



МНОГОКОМПОНЕНТНОЕ ПОКРЫТИЕ FeCoCrAlTiCuMo, СОЗДАННОЕ АТМОСФЕРНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ С КРАТНЫМ ОПЛАВЛЕНИЕМ

MULTICOMPONENT FeCoCrAlTiCuMo COATING CREATED BY ATMOSPHERIC PLASMA METALLIZATION WITH MULTIPLE REFLOW

Кадырметов Анвар Минирович

д.т.н., зав. кафедрой машиностроительных технологий Воронежского государственного лесотехнического университета им. Г.Ф. Морозова (РФ)

Anvar M. Kadyrmetov

Doctor of Tech. Sc., Professor Head. Department of Engineering Technologies, of the Department of Mechanical Engineering Technologies of the Voronezh State Forestry University named after G. F. Morozov (Russian Federation)

✉¹ **Попов Дмитрий Анатольевич**

к.т.н., доцент кафедры машиностроительных технологий Воронежского государственного лесотехнического университета им. Г.Ф. Морозова (РФ)
e-mail: qaz.7@mail.ru

✉¹ **Dmitriy A. Popov**

Cand. of Tech. Sc., associate Professor of the Department of Mechanical Engineering Technologies, Voronezh State Forestry Engineering University of G.F. Morozov, Russian Federation, e-mail: qaz.7@mail.ru

Агарков Степан Данилович

студент 2 курса магистратуры Воронежского государственного лесотехнического университета им. Г.Ф. Морозова (РФ)

Stepan D. Agarkov

2nd year graduate student of the Department of Mechanical Engineering Technologies of the Voronezh State Forestry University named after G. F. Morozov (Russian Federation)

Аннотация. Исследована микроструктура и фазовый состав покрытия, полученного плазменным напылением порошка FeCoCrAlTiCuMo в эквиатомном соотношении компонентов. Результаты показали возможность создания многокомпонентного однофазного твердого раствора методом плазменного напыления и целесообразность его изучения.

Ключевые слова: ПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ, МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ СПЛАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Annotation. The microstructure and phase composition of the coating obtained by plasma spraying of FeCoCrAlTiCuMo powder in an equiatomic ratio of components have been investigated. The results showed the possibility of creating a multicomponent single-phase solid solution by plasma spraying and the expediency of studying it.

Keywords: PLASMA SPRAYING, MULTICOMPONENT ALLOY, STRUCTURE AND PROPERTIES

¹ Автор для ведения переписки

1 Состояние вопроса исследования и актуальность работы

Исследования многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) связаны с открытием в 21 веке уникальных свойств этих материалов и возможности создания на их основе новых, более совершенных конструкционных материалов для эксплуатации в агрессивных

условиях, обусловленных экстремально высокими и низкими температурами и нагрузочно-скоростными режимами. Первые результаты исследований ВЭС, выявили значительную износостойчивость и жаропрочность сплавов на никелевой и железной металлической матрице [1-5, 7-11]. ВЭС сплавы содержат 5 основных элементов в концентрациях от 5 % до 35 % ат. и при этом имеют высокую энтропию смешения, которая является фактором стабильности структуры сплава от воздействия эксплуатационных факторов [6]. Это является преимуществом в сравнении с традиционными конструкционными металлами по физико-механическим свойствам, жаропрочности, стойкости к коррозии и износу и др. свойствам [7]. Свойства таких сплавов зависят от химического состава и способа получения.

Для деталей машин, работающих в условиях трения и изнашивания, актуальной задачей стало получение термостабильных износостойких покрытий из ВЭС. К деталям, работающим в условиях эрозионного воздействия и изнашивания при высоких температурах, относятся детали газораспределительных механизмов и цилиндро-поршневой группы, двигателей внутреннего сгорания (клапаны, цилиндры), детали тормозов, детали ракетных двигателей (детали газовых турбин).

Все возможные сочетания химических составов и их концентраций в ВЭС не изучено [10], при этом подавляющее число исследователей озабочены установлением традиционных связей между химическим составом морфологией структурных составляющих и физико-механическими свойствами получаемых материалов. Однако исследования по определению влияния технологии получения ВЭС не менее ценны как с научной, так и технико-экономической точек зрения, так как известные методы получения подобных сплавов имеют высокую себестоимость.

