
|-----------------------------|---------------------|-------|--------|------|-------|---------|-------|--------|
| | С | О | N | | | | | |
| P Ni | 0,008 | 0,086 | 0,003 | — | — | 40 – 56 | 28,7 | 48 |
| C Ni | 0,081 | 1,26 | 0,018 | 45 | 20 | 40 – 56 | 70 | 48 |
| C Ni | 0,046 | 1,8 | 0,024 | 50 | 20 | 40 – 56 | 75 | 48 |
| C Ni | 0,107 | 2,05 | 0,110 | 55 | 20 | 40 – 56 | 18,6 | 48 |
| P ПХ20Н80 | 0,031 | 0,173 | 0,0035 | — | — | 32 – 50 | 49,4 | 41 |
| C ПХ20Н80 | 0,029 | 2,2 | 0,139 | 49 | 20 | 32 – 50 | 15,83 | 41 |
| C Ni 20Cr | — | 0,55 | 0,061 | 26 | 20 | 32 – 50 | 9,02 | 41 |
| C Ni 20Cr | — | 1,1 | 0,14 | 45 | 20 | 32 – 50 | 7,86 | 41 |
| C Ni 20Cr | — | 1,6 | 0,13 | 50 | 20 | 32 – 50 | 12,31 | 41 |
| C Ni 20Cr | — | 1,79 | 0,11 | 55 | 20 | 32 – 50 | 16,27 | 41 |
| P Ni40Cr | 0,037 | 0,247 | 0,0005 | — | — | 32 – 50 | 494 | 41 |
| C Ni40Cr | — | 2,5 | 0,048 | 26 | 20 | 32 – 50 | 52,08 | 41 |
| C Ni40Cr | — | 2,06 | 0,34 | 45 | 20 | 32 – 50 | 6,06 | 41 |
| C Ni40Cr | — | 2,3 | 0,3 | 50 | 20 | 32 – 50 | 7,67 | 41 |
| C Ni40Cr | — | 2,95 | 0,33 | 55 | 20 | 32 – 50 | 8,94 | 41 |
| P Ni17Cr10Al1Y | 0,540 | 0,617 | 0,015 | — | — | 40 – 63 | 41,14 | 51,5 |
| C Ni17Cr10Al1Y* | 0,310 | 2,313 | 0,366 | 50 | 200 | 40 – 63 | 6,32 | 51,5 |
| C Ni17Cr10Al1Y* | 0,330 | 2,222 | 0,548 | 50 | 300 | 40 – 63 | 4,05 | 51,5 |
| C Ni17Cr10Al1Y* | 0,297 | 2,397 | 0,578 | 50,5 | 400 | 40 – 63 | 4,147 | 51,5 |
| C Ni17Cr10Al1Y | 0,207 | 0,484 | 0,14 | 50 | 20 | 40 – 63 | 3,46 | 51,5 |
| C Ni17Cr10Al1Y | 0,234 | 0,635 | 0,14 | 50 | 300 | 40 – 63 | 4,54 | 51,5 |
| C Ni17Cr10Al1Y | 0,312 | 0,8 | 0,14 | 50 | 400 | 40 – 63 | 5,71 | 51,5 |
| P 12496 | 0,682 | 0,087 | 0,001 | — | — | 50 – 71 | 87 | 60,5 |
| C 12496 | 0,718 | 0,16 | 0,01 | 50 | 20 | 50 – 71 | 16 | 60,5 |
| C 12496 | 0,655 | 0,125 | 0,027 | 50 | 200 | 50 – 71 | 4,63 | 60,5 |
| C 12496 | 0,703 | 0,137 | 0,008 | 50 | 400 | 50 – 71 | 17,12 | 60,5 |
| C 124961 | 0,733 | 0,174 | 0,021 | 50 | 600 | 50 – 71 | 8,29 | 60,5 |
| P ПГСР1 | 0,372 | 0,056 | 0,003 | — | — | 35 – 63 | 18,67 | 49 |
| C ПГСР1 | 0,348 | 0,124 | 0,0062 | 26 | 20 | 35 – 63 | 38,71 | 49 |
| C ПГСР1 | 0,350 | 0,130 | 0,0084 | 45 | 20 | 35 – 63 | 15,48 | 49 |
| C ПГСР1 | 0,328 | 0,142 | 0,017 | 50 | 20 | 35 – 63 | 8,35 | 49 |
| C ПГСР1 | 0,300 | 0,164 | 0,023 | 55 | 20 | 35 – 63 | 7,13 | 49 |
| C ПГСР1 | 0,354 | 0,260 | 0,025 | 52 | 300 | 32 – 51 | 10,4 | 49 |

