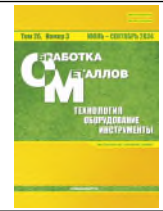




Обработка металлов

(технология • оборудование • инструменты)

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


Особенности тонкой структуры Ni-Al покрытий, полученных методом HV-APS

Елена Корниенко^{1, a, *}, Игорь Гуляев^{2, b}, Александр Смирнов^{1, c}, Наталья Плотникова^{1, d}, Виктор Кузьмин^{2, e}, Валерий Головахин^{1, f}, Александр Тамбовцев^{2, g}, Павел Тырышкин^{2, h}, Дмитрий Сергачев^{2, i}

¹ Новосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, г. Новосибирск, 630073, Россия

² Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, ул. Институтская, 4/1, г. Новосибирск, 630090, Россия

^a <https://orcid.org/0000-0002-5874-5422>, e.kornienko@corp.nstu.ru; ^b <https://orcid.org/0000-0001-5186-6793>, gulyaev@itam.nsc.ru;
^c <https://orcid.org/0000-0003-3746-8793>, micros20t@mail.ru; ^d <https://orcid.org/0000-0002-8005-1128>, n.plotnikova@corp.nstu.ru;
^e <https://orcid.org/0000-0002-9951-7821>, vikuzmin57@mail.ru; ^f <https://orcid.org/0000-0003-3396-8491>, golovaxin-valera@mail.ru;
^g <https://orcid.org/0000-0003-1635-9352>, alsetams@gmail.com; ^h <https://orcid.org/0009-0009-8125-6772>, pavel99730@gmail.com;
ⁱ <https://orcid.org/0000-0003-2469-5946>, dsergachev@itam.nsc.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 621.793.71

История статьи:

Поступила: 14 июня 2024
 Рецензирование: 14 июля 2024
 Принята к печати: 07 августа 2024
 Доступно онлайн: 15 сентября 2024

Ключевые слова:

Высокоскоростное плазменное напыление
 Покрытие
 Ni-Al
 HV-APS

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания ИТПМ СО РАН.

Благодарности

Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов».

Для цитирования: Особенности тонкой структуры Ni-Al покрытий, полученных методом HV-APS / Е.Е. Корниенко, И.П. Гуляев, А.А. Смирнов, Н.В. Плотникова, В.И. Кузьмин, В. Головахин, А.С. Тамбовцев, П.А. Тырышкин, Д.В. Сергачев // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2024. – Т. 26, № 3. – С. 286–297. – DOI: 10.17212/1994-6309-2024-26.3-286-297.

Введение

В настоящее время разработка интерметаллических материалов конструкционного назначения является одним из приоритетных направле-

*Адрес для переписки

Корниенко Елена Евгеньевна, к.т.н., доцент
 Новосибирский государственный технический университет,
 пр. К. Маркса, 20,
 630073, г. Новосибирск, Россия
 Тел.: 8 (383) 346-53-59, e-mail: e.kornienko@corp.nstu.ru

АННОТАЦИЯ

Введение. В последние десятилетия интерметаллиды системы Ni-Al заняли особое место как высокотемпературные функциональные покрытия, применяемые в аэрокосмической промышленности. В качестве основных методов их нанесения используют высокоскоростное кислородно-топливное и воздушно-топливное напыление (HVOF и HVAF), атмосферное плазменное напыление (APS), а также его модификацию – метод HV-APS, для которого характерна сверхзвуковая скорость плазменного потока. Система Ni-Al достаточно интересна для изучения, поскольку в ней возможно образование восьми различных интерметаллидов, а также мартенсита, который при последующем нагреве распадается. **Цель работы:** исследовать особенности мартенситной структуры в HV-APS-покрытиях, а также установить влияние температуры нагрева на его распад. **Материалы и методики.** Ni-Al-покрытия наносили методом HV-APS на подложку из низкоуглеродистой стали. Исследования тонкой структуры покрытий проводили при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Кроме того, анализировали структурные превращения, протекающие в покрытиях, после нагрева в печи при температурах от 300 до 600 °С. **Результаты и обсуждение.** Показано, что в HV-APS-покрытиях формируются два типа частиц: с дендритным и зёрненным строением. Структура HV-APS-покрытий в основном представляет собой частицы с двухфазным зёрненным строением (зёрна Ni_xAl_{1-x} и $\gamma'-Ni_3Al$). При охлаждении материала покрытий только зёрна фазы Ni_xAl_{1-x} испытывают мартенситное превращение. Выявлено, что в крупных зёрнах (размерами более 500 нм) мартенсит имеет пластинчатое строение, мелкие зёрна полностью трансформируются в одну мартенситную пластину. Кроме того, в покрытиях встречаются зёрна, в которых пластины мартенсита (Ni_xAl_{1-x}) и β -фазы чередуются. В работе показано поведение мартенситных пластин при столкновении друг с другом, а также с фазой $\gamma'-Ni_3Al$. Выявлено, что при нагреве до 400 °С в отдельных зёрнах начинается распад мартенсита с выделением вторичной фазы. После отпуска при 600 °С весь мартенсит распадается.