Подавляющее количество работ посвящено исследованию цельнометаллических образцов из ВЭС [1-3, 5, 15-17]. По отношению к ним большинством исследователей получили отличные результаты, но в практическом плане использование ВЭС представляет сложность из-за высокой стоимости их получения. При этом малая часть работ направлена на исследование технологии создания многокомпонентных покрытий с высокой энтропией (ВЭС-покрытий). Эти покрытия целесообразно было бы применять в качестве функциональных покрытий для изготовления или восстановления деталей машин, эксплуатирующихся в условиях высоких температур и (или) экстремальных нагрузок. Прежде всего, это относится к износостойким покрытиям толщиной 1 ... 5 мм. Сами детали будут изготавливаться из относительно доступных сплавов и на них в свою очередь целесообразно наносить ВЭС-покрытия одним из рациональных методов.

Традиционно такие покрытия получают в основном дорогостоящими вакуумными, ионно-плазменными способами, и прежде всего, методами магнетронного напыления и вакуумно-дугового распыления металлов с неметаллами [11], а также механическим и лазерным легированием [12]. Применение безвакуумных технологий позволило бы снизить стоимость получения таких покрытий и повысить их производительность. По нашему мнению, такую технологию возможно создать на основе газотермических методов и, прежде всего, плазменного напыления, используя в качестве атмосферы воздух. [13-15]. При этом известно, что такое применение таких методов получения высокоэнтропийных сплавов изучено недостаточно для всестороннего понимания процесса [1]. На этом основании представляет научный и практический интерес исследование покрытий из многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов, нанесенных плазменным напылением в открытой атмосфере.

Материал и методы

Для получения многокомпонентных сплавов нами была использована плазменная технология нанесения порошковых покрытий в открытой атмосфере. В качестве материалов при напылении использовали смесь порошков металлов FeCoCrAlTiCuMo в эквимолярном соотношении компонентов. Покрытия наносили на стальные образцы 45 ГОСТ 1050-88 (ролики и призмы).

Для исследования химического состава и распределения элементов по структуре использовали функциональные возможности сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Фазовый состав покрытия определяли рентгеновским дифрактометром «ARL X'TRA». Анализ микроструктуры покрытий также проводили при помощи оптического микроскопа после травления поверхности шлифов водным раствором азотной кислоты (20 %). Механические свойства фазовых составляющих оценивали микротвердомером ПМТ-3, а интегральную твердость ТК-2М (по Роквеллу).

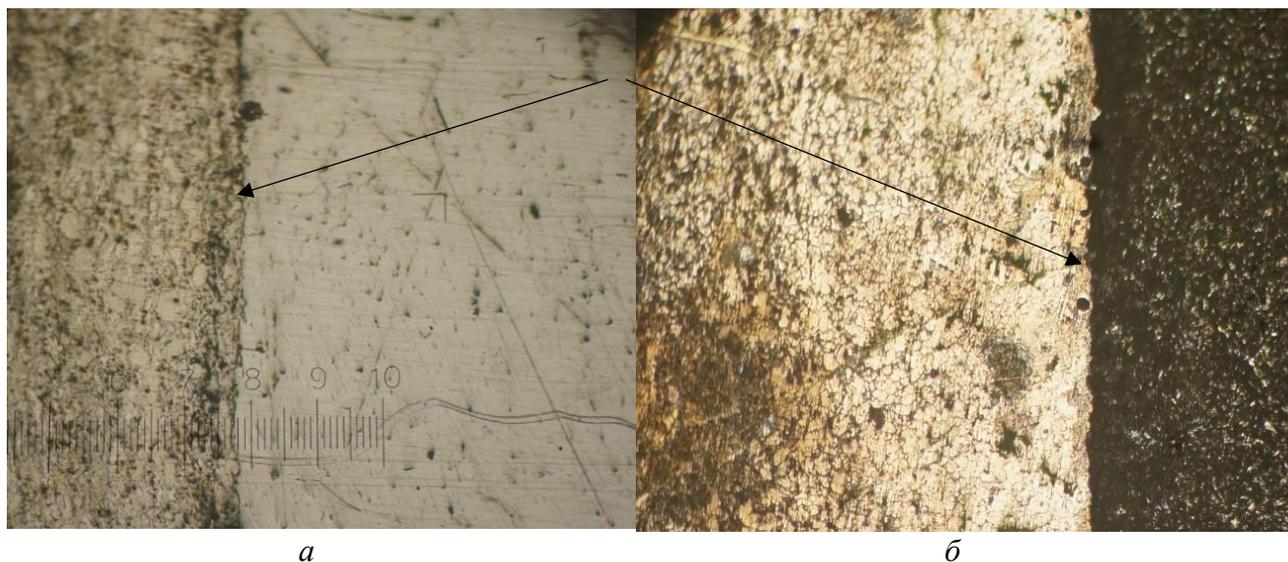
Разработка технологии создания ВЭС-покрытий возможна при обеспечении равномерности смешения и гомогенизации состава при нанесении покрытия для реализации высокой энтропии смешения и получения в пределе однофазных неупорядоченных твердых растворов замещения. При этом энтропия смешения – необходимый, но не достаточный критерий формирования однофазного твердого раствора. Для термодинамической стабильности твердого раствора необходима высокая степень растворимости составляющих элементов друг в друге. В свою очередь, для этого необходимо, чтобы любой элемент сплава можно было заменить другим элементом с близкими значениями электроотрицательности и атомного размера, сохранив при этом общее число составляющих элементов [1]. Следует учитывать также влияние энтальпии смешения и неконфигурационных вкладов энтропии в свободную энергию Гиббса. Лишь при определенном элементном составе формируется неупорядоченный раствор, энтропия смешения которого полностью компенсирует влияние как положительного, так и отрицательного значений энтальпии [16-21].