P — порошок, C — покрытие, * — напыление без насадки; F — фракция в мкм; D — средний размер частиц исходных для покрытий порошков, мкм; U — напряжение дуги плазматрона, В; T — температура предварительного подогрева стальных подложек перед напылением, °С.

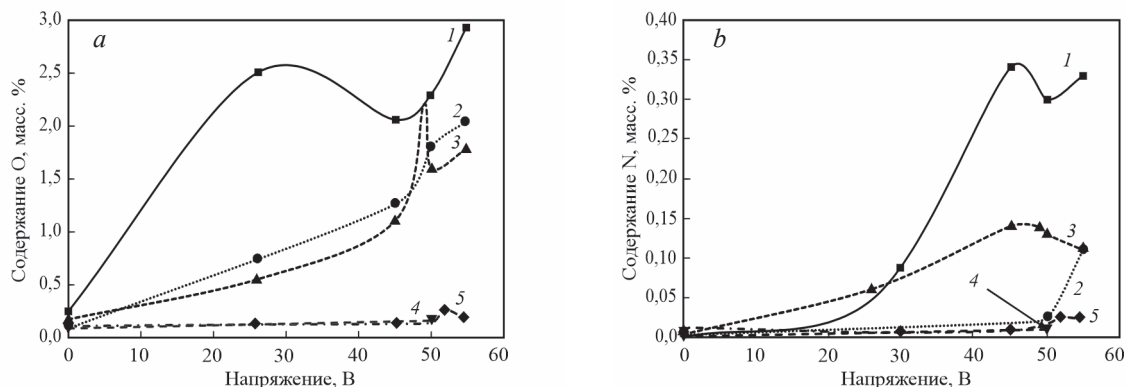


Рис. 1. Зависимости содержания кислорода (а) и азота (б) в плазменных покрытиях сплавов на основе никеля состава: 1 — Ni – 40 % Cr; 2 — Ni; 3 — Ni – 20 % Cr; 4 — 12496; 5 — ПГСР1, от напряжения дуги плазмотрона.

Fig. 1. Dependences of the content of oxygen (a) and nitrogen (b) in plasma coatings of nickel-based alloys on the arc voltage of the plasma torch. Compositions: 1 — Ni – 40 % Cr; 2 — Ni; 3 — Ni – 20 % Cr; 4 — 12496; 5 — PGSR1.