ний развития современного машиностроения. Благодаря сочетанию таких характеристик, как высокая жаростойкость и теплопроводность, способность сохранять прочность и жесткость при высоких температурах и относительно низкая плотность [1–3], алюминиды никеля применяются в качестве материалов для компонентов авиационных двигателей, газовых турбин и теплообменников [4–6]. Стоит отметить, что

сплавы системы Ni-Al, будучи высокотемпературными материалами, имеют низкую пластичность и вязкость разрушения при комнатной температуре [6], и это ограничивает их применение в качестве объемных деталей. В свою очередь, использование алюминидов никеля как функциональных покрытий является хорошим решением этой проблемы. На сегодняшний день среди методов нанесения Ni-Al-покрытий особое место занимают высокоскоростное кислородно-топливное напыление (HVOF) [7–9], высокоскоростное воздушно-топливное напыление (HVAF) [9, 10] и атмосферное плазменное напыление (APS) [11–14], а также его модификация – метод HV-APS, для которого характерна сверхзвуковая скорость плазменного потока.

В системе Ni-Al возможно образование восьми стабильных и метастабильных интерметаллидов [15], наиболее перспективными из которых являются алюминиды, расположенные в богатой никелем части фазовой диаграммы, такие как γ' -Ni₃Al и β -NiAl (рис. 1) [3, 16, 17]. Твердые растворы β -NiAl имеют широкую область гомогенности (43–70 ат. % Ni при температуре 1400 °C), которая сужается до 45–60 ат. % Ni при комнатной температуре [3, 16]. В диапазоне высоких концентраций Ni охлаждение β -фазы

сопровождается образованием смеси β - и γ' -фаз, при этом зёрна фазы β -NiAl часто имеют разный химический состав. В кристаллах β -фазы с содержанием более 62,3 ат. % Ni протекает мартенситное превращение B2→L1₀, температура начала которого (M_s) изменяется согласно разным источникам от –200 до ~ 650 или 900 °C [17–19] в зависимости от концентрации Ni. Последующий нагрев сплавов с 62,5–68,0 ат. % Ni способствует выделению фазы Ni₅Al₃ или метастабильной фазы Ni₂Al [20–22].

Отметим, что покрытия подобного состава часто используются в качестве связующего слоя между основным материалом и керамическим теплозащитным покрытием (YSZ) [23]. Авторами работы [24] показано, что мартенситное превращение, происходящее в металлическом подслое, может являться причиной разрушения керамического покрытия из-за изменений объема при превращении β -фазы в мартенсит, которые могут вызывать деформацию. Таким образом, исследование структурно-фазового состояния, а также понимание структурных превращений являются приоритетными задачами при получении Ni-Al-покрытий, поскольку от этого будут зависеть как функциональные и механические, так и технологические свойства.

Цель настоящей работы: исследовать особенности мартенситной структуры Ni-Al-покрытий, полученных методом HV-APS. Для достижения цели решались следующие задачи:

- исследование структуры, формирующейся в покрытиях;
- изучение особенностей мартенситного строения в зависимости от размера зёрен;
- изучение поведения мартенситных пластин при столкновении с другими структурными составляющими;
- исследование влияния температуры нагрева на структуру полученных покрытий.

Методика экспериментального исследования

В качестве объекта исследований выступали покрытия толщиной 500...600 мкм из порошка ПН85Ю15 (75 ат. % Ni и 25 ат. % Al) крупностью 40...100 мкм, нанесенные на диски из стали 20 диаметром 20 мм и толщиной 8 мм. Для нанесения покрытий использовали установку плаз-