Задача получения покрытия с равномерным смешением и гомогенностью компонентов сплава предполагает изучение неизвестных механизмов и закономерностей формирования покрытия, а также влияния его факторов на структурные и фазовые параметры, физико-механические и триботехнические свойства покрытий, являющиеся критериями ВЭС-покрытий.

Факторами процессов получения ВЭС являются: параметры состава компонентов (элементов сплава) и их количества в сплаве; внешняя среда, средства, режимы и кратность термического, термо-механического и/или механического воздействия на формируемый сплав, распределённость по координатам и динамичность по времени этого воздействия.

Результаты исследований

Металлографические исследования шлифом покрытия, полученного плазменным атмосферным напылением, до и после химического травления, показали, что структура его имела однородный мелкозернистый вид, практически отсутствовали поры и трещины (рис. 1).

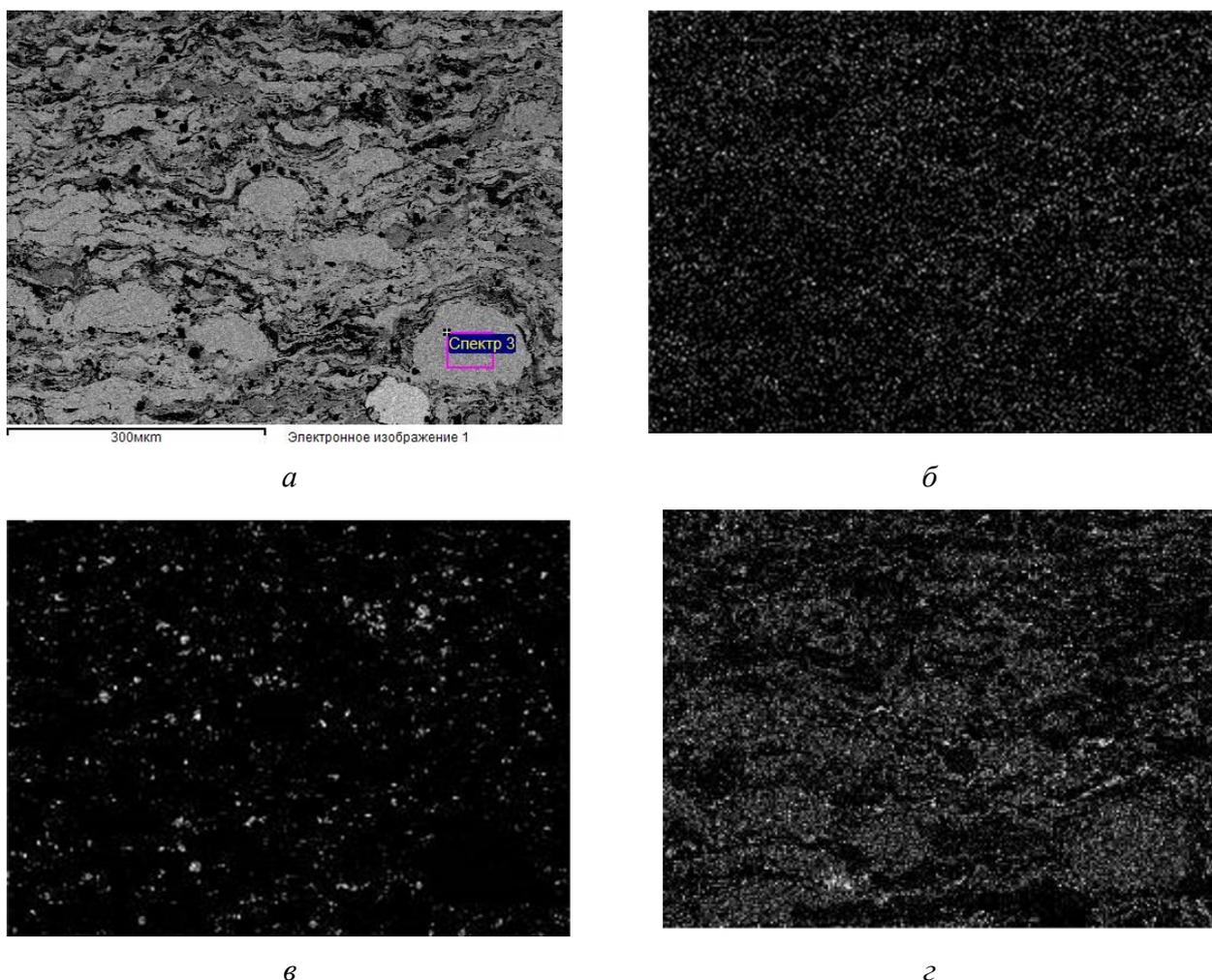


a – шлиф не травленный $\times 50$; *б* – шлиф протравленный (20 % HNO_3) $\times 50$

Рисунок 1 – Фото шлифов (стрелками обозначены граница раздела покрытия и основы)

Покрытие имело высокую химическую стойкость по отношению к окислителю (HNO_3) это можно наблюдать на фото (рис. 1, б), где четко обозначена граница раздела основы (справа – сталь 45) и покрытия (слева), сталь подверглась глубокому травлению, после которого основа стала черной, в то время как на покрытии обозначились фазовые составляющие. В результате металлографических наблюдений отмечено, что структура покрытия имела преимущественно две металлические фазы, одна из которых располагалась по границам другой (основной по количественному соотношению). Твердость покрытия составила 47 HRC.