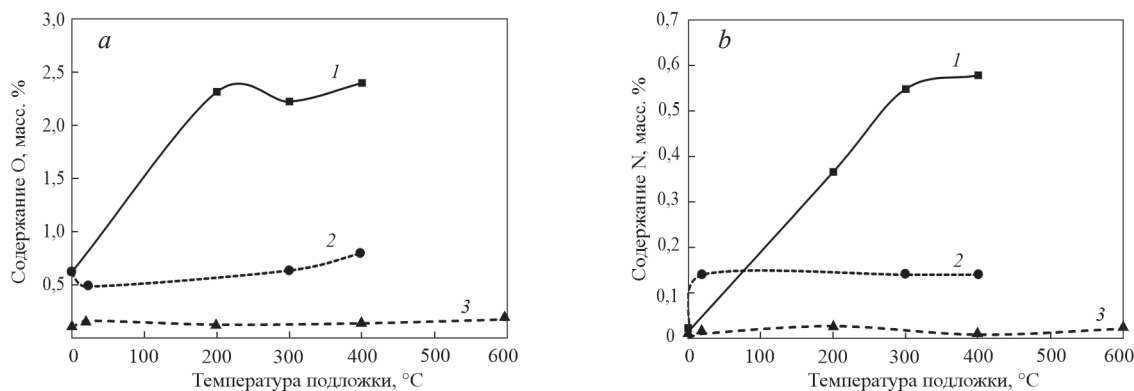


Рис. 2. Зависимость содержания кислорода (а) и азота (б) в плазменных покрытиях от температуры предварительного подогрева подложки перед напылением. Состав покрытия и способ напыления: 1 — сплав Ni – 17 Cr – 10 Al – 1 Y, без насадки; 2 — Ni – 17 Cr – 10 Al – 1 Y, сплав с насадкой; 3 — сплав 12496, с насадкой.

Fig. 2. Dependence of the content of (a) oxygen and (b) nitrogen in plasma coatings on the temperature of preheating of the substrate before deposition. Coating composition and spraying method: 1 — Ni – 17 Cr – 10 Al – 1 Y alloy, without nozzle; 2 — Ni – 17 Cr – 10 Al – 1 Y, alloy with a nozzle; 3 — alloy 12496, with a nozzle.

и В имеют невысокие значения содержания легких элементов О — 0,142 – 0,16 % и N — 0,01 – 0,017 % (табл. 1, рис. 1а, 1б).

При напылении без насадки Ni – 17 Cr – 10 Al – 1 Y покрытия предварительный подогрев подложки до 400 °С повышает содержание О с 0,6 % в исходном порошке для напыления до 2, 4% в покрытия, содержание азота с 0,015 % до 0,578 % (табл. 1, рис. 2а, 2б). При напылении с насадкой Ni – 17 Cr – 10 Al – 1 Y покрытия предварительный подогрев подложки до 400 °С повышает содержание О с 0,484 % до 0,8 %. Содержание азота в этом покрытии не зависело от температуры подогрева

— 0,14 %. При напылении с насадкой Ni – 15 Cr – 4 Fe – 0,8 C – 4,1 Si – 3,1 В покрытий, содержание кислорода и азота мало зависит от температуры подогрева подложки, средние значения составляют: О — 0,14 % и N — 0,0015 %.

Период решетки Ni в порошке для напыления составляет 0,3525 нм, в покрытие он снижается в среднем до 0,3523 нм. Размер кристаллитов в порошке 500 нм уменьшается до 24 нм в покрытие. Микротвердость Ni порошка при нагрузке на индентор 10 Г равна 128,3 кГ/мм² и повышается в покрытие в 1,9 раза до 247,7 кГ/мм². Период решетки Ni – 20 Cr в порошке для напыления 0,3547 нм сни-

жается в среднем для исследованных покрытий до 0,3545 нм. Размер кристаллитов в порошке уменьшается в покрытии с 74 до 22 нм. Микротвердость Ni – 20 Cr порошка при нагрузке на индентор 10 Г равна 183,85кГ/мм² и повышается в покрытии в 1,6 раза до 286,4 кГ/мм². Период решетки Ni – 40 Cr в порошке для напыления составляющий 0,3571 нм снижается до 0,3542 нм в покрытии. Размер кристаллитов в порошке 78 нм снижается в покрытии до 20 нм. Микротвердость Ni – 40 Cr порошка при нагрузке на индентор 10 Г равная 230,3 кГ/мм² повышается в покрытии в 1,8 раза до 412,9 кГ/мм².

Повышение содержания кислорода в покрытиях Ni, Ni – 20 Cr и Ni – 40 Cr соответственно, до 2,05, 1,79 и 2,95 % и азота до 0,11, 0,14 и 0,34 совместно с формированием в этих покрытиях закаленной из жидкого состояния структуры и определяет повышение микротвердости материала покрытия. При последующем термопластическом упрочнении покрытий надо учитывать изменение химического и фазового состава и механических свойств покрытий при плазменном напылении.