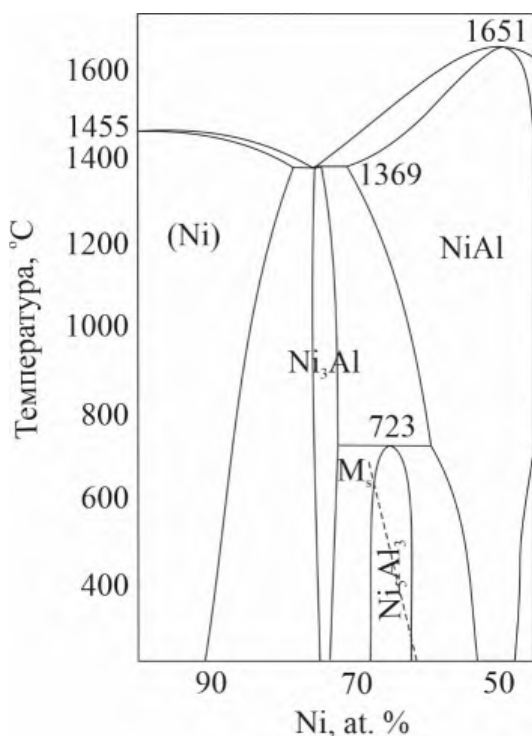


Рис. 1. Часть диаграммы состояния Ni-Al

Fig. 1. Part of Ni-Al phase diagram

менного напыления «Термоплазма 50» (ИТПМ СО РАН), оснащенную плазмотроном HV-APS. Сверхзвуковой режим напыления с использованием воздуха в качестве рабочего газа обеспечивает скорость напыляемых частиц на уровне 500 м/с и выше. Для напыления Ni-Al-порошка в сверхзвуковом режиме ранее нами были подобраны оптимальные режимы [25].

Для анализа структурного состояния покрытий использовали растровый электронный микроскоп (РЭМ) Carl Zeiss EVO50 XVP с микроанализатором EDS X-Act и просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) FEI Tecnai G2 20 TWIN. Образцами для РЭМ служили поперечные шлифы покрытий, для ПЭМ – фольги, вырезанные из середины покрытий.

Для исследования структурных превращений, происходящих при нагреве, HV-APS-покрытия Ni-Al выдерживали в печи в течение одного часа при температурах 300, 400, 500 и 600 °С и охлаждали на воздухе.

Результаты и их обсуждение

Ранее нами было показано, что для HV-APS-покрытий характерно наличие нескольких зон, отличающихся строением [25]. На рис. 2 представлены РЭМ-изображение и схема микрострук-

туры HV-APS-покрытия в исходном состоянии. Химический состав всех участков определяли при помощи микрорентгеноспектрального анализа. Согласно полученным данным, встречаются частицы, центральная часть которых представляет собой интерметаллид β -NiAl (участок 1 на рис. 2), окруженный однофазной оболочкой из фазы β -NiAl, обогащенной Ni (далее – фаза Ni_xAl_{1-x}) (участок 2 на рис. 2). Участок 3 на рис. 2 имеет дендритное строение: химический состав дендритов совпадает с составом оболочки (2), а химический состав междендритного пространства соответствует фазе γ' -Ni₃Al. Тонкая структура этих участков подробно рассматривалась нами в работе [25]. Отметим, что частицы с подобным строением встречаются нечасто: преобладающими являются частицы, охлаждение которых привело к формированию двухфазных участков, состоящих из зёрен Ni_xAl_{1-x} и γ' -Ni₃Al (участок 4 на рис. 2).

ПЭМ-изображения участка 4 приведены на рис. 3. Видно, что зёрна Ni_xAl_{1-x} испытывают сдвиговое превращение мартенситного типа, при котором высокотемпературная структура B2 переходит в низкотемпературную L1₀, тогда как зёрна γ' -Ni₃Al никаких изменений не претерпевают. Кроме двухфазных областей встречаются также однофазные участки, состоящие только

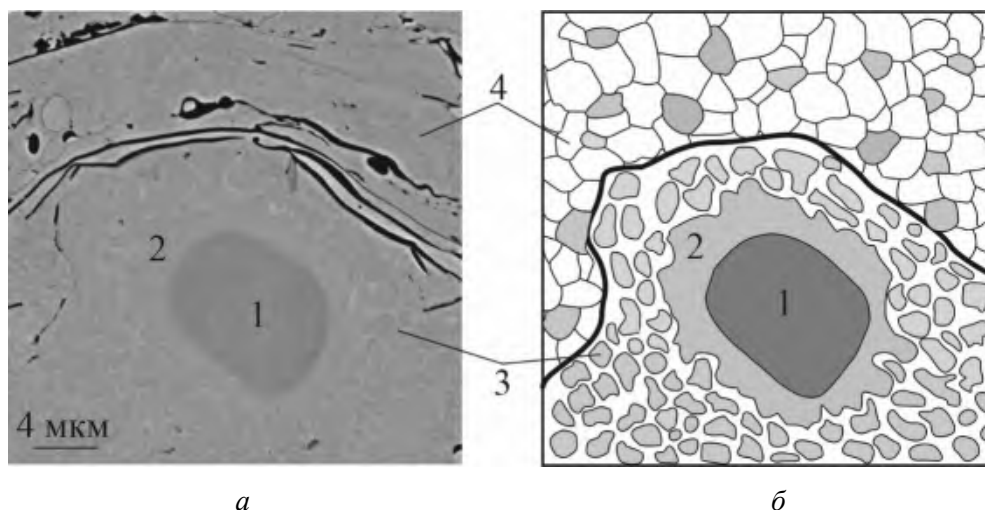


Рис. 2. РЭМ-изображение (а) и схема (б) HV-APS-покрытий:

1 – фаза β -NiAl; 2 – оболочка Ni_xAl_{1-x} ; 3 – участок с дендритным строением: дендриты (Ni_xAl_{1-x}), междендритное пространство (фаза γ' -Ni₃Al); 4 – участок с зёрненным строением: зёрна фазы Ni_xAl_{1-x} и фазы Ni₃Al

Fig. 2. Backscatter electron image (a) and scheme (b) of HV-APS coatings:

1 – β -NiAl phase; 2 – layer of Ni_xAl_{1-x} ; 3 – area with dendritic structure: Ni_xAl_{1-x} dendrites, interdendritic region (γ' -Ni₃Al phase); 4 – area with grain structure: both Ni_xAl_{1-x} and Ni₃Al grains

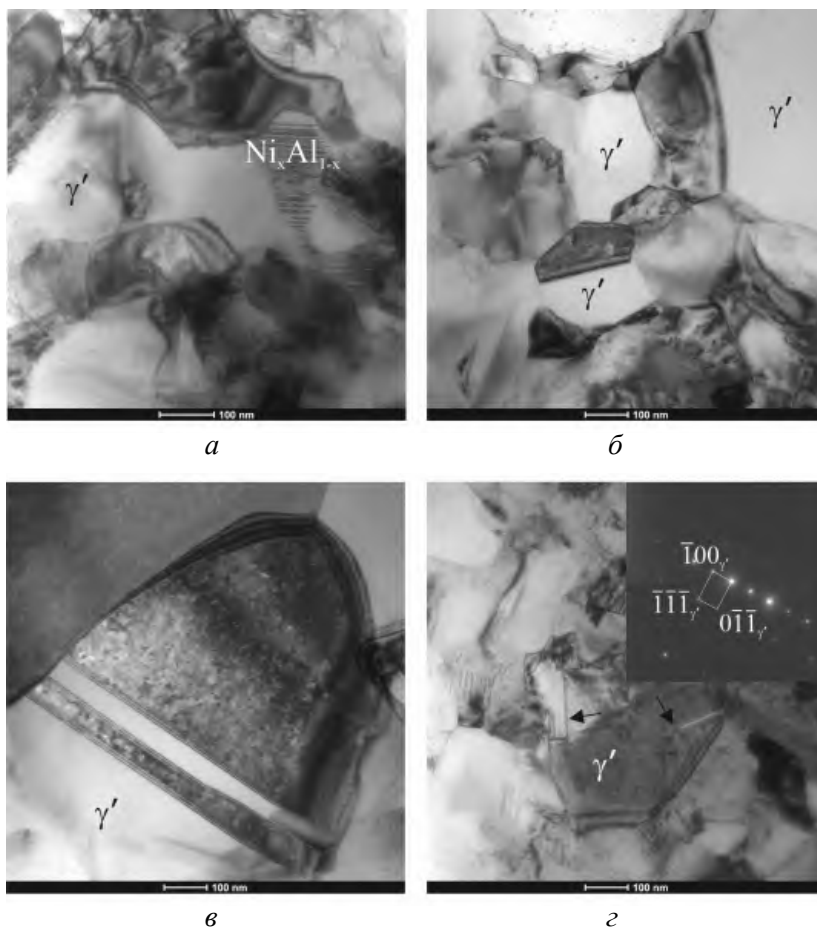


Рис. 3. ПЭМ-изображения HV-APS покрытий:
 а – двухфазная область $Ni_xAl_{1-x} + \gamma'-Ni_3Al$; б – однофазная область $\gamma'-Ni_3Al$; в – двойники в $\gamma'-Ni_3Al$; з – дефекты упаковки в $\gamma'-Ni_3Al$ и микродифракция

Fig. 3. Bright field TEM images of HV-APS coatings:
 а – two-phase area of $Ni_xAl_{1-x} + \gamma'-Ni_3Al$; б – one-phase area of $\gamma'-Ni_3Al$;
 в – twins in $\gamma'-Ni_3Al$; з – stacking faults in $\gamma'-Ni_3Al$ with diffraction pattern

из зёрен фазы $\gamma'-Ni_3Al$ (рис. 3, б). Форма зёрен на участках 4 неравноосная, что характерно для материала, охлажденного в неравновесных условиях. Размеры зёрен обычно не превышают 500 нм, хотя иногда образуются зёрна $\gamma'-Ni_3Al$ большего размера, в которых наблюдаются двойники деформации (рис. 3, в) и дефекты упаковки (рис. 3, з).