В результате наблюдений характерного участка покрытия на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), была выявлена слоистая структура (рис. 2, а) и получены карта распределения атомов компонентов покрытия (рис. 2, б). Из наблюдений снимков видно, что отдельные элементы, такие как Mo, Cu, Ni распределились по структуре покрытия относительно равномерно, в то время как Ti, Cr, Fe, Co, Al слабо растворялись в структуре, образуя выраженные конгломераты. Слабая растворимость этих элементов связана, по нашему мнению, с относительно более высокой температурой плавления, низкой диффузией атомов элементов. Результаты проведенных наблюдений (СЭМ), свидетельствуют о низкой способности отдельных металлов в смеси порошков к формированию твердого однофазного раствора в данных термодинамических условиях.



а – структура покрытия; *б, в, г* – карта распределения элементов Mo, Ti, Cu, соответственно по площади поверхности (*а*)

Рисунок 2 – Снимки (СЭМ)

Для исследования фазового состава покрытия был проведен рентгеновский анализ, результаты которого приведены на рисунке 3. Расшифровка рентгенограммы показала, что основной фазой покрытия является твердый раствор Ni-Cu с пропорцией содержания атомов 50/50 ат. % с ГЦК кристаллической решеткой (параметр решетки 3,563677216064889). Исходя из полученных данных можно заключить: покрытие представляет собой Ni-Cu сплав в котором атомы, составляющие сплав, сформировали твердый раствор внедрения, а также могут располагаться по границам зерен, т.е. находиться там в наноразмерных кластерах и не выявляться методом рентгеновской дифрактометрии

Никеля в составе порошковой смеси не было, его появление в сплаве объясняется тем, что предварительно, перед нанесением основного состава, была создана подложка из порошка ПР-НХ17СР4, основу которой составляет Ni (73,8 % массы). В процессе нанесения основного состава порошка происходило расплавление подложки и формирование обобщенного расплава Ni-Cu.