Обсуждение

Повышение температуры подогрева подложки с 200 до 400 °С, незначительно повышает содержание кислорода при напылении в атмосфере воздуха слаболегированного железа, с 5,5 до 5,8 % О [13]. Причина такого результата заключается в повышении химической активности подложки и последующего её взаимодействия с напыляемыми частицами. В этом случае между ними в большей степени устанавливается физический контакт, снижается термическое сопротивление и на порядок повышается скорость охлаждения напыленных частиц, в результате уменьшается время для окисления частиц, а содержание оксидов не увеличивается [14]. Следует учесть и меньшую активную поверхность напыленной частицы за счет большей поверхности ее контакта с подложкой и соответственно меньшей площади свободной поверхности до подлета на нее следующей частицы.

Определенное значение в ограничении содержания кислорода в покрытии имеет испарение до 10 % напыляемого материала. Испарившийся материал взаимодействует с остаточным кислородом, содержащемся в плазменной струе и при экстракции плазменного потока в насадке выводится из зоны формирования покрытия на подложке [15].

Содержание кислорода снижается, а азота повышается в Ni при его легировании хромом, Ni – 20 Cr и Ni – 40Cr, за счет взаимодействия Cr

с азотом (табл. 1). Испарение напыляемого материала, включая и Cr, видимо, определяет не очень эффективную защиту напыляемых частиц хромом, защитные свойства даже снижаются при увеличении его содержания вдвое, до 40 %. Легирующие элементы Al, В и Si снижают содержание О в Ni – 17 Cr – 10 Al – 1 Y, 12496 и ПГСП1 покрытиях. Алюминий формирует на поверхности частиц плотную пленку оксида, бор и кремний — газобразные оксиды, в этом случае и содержание азота снижается по сравнению с его содержанием в Ni – 20 Cr и Ni – 40 Cr [16].

Известно, что окисление напыляемых частиц во время полета обратно пропорционально их диаметру в квадрате [17]. Для получения корректного влияния легирующих элементов на содержание кислорода в покрытиях экспериментальные значения содержания кислорода привели к одному значению размера напыляемых частиц сплава 12496, составляющему 60,5 мкм (табл. 2 и 3).

Таблица 2

Расчет коэффициента коррекции содержания кислорода (*K*) при напылении порошков с частицами разного диаметра *D*

Table 2

Calculation of the oxygen content correction factor (*K*), when spraying powders with particles of different diameters *D*

| Порошок | <i>D</i> , мкм | <i>D</i> ² | 1/ <i>D</i> ² | <i>K</i> |
|------------|----------------|-----------------------|--------------------------|----------|
| Ni | 48 | 2304 | 0,00043 | 1,59 |
| Ni – 20 Cr | 41 | 1681 | 0,00059 | 2,2 |
| Ni – 40 Cr | 41 | 1681 | 0,00059 | 2,2 |
| NiCrAl | 51,5 | 2652,25 | 0,000377 | 1,4 |
| 12496 | 60,5 | 3660,25 | 0,00027 | 1 |
| ПГСП1 | 49 | 2401 | 0,000416 | 1,5 |

Напыляемые материалы разделили на четыре группы по механизму их взаимодействия с кислородом. В первую группу входит Ni, во вторую — сплавы, легированные Cr, в третью — сплавы дополнительно легированные Al, в четвертую — сплавы, имеющие более сложное легирование Cr, С, В, Si элементами, которые активно взаимодействуют с кислородом. Содержание кислорода в покрытии снижается при легировании: 20 Cr — на 35 %, 17 Cr – 10 Al — на 57 %, 13,5 Cr – 2,7 Si – 1,65 В – 0,36 С — на 92 %. Исходя из полученных результатов, лучшая защита у напыляемых частиц при формировании покрытия достигается при их легировании С, В и Si. Для 12496 сплава не уста-

Таблица 3

Приведение содержания кислорода и азота в покрытиях на основе никеля с разным химическим составом легирующих элементов к среднему размеру напыляемых частиц, 60,5 мкм