Мартенсит в HV-APS-покрытиях является пластинчатым (рис. 4), но в зависимости от размера зёрен, в которых происходит превращение, выглядит он по-разному. Например, мартенсит, образовавшийся в крупных зёрнах Ni_xAl_{1-x} , состоит из пластин, находящихся по отношению друг к другу в двойникованной ориентации (рис. 4, а). Расстояние между микродвойниками колеблется в диапазоне от 0,5 нм (рис. 4, б) до нескольких нанометров (рис. 4, а). Границы раз-

дела мартенсит-мартенсит могут быть расположены как внутри бывшего Ni_xAl_{1-x} -зерна, так и за его пределами (рис. 4, в). В отличие от крупных зёрен (размерами более 500 нм) мелкие зёрна полностью трансформируются в одну пластину микродвойникования (рис. 4, з). Иногда попадаются мартенситные зёрна, в которых даже с применением темного поля не удастся зафиксировать микродвойники в попарно параллельных пластинах, и эти пластины кажутся монокристаллами (рис. 5). Согласно данным локального химического анализа, соседние пластины имеют разный химический состав. Содержание Ni в пластинах с микродвойниками (пластины типа 1) составляет 77,4 ат. %, что соответствует фазе Ni_xAl_{1-x} , а в пластинах без микродвойников (пластины типа 2) количество Ni 52,5 ат. %, что соответствует β -фазе.

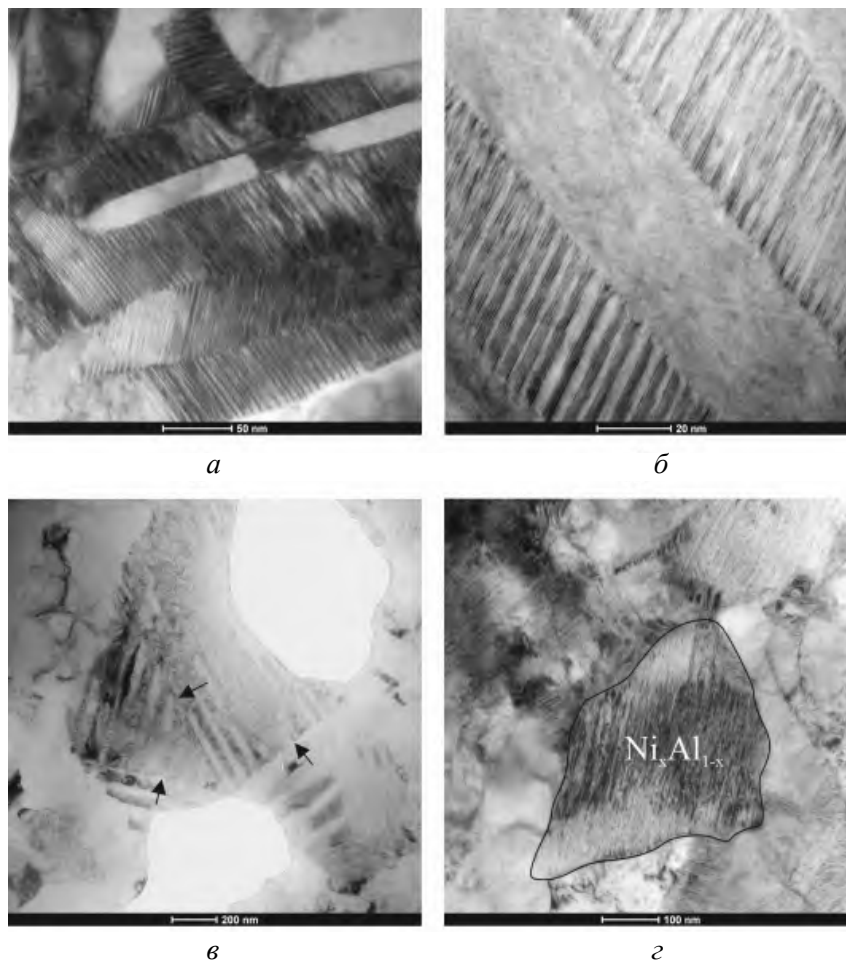


Рис. 4. ПЭМ-изображения мартенсита:

a, б, в – пластинчатый мартенсит в крупных зёрнах Ni_xAl_{1-x} ; *г* – пластинчатый мартенсит в мелких зёрнах Ni_xAl_{1-x}