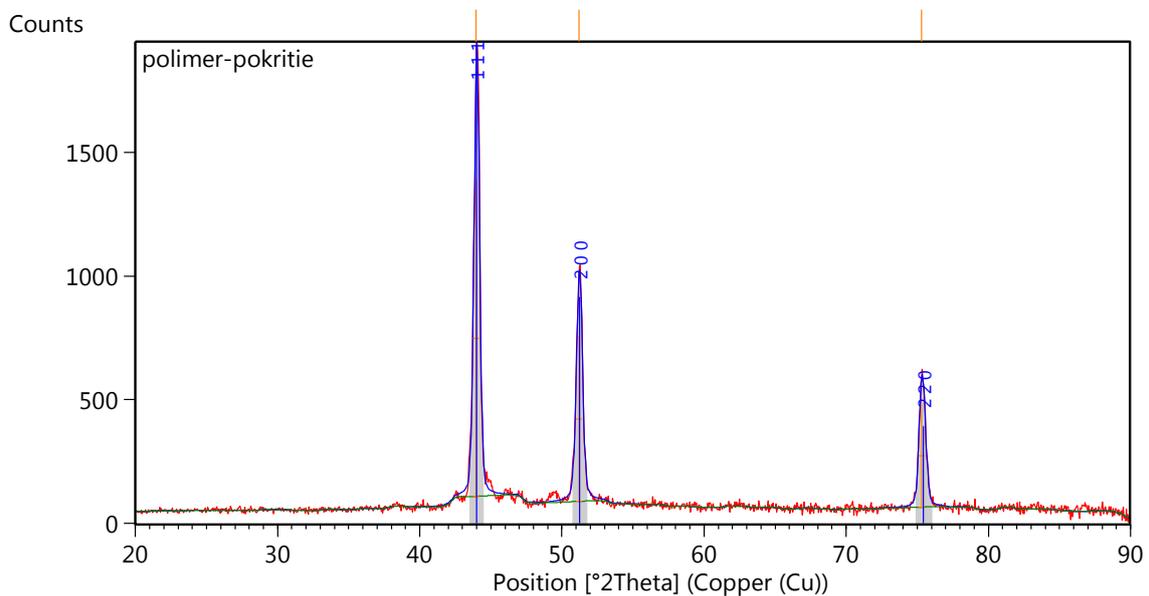


Рисунок 3 – Дифрактограмма, полученная с образца покрытия FeCoCrAlTiCuMo в эквимольном соотношении компонентов

Обсуждение и заключение

Результаты проведенных исследований показали возможность получения однофазного твердого раствора используя технологию плазменного напыления. Недостатки сплава, вызванные его неоднородностью по структуре, а также повышение его энтропии смешения возможно изменить путем кратного оплавления поверхности покрытия,

Таким образом, полученные результаты подтверждают предположение о возможности получения однофазных многокомпонентных сплавов атмосферным плазменным напылением и свидетельствуют о необходимости проведения дальнейших исследований с целью совершенствования технологии. Дальнейшими исследованиями при разработке многокомпонентных сплавов являются:

- использование кратного оплавления в инертной среде;
- подбор химических элементов составляющих сплав, обладающих высокой растворимостью друг в друге (с близким порядковым номером);
- исследование влияния механического упрочнения покрытия на его износостойкость и предотвращения появления усталостных трещин на рабочей поверхности деталей. Одним из способов такой обработки целесообразно рассматривать электромеханическое воздействие.