Table 3

Bringing the content of oxygen and nitrogen in nickel-based coatings with different chemical composition of alloying elements to the average size of the sprayed particles, 60.5 μm

| Свойства | Порошок | | | | | |
|---|---------|------------|------------|--------------------------|-------|-------|
| | Ni | Ni – 20 Cr | Ni – 40 Cr | Ni – 17 Cr – 10 Al – 1 Y | 12496 | ПГСР1 |
| Средний размер напыляемых частиц | 48 | 41 | 41 | 51,5 | 60,5 | 49 |
| O | 1,8 | 1,6 | 2,3 | 0,48 | 0,16 | 0,14 |
| K — коррекции | 1,59 | 2,2 | 2,2 | 1,4 | 1 | 1,5 |
| O — коррекция | 1,13 | 0,73 | 1,0 | 0,3 | 0,16 | 0,09 |
| Относительные % снижения содержания кислорода относительно Ni | — | 35,4 | 11,5 | 57,5 | 85,8 | 92 |

Таблица 4

Сравнение литературных данных по содержанию кислорода в покрытиях

Table 4

Comparison of Literature Data on Oxygen in Coatings

| Группа | Порошок | | Содержание O, масс. % | Способ напыления | Источник |
|--------|---|-------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------|
| | Состав | Размер, мкм | | | |
| 1 | Ni | 48 | 1,8 | APS, Ar – N, насадка длинная | Настоящая работа |
| 2 | Ni – 20 Cr | 37 | 1,35 – 4,5 | APS Ar | 16 |
| 2 | Ni – 20 Cr | — | 2,57 | APS | 1 |
| 2 | Ni – 20 Cr | — | 0,24 | VPS | 1 |
| 2 | Ni – 20 Cr | 41 | 1,6 | APS, Ar – N, насадка длинная | Настоящая работа |
| 2 | Ni – 20 Cr | 17,5 | 1,81 | APS, Ar насадка, 92 л/мин Ar | 5 |
| 2 | Ni – 20 Cr | 17,5 | 3,82 | APS, Ar | 5 |
| 3 | Ni – 22 Cr – 10 Al – 1 Y | 28 | 0,65 | HVOF | 18 |
| 3 | Ni – 17 Cr – 10 Al – 0,5 Y – C | 51,5 | 0,484 | APS, Ar – N, насадка длинная | Настоящая работа |
| 3 | Ni – 14 Cr – 6Al – 3 Co – 2 Y ₂ O ₃ – 1 O – 0,7 C | 70 | 1,35 | APS, Ar – H, цилиндр, 65 л/мин Ar | 4 |
| 3 | Ni – 14 Cr – 6 Al – 3 Co – 2 Y ₂ O ₃ – 1O – 0,7 C | 70 | 2,37 | APS, Ar – H | 4 |
| 4 | Ni – 15,3 Cr – 3,4 Fe – 0,8 C – 4,31 Si – 3,02 B | 37 | 0,15 – 0,2 | APS Ar | 16 |
| 4 | Ni – 15 Cr – 4 Fe – 0,8 C – 4,1 Si – 3,1 B | 50,5 | 0,16 | APS, Ar – N, насадка длинная | Настоящая работа |

новлена потеря C и B. Для ПГСР1 сплава происходит относительная потеря углерода на 10 %.

В фундаментальном исследовании по влиянию легирования [16] при напылении на дистанции 100 мм в воздушной атмосфере установлено содержание кислорода в покрытиях: Fe — 3 %, Fe – 1 Si — 2,2 %, Fe – 4 Si — 1,2 %, Fe – 1 B — 1,42 %, Fe – 3 B — 0,43 %. В ходе эксперимента, в кото-

ром осаждаемые частицы собирали в жидкий азот на дистанции напыления, подсчитано содержание кислорода, которое частицы получили до соударения с подложкой. Эти значения вычли из значений содержания кислорода в напыленном покрытии, в результате было получено значение кислорода, который был захвачен частицами при их деформации и охлаждении на подложке, соответственно

1,6; 1,47; 0,8; 1,16 и 0,26 % [16]. Относительное содержание кислорода по отношению к его общему содержанию в покрытии повышается при увеличении общего содержания легирующих элементов, соответственно 53,3; 66,8; 66,7; 81,7 и 60,5, что авторы объяснили несоответствием скорости деформации частицы на подложке, скорости доставки бора и кремния из объема к поверхности частиц. Содержание бора и кремния оставалось таким же, как и количество подлетающих частиц к подложке и не расходовалось на взаимодействие с кислородом с образованием газообразных оксидов. Минимальное содержание кислорода (0,15 – 0,2 %), в плазменном покрытии получено при комплексном легировании порошка для напыления в сплаве Ni – 15,3 Cr – 3,4 Fe – 0,8 C – 4,31 Si – 3,02 B [16].