Fig. 4. Bright field TEM images of martensite:

a, б, в – lamellar martensite in coarse grains of Ni_xAl_{1-x} ; *г* – lamellar martensite in fine grains of Ni_xAl_{1-x}

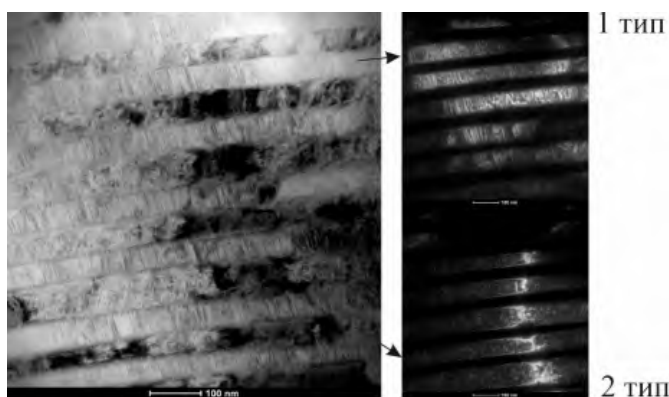


Рис. 5. ПЭМ-изображение мартенсита с пластинами разного строения:

a – светлопольное изображение; *б* – темнопольное изображение

Fig. 5. TEM image of martensite with different types of plates:

a – bright field image; *б* – dark field image

Пластины мартенсита могут вести себя по-разному при столкновении друг с другом или с другими фазами. Так, при столкновении отдельных тонких пластин, растущих в разном направлении, их рост часто не останавливается: они проходят сквозь друг друга и перестраивается только область их пересечения (рис. 4, *a*). На рис. 6, *a, б* видно, что при столкновении мартенситной пластины с зерном γ' - Ni_3Al она не проникает в него, а продолжает трансформироваться, хотя на рис. 6, *в* показаны мартенситные пластины, которые словно проросли внутрь зерна γ' - Ni_3Al . Скорее всего, в этом случае первыми появились пластины Ni_xAl_{1-x} , вокруг которых позже сформировалась фаза γ' - Ni_3Al . Некоторые пластины меняют направление своего роста, отклоняясь при встрече с препятствием в сторону

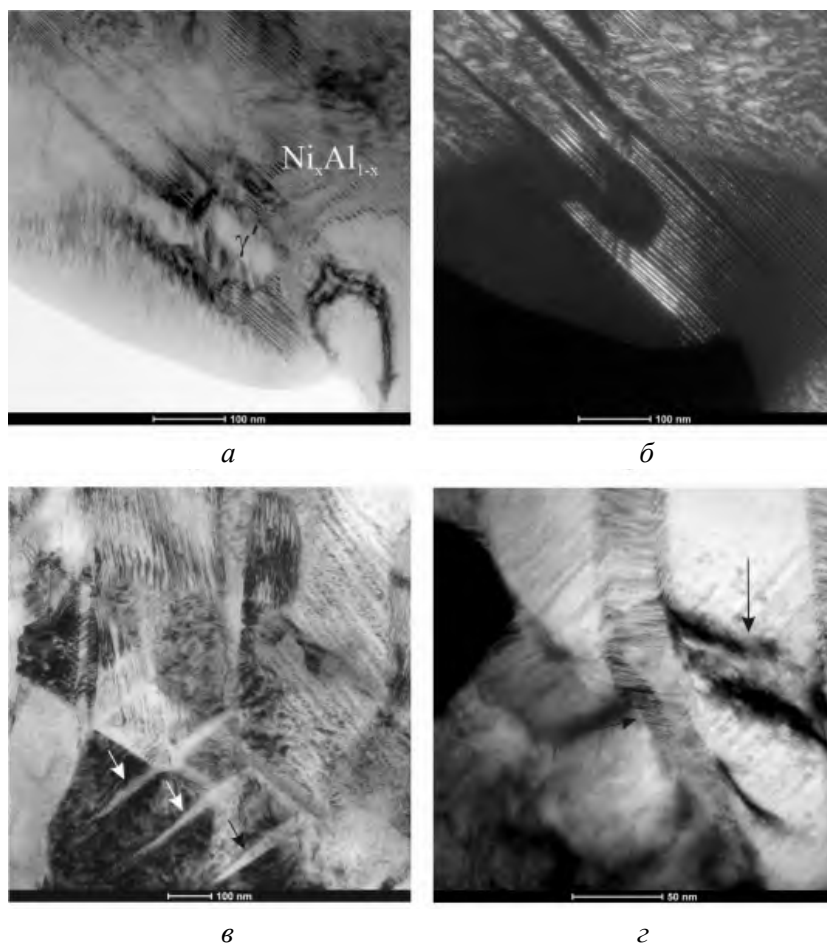


Рис. 6. Взаимодействие кристаллов мартенсита с другими фазами: *a, б* – столкновение пластины мартенсита с зерном γ' - Ni_3Al ; *в* – прорастание пластин мартенсита в соседнее зерно; *г* – деформация мартенситной пластины; *a, в, г* – светлопольное изображение; *б* – темнопольное изображение