Список литературы

- 1 B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Materials Science and Engineering: A* : Elsevier, 375, pp. 213 – 218. (2004).
- 2 Otto, F. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy / F.Otto, A. Dlouhy, H. Bei // *Acta Materialia*. Vol. 61, – pp. 2628-2638. (2013).
- 3 Lin, C-M, Tsai H-L. Equilibrium phase of high-entropy FeCoNiCrCu0.5 alloy at elevated temperature // *J Alloys Compd.*, Vol. 489, – pp. 619-622 (2010).
- 4 Chen M-R, Lin S-J, Yeh J-W, Chuang M-H, Chen S-K, Huang Y-S Effect of vanadium addition on the microstructure, hardness, and wear resistance of Al0.5CoCrCuFeNi high-entropy alloy // *Metall Mater Trans – Vol.A* 37(5), – pp. 1363–1369 (2006).
- 5 A. V. Kuznetsov, D. G. Shaysultanov, N. D. Stepanov, G. A. Salishchev, O. N. Senkov Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions // *Materials Science and Engineering*, Vol.533, – pp. 107-118 (2012).
- 6 Yeh, J. W. Recent progress in high-entropy alloys // *Annales de Chimie Science des Material*. Vol. 31, – pp. 633-648 (2006).
- 7 Karpets, M. V., Maliuchenko, O. M. Properties of a multicomponent high-entropy alloy AlCrFeCoNi doped with copper // *Problems of friction and wear*, Vol. 2., – pp. 103-111 (2004).
- 8 Zhang, Y. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T. T, Zuo, Z. Tang, MC Gao, KA Dahmen, PK Liaw, ZP Lu // *Progress in Materials Science*. Vol. 61, – pp. 1-93 (2014).
- 9 Lu, Z P An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop / Z P Lu, H Wang, M W Chen, I Baker, J W Yeh // *Intermetallics*. Vol. 66. – pp. 67-76 (2015).
- 10 Погребняк, А. Д. =Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе / А. Д. Погребняк, А. А. Багдасарян, И. В. Якущенко, В. М. Береснев // *Успехи химии / РАН, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского*. – 2014. – Вып. 83 (11) – С. 1027-1061.
- 11 Фирсов, С. А. Сверхтвёрдые покрытия из высокоэнтропийных сплавов // С. А. Фирсов, В. Ф. Горбань, А. О. Андреев, Н. А. Крапивка // *Наука и инновации*. – Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича. – Киев. – 2013. Т. 9. – № 5. – С. 32-39.
- 12 He B. The Phase Evolution and Property of FeCoCrNiAlTi_x High-Entropy Alloying Coatings on Q253 via Laser Cladding // *Coatings*, Vol.7, – pp. 157 (2017).
- 13 Кадырметов, А. М. Перспективы получения многокомпонентных покрытий атмосферным плазменным напылением / А. М. Кадырметов, Д. А. Попов, А. В. Викулин, В. О. Воронежский, Р. В. Стеганцев // *Воронежский научно-технический вестник*. – 2018. – Т. 4, № 4 (26). – С. 46-54.
- 14 Mathematical modeling of plasma deposition and hardening of coatings-switched electrical parameters / A. M. Kadyrmetov, S. N. Sharifullin, A. S. Pustovalov // *Journal of Physics: Conference Series* 669 012052 : VII Conference on Low Temperature Plasma in the Processes of Functional Coating Preparation IOP Publishing. – pp. 1-5 (2016).
- 15 Strengthening of plasma-spraying coats by power impulse modulation of plasmatron direct arc / G. Suhotchev, A. Kadyrmetov, E. Pamfilov // *International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS), IEEE Conference Publications*, 1-4 Dec., Tomsk, Russia., – pp. 1-5 (2015).
- 16 Cheng, J. B., Liang, X. B., Xu, B. S. Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviours of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2014, 240, 184-190.
- 17 Francesco Fanicchia, Ioana Csaki, Laura E. Geambazu, HenryBegg andShiladitya Paul

TWI Ltd., Granta Park, Cambridge CB21 6AL, UK ; Received : 30 August 2019 ; Accepted: 23 October 2019 ; Published: 24 October 2019.

18 H. W. Chang, P. K. Huang, J. W. Yeh, A. Davison, C. H. Tsau, C. C. Yang. *Surf. Coat. Technol.*, 202, 3360 (2008).

19 V. Braic, A. Vladescu, M. Balaceanu, C. R. Luculescu, M. Braic. *Surf. Coat. Technol.*, 211, 117 (2011).

20 V. Braic, M. Balaceanu, M. Braic, A. Vladescu, S. Panseri, A. Russo. *J. Mechan. Behav. Biomed. Mater.*, 10, 197 (2012).

21 P. K. Huang, J. W. Yeh. *Surf. Coat. Technol.*, 203, 1891 (2009).

References

1 B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Materials Science and Engineering: A* : Elsevier, 375, pp. 213 – 218. (2004) Otto, F. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy / F. Otto, A. Dlouhy, H. Bei // *Acta Materialia*. Vol. 61, pp. 2628-2638. (2013).

2 Lin, C-M, Tsai H-L. Equilibrium phase of high-entropy FeCoNiCrCu0.5 alloy at elevated temperature // *J Alloys Compd.*, Vol. 489, pp. 619-622 (2010).