Важный вопрос, в каких фазах находятся O и N. Можно предположить, что при высокой температуре в плазменной струе O и N растворяются в Ni частицах, в которых при скоростях охлаждения до 10^8 K/c на подложке формируется пересыщенные твердые растворы O и N, дополнительно к оксидам (оксинитридам) на поверхности частиц [14]. В легированных сплавах на основе Ni еще дополнительно формируются нитриды Cr, Al.

Полученные результаты по содержанию кислорода сравнили с данными других авторов (табл. 4). По всем трем сплавам Ni – 20 Cr, Ni – 17 Cr – 10 Al – 0,5 Y – C и Ni – 15 Cr – 4 Fe – 0,8 C – 4,1 Si – 3,1 B, получены близкие значения по кислороду. Однако при использовании нашей насадки дополнительный защитный газ на траектории движения частиц к подложке не использовали. Предварительные эксперименты показали, что при использовании дополнительного газа, подаваемого в выходную часть насадки (80 л/мин), содержания кислорода в Ni – 20 Cr покрытии снижается до значений, характерных для напыления в динамическом вакууме 0,12 % [1]. Это значение меньше содержания кислорода в напыляемом порошке (0,173 %), видимо из-за испарения оксида с поверхности порошка (табл. 4).

Выводы

1. Исследовано содержание кислорода и азота в порошках на основе никеля и плазменных покрытий из них

2. Легирование 20 Cr снижает содержание кислорода в покрытии на 35 %, легирование 17 Cr – 10 Al — на 57 %, более сложное легирование 13,5 Cr – 2,7 Si – 1,65 B – 0,36 C — на 92 %.

3. Повышение мощности плазменной струи увеличивает содержание кислорода в Ni – 20 Cr покрытии с 0,55 до 1,6 %. Повышение мощности плазменной струи и подогрева подложки перед напылением приводит к ограниченному повышению содержания кислорода в Ni – 17 Cr – 10 Al – 1 Y и Ni – 15 Cr – 4 Fe – 0,8 C – 4,1 Si – 3,1 B покрытиях при использовании насадки к плазматрону, устраняющей тепловое воздействие плазменной струи. В покрытии Ni – 17 Cr – 10 Al – 1 Y, напыленном с насадкой содержится 0,48 O и 0,14 N, а при напылении без насадки — 2,31 % O и 0,37 % N.

4. Повышение содержания кислорода в покрытиях Ni, Ni – 20 Cr и Ni – 40 Cr соответственно до 2,05; 1,79 и 2,95 % и азота до 0,11; 0,14 и 0,34 % совместно с формированием в этих покрытиях закаленной из жидкого состояния структуры определяет повышение микротвердости относительно микротвердости в частицах исходного порошка, соответственно для Ni с 128,3 до 247,7 кГ/мм², для Ni – 20 Cr с 183,85 до 286,4 кГ/мм² и для Ni – 40 Cr с 230,3 до 412,9 кГ/мм².

Исследование содержания углерода, кислорода и азота в керметах выполнено в рамках инициативной темы исследований ИМЕТ РАН 075-01176-23-00.