Fig. 6. Interaction of martensite with other phases: *a, б* – collision of martensite plate with grain γ' - Ni_3Al ; *в* – growth of martensite plates into grain; *г* – martensite plate deformation; *a, в, г* – bright field; *б* – dark field

(рис. 6, *г*). На участках вблизи изогнутых пластин происходит деформация и возникают упругие искажения, контраст от которых виден рядом с изгибом.

Выше было показано, что температура мартенситного превращения в сплавах Ni-Al определяется химическим составом материала. Последующий нагрев исследуемого материала до температур 400...600 °C позволил проследить за структурными изменениями покрытий (более низкие температуры нагрева не показали каких-либо заметных изменений). На рис. 7 приведены ПЭМ-изображения микроструктуры HV-APS-покрытий после отпуска при 400 и 500 °C. Структурные исследования показали, что при нагреве до 400 °C наблюдается начало обрат-

ного перехода L1_0 мартенсита в структуру B2 с выделением вторичной фазы в виде удлинённых дисков по границам микродвойников (рис. 7, *a*). В отдельных случаях только часть мартенситной пластины претерпевает превращение, что объясняется различием химического состава в пределах одного кристалла. Повышение температуры до 500 °C приводит к дальнейшему распаду мартенситных пластин и росту уже выделившейся вторичной фазы (рис. 7, *б*). В зёрнах, где мартенсит превратился полностью, видно, что вторичная фаза ориентирована в одном направлении. Образование вторичной фазы характерно только для зёрен $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ и отсутствует в зёрнах фазы γ' - Ni_3Al (рис. 7, *б*) и пластинах β -NiAl (рис. 7, *в*). Внутреннее строение пластин β -NiAl характери-

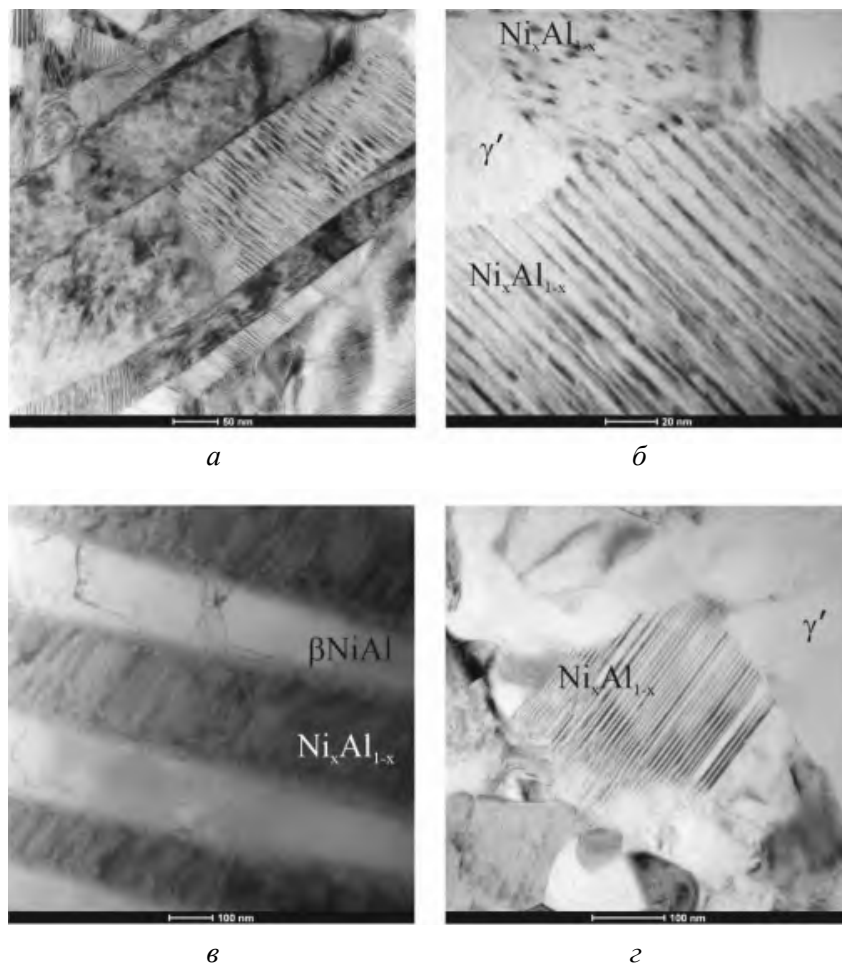


Рис. 7. ПЭМ-изображения структуры покрытий после нагрева до 400 (а, в, з) и 500 °С (б)