3 Chen M-R, Lin S-J, Yeh J-W, Chuang M-H, Chen S-K, Huang Y-S Effect of vanadium addition on the microstructure, hardness, and wear resistance of Al0.5CoCrCuFeNi high-entropy alloy // *Metall Mater Trans – Vol.A* 37(5), – pp. 1363–1369 (2006).

4 A V Kuznetsov, D G Shaysultanov, N D Stepanov, G A Salishchev, O N Senkov Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions // *Materials Science and Engineering*, Vol.533, – pp. 107-118 (2012).

5 Yeh, J. W. Recent progress in high-entropy alloys // *Annales de Chimie Science des Material*. Vol. 31, – pp. 633-648 (2006).

6 Karpets, M. V., Maliuchenko, O. M. Properties of a multicomponent high-entropy alloy AlCrFeCoNi doped with copper // *Problems of friction and wear*, Vol. 2., – pp. 103-111 (2004) .

7 Zhang, Y. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T. T, Zuo, Z. Tang, MC Gao, KA Dahmen, PK Liaw, ZP Lu // *Progress in Materials Science*. Vol. 61, pp. 1-93 (2014).

8 Lu, Z P An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop / Z P Lu, H Wang, M W Chen, I Baker, J W Yeh // *Intermetallics*. Vol. 66. – pp. 67-76 (2015).

9 Pogrebnjak, A. D. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them / A D Pogrebnjak, A A Bagdasaryan, I V Yakushchenko, V M Beresnev // *Russian Chemical Reviews*. Rev. 83 (11) – P. 1027-1061 (2014) .

10 Firstov, S. A. Superhard coatings from high-entropy alloys // *Science and innovation*. Vol. 9, – pp. 32-39 (2013).

11 He B. The Phase Evolution and Property of FeCoCrNiAlTi_x High-Entropy Alloying Coatings on Q253 via Laser Cladding // *Coatings*, Vol.7, pp. 157 (2017).

12 Kadyrmetov, A. M. Prospects of obtaining multicomponent coatings by atmospheric plasma spraying / A. M. Kadyrmetov, D. A. Popov, A. V. Vikulin, V. I. Voronetsky, R. V. Stegantsev // *Voronezh scientific and technical Bulletin*. Vol. 4 (26), pp. 46-54 (2018).

13 Mathematical modeling of plasma deposition and hardening of coatings-switched electrical parameters / A. M. Kadyrmetov, S. N. Sharifullin, A. S. Pustovalov // *Journal of Physics : Conference Series* 669 012052 : VII Conference on Low Temperature Plasma in the Processes of Functional Coating Preparation IOP Publishing. – pp. 1-5 (2016).

14 Strengthening of plasma-spraying coats by power impulse modulation of plasmatron direct arc / G. Suhotchev, A. Kadyrmetov, E. Pamfilov // *International Conference on Mechanical*

Engineering, Automation and Control Systems (MEACS), IEEE Conference Publications, 1-4 Dec., Tomsk, Russia,. – pp. 1-5 (2015).

15 Strengthening of plasma-spraying coats by power impulse modulation of plasmatron direct arc / G. Suhotchev, A. Kadyrmetov, E. Pamfilov // International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS), IEEE Conference Publications, 1-4 Dec., Tomsk, Russia,. – pp. 1-5 (2015).

16 Cheng, J. B., Liang, X. B., Xu, B. S. Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviours of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings // Surf. Coat. Technol. 2014, 240, 184-190.

17 Francesco Fanicchia, Ioana Csaki, Laura E. Geambazu, HenryBegg and-Shiladitya Paul TWI Ltd., Granta Park, Cambridge CB21 6AL, UK ; Received : 30 August 2019 ; Accepted : 23 October 2019 ; Published : 24 October 2019.

18 H. W. Chang, P. K. Huang, J. W. Yeh, A. Davison, C. H. Tsau, C. C. Yang. Surf. Coat. Technol., 202, 3360 (2008).

19 V. Braic, A. Vladescu, M. Balaceanu, C. R. Luculescu, M. Braic. Surf. Coat. Technol., 211, 117 (2011).

20 V. Braic, M. Balaceanu, M. Braic, A. Vladescu, S. Panseri, A. Russo. J. Mechan. Behav. Biomed. Mater., 10, 197 (2012).

21 P. K. Huang, J. W. Yeh. Surf. Coat. Technol., 203, 1891 (2009).

© Кадырметов А.М., Попов Д.А., Агарков С.Д., 2021