Литература/References

1. Margadant N., Siegmann S., Patscheider J., Keller T., Wagner W., Ilavsky, J., Pirling T. Microstructure-property relationships and cross-property-correlations of thermal sprayed ni-alloy coatings. Thermal Spray, 2001, paper No: itsc2001p0643, pp. 643 – 652; 10 p. <https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2001p0643>.
2. Gan J.A., Berndt C.C. Review on the oxidation of metallic thermal sprayed coatings: A case study with reference to rare-earth permanent magnetic coatings. Journal of thermal spray technology, 2013, v. 22, pp. 1069 – 1091.
3. Kang K.D., Hong S.H. Numerical analysis of shroud gas effects on air entrainment into thermal plasma jet in ambient atmosphere of normal pressure. Journal of Applied Physics, 1999, v. 85, no. 9, pp. 6373 – 6380.
4. Wei Q., Yin Z., Li H. Oxidation control in plasma spraying NiCrCoAlY coating. Applied Surface Science, 2012, v. 258, no. 12, pp. 5094 – 5099.
5. Morks M.F., Berndt C.C. Corrosion and oxidation properties of NiCr coatings sprayed in presence of gas shroud system. Applied Surface Science, 2010, v. 256, no. 13, pp. 4322 – 4327.
6. Gawne D.T., Zhang T., Liu B. Computational analysis of the influence of a substrate, solid shield and gas shroud on the flow field of a plasma jet. Surface and Coatings Technology, 2002, v. 153, no. 2 – 3, pp. 138 – 147.

7. Liu T., Zheng L., Zhang H. Effect of solid shield on coating properties in atmospheric plasma spray process. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2016, v. 25, pp. 1502 – 1515.
8. Planche M.P., Liao H., Coddet C. Oxidation control in atmospheric plasma spraying coating. *Surface and Coatings Technology*, 2007, v. 202, no. 1, pp. 69 – 76.
9. Matthews S. Shrouded plasma spray of Ni–20Cr coatings utilizing internal shroud film cooling. *Surface and Coatings Technology*, 2014, v. 249, pp. 56 – 74.
10. Zhou H., Liu Z., Luo L. Microstructure and phase composition of titanium coatings plasma sprayed with a shroud. *MATEC Web of Conferences. EDP Sciences*, 2018, v. 142, art. 03006. doi.org/10.1051/mateconf/201814203006.
11. Zhou H. Porosity and micro-hardness of shrouded plasma sprayed titanium coatings. *Key Engineering Materials. Trans Tech. Publ. Ltd.*, 2019, v. 793, pp. 73 – 77.
12. Zhou H., Liu Z., Luo L. Microstructural characterization of shrouded plasma-sprayed titanium coatings. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2019, v. 3, no. 1, 4, doi:10.3390/jmmp3010004.
13. Espie G., Denoirjean A., Fauchais P., Labbe J.C., Dubsky J., Schneeweiss O., Volenik K. In-flight oxidation of iron particles sprayed using gas and water stabilized plasma torch. *Surface and Coatings Technology*, 2005, v. 195, no. 1, pp. 17 – 28.
14. McDonald A., Moreau C., Chandra S. Thermal contact resistance between plasma-sprayed particles and flat surfaces. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2007, v. 50, no. 9 – 10, pp. 1737 – 1749.
15. Wan Y.P., Fincke J.R., Sampath S., Prasad V., Herman H. Modeling and experimental observation of evaporation from oxidizing molybdenum particles entrained in a thermal plasma jet. *International journal of heat and mass transfer*, 2002, v. 45, no. 5, pp. 1007 – 1015.
16. Zeng Z., Kuroda S., Kawakita J., Komatsu M., Era H. Effects of some light alloying elements on the oxidation behavior of Fe and Ni-Cr based alloys during air plasma spraying. *Journal of thermal spray technology*, 2010, v. 19, pp. 128 – 136.
17. Xiong H., Zheng L.L., Sampath S., Fincke J. Melting/Oxidation behavior of in-flight particles in plasma spray processes. *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, 2002, v. 3638, pp. 317 – 326.
18. Ajdelsztajn L., Picas J.A., Kim G.E., Bastian F.L., Schoenung J., Provenzano V. Oxidation behavior of HVOF sprayed nanocrystalline NiCrAlY powder. *Materials Science and Engineering: A*, 2002, v. 338, no. 1 – 2, pp. 33 – 43.

*Статья поступила в редакцию — 9.03.2023 г.
после доработки — 30.03.2023 г.
принята к публикации — 31.03.2023 г.*

Калита Василий Иванович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334 Москва, Ленинский проспект, 49), доктор технических наук, главный научный сотрудник, специалист в области плазменного напыления. E-mail: vkalita@imet.ac.ru.

Комлев Дмитрий Игоревич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334 Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области плазменного напыления. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.

Радюк Алексей Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334 Москва, Ленинский проспект, 49), младший научный сотрудник, специалист в области плазменного напыления. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.

Шамрай Владимир Федорович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334 Москва, Ленинский проспект, 49), главный научный сотрудник, доктор физико-математических наук. E-mail: vshamray@imet.ac.ru.

Михайлова Александра Борисовна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334 Москва, Ленинский проспект, 49), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области рентгенофазового анализа. E-mail: sasham1@mail.ru.

Румянцев Борис Алексеевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН (119334 Москва, Ленинский проспект, 49), младший научный сотрудник. E-mail: rumin_123@mail.ru.

Study of oxygen and nitrogen content in nickel-based plasma coatings

**V. I. Kalita, D. I. Komlev, A. A. Radyuk, V. F. Shamraj,
A. B. Mikhajlova, B. A. Romyancev**

Studies were carried out on the oxygen and nitrogen content of nickel-based powders and plasma coatings therefrom. The Ni-based sprayed materials were divided into four groups according to the mechanism of their interaction with oxygen. The first group includes Ni, the second alloys alloyed with Cr, the third additionally alloyed with Al, the fourth alloys having more complex alloying with Cr, C, B, Si elements that actively interact with oxygen, including with the formation of gaseous oxides. Alloying 20 % Cr reduces the oxygen content of the coating by 35 %, alloying 17 % Cr – 10 % Al reduces the oxygen content of the coating by 57 %, more complex alloying 13.5 % Cr – 2.7 % Si – 1.65 % B – 0.36 % C — reduces the oxygen content of the coating by 92 %. Increasing the plasma jet power increases the oxygen content of the Ni20Cr coating from 0.55 to 1.6 %. Increasing the plasma jet power and preheating the substrate prior to sputtering results in a limited increase in the oxygen content of Ni – 17 % Cr – 10 % Al – 1 % Y and Ni – 15 % – Cr 4 % – Fe 0.8 % C – 4.1 % Si — 3.1% B coatings using a plasma nozzle to eliminate the thermal effects of the plasma jet. The Ni – 17 % Cr – 10 % Al – 1 % Y coating sprayed with the nozzle contains 0.48 % O and 0.14 % N instead of 2.31 % O and 0.37 % N when sprayed without the nozzle. An increase in the oxygen and nitrogen content in the coatings Ni, Ni – 20 Cr and Ni – 40 Cr together with the formation of a liquid-hardened structure in these coatings determines an increase in microhardness relative to the value for the powder by 1.6 – 1.9 times.

Key words: plasma, coatings, alloys, nickel, content, oxygen, nitrogen, microhardness.

Kalita Vasilii — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences of RAS (119334 Moscow, Leninsky Prospect, 49), Dr Sci, chief scientific officer, specialist in the field of plasma spraying. E-mail: vkalita@imet.ac.ru.

Komlev Dmitrii — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences of RAS (119334 Moscow, Leninsky Prospect, 49), PhD, leading researcher, specialist in the field of plasma spraying. E-mail: imet-lab25@yandex.ru.

Radyuk Aleksei — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences of RAS (119334 Moscow, Leninsky Prospect, 49), junior researcher, specialist in the field of plasma spraying.

Shamray Vladimir — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences of RAS (119334 Moscow, Leninsky Prospect, 49), Dr Sci (Phys-Math), chief researcher. E-mail: vshamray@imet.ac.ru.

Mikhajlova Aleksandra — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences of RAS (119334 Moscow, Leninsky Prospect, 49), PhD, senior researcher, specialist in the field of X-ray analysis.

Romyantsev Boris — Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences of RAS (119334 Moscow, Leninsky Prospect, 49), junior researcher. E-mail: rumin_123@mail.ru.