Fig. 7. Bright field images of coating structure after heating 400 (a, в, з) and 500 °C (б)

зуются относительно равномерным распределением дислокаций. Можно отметить, что нагрев до указанных температур не приводит к каким-либо заметным структурным изменениям в больших зёрнах фазы Ni_xAl_{1-x} (рис. 7, з).

После отпуска при 600 °С в двухфазных областях наблюдается значительное увеличение ширины межзёренных границ (рис. 8, а, б). Форма зёрен $\gamma'-Ni_3Al$ и Ni_xAl_{1-x} приближается к равноосной, что свидетельствует о протекании рекристаллизационных процессов. Увеличения размера вторичной фазы с повышением температуры не наблюдается. В структуре также встречаются кристаллы мартенсита, в которых полностью прошло превращение $L1_0 \rightarrow B2$. Светлопольное и темнопольное изображения бывших мартенситных пластин представлены на рис. 8, в, г. Темнопольный анализ подтверждает наличие вторичной фазы в бывших мартенсит-

ных пластинах, химический состав которых соответствует фазе Ni_xAl_{1-x} (рис. 8, з). Полностью превращенные пластины отделены друг от друга малоугловыми границами.

Выводы

1. В HV-APS-покрытиях наблюдалось два типа частиц: с дендритным и зёренным строением. В центре частиц с дендритным строением формировалась фаза $\beta-NiAl$, окруженная однофазной оболочкой из фазы Ni_xAl_{1-x} , а также слоем дендритов (Ni_xAl_{1-x}) и междендритного пространства ($\gamma'-Ni_3Al$). Большую часть покрытий представляли частицы с зёренным строением (зёрна Ni_xAl_{1-x} и $\gamma'-Ni_3Al$).

2. При охлаждении частиц только зёрна Ni_xAl_{1-x} испытывали мартенситное превращение. В крупных зёрнах (размерами более 500 нм)

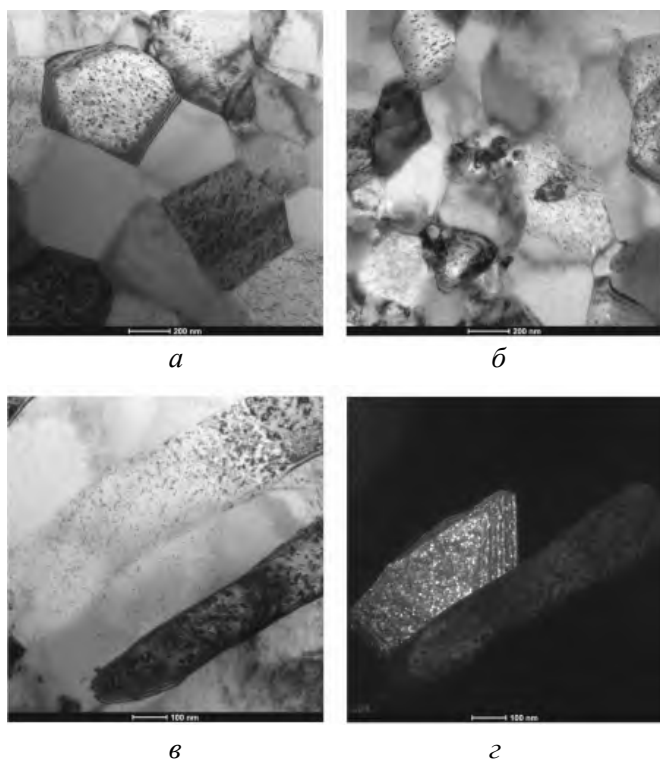


Рис. 8. ПЭМ-изображения покрытий после нагрева до 600 °С:

a, б – двухфазная область; *в, г* – бывшие пластины мартенсита; *a, б, в* – светлопольное изображение; *г* – темнопольное изображение

Fig. 8. TEM images of coating structure after heating 600 °C:

a, б – two-phase area; *в, г* – prior martensite plates; *a, б, в* – bright field; *г* – dark field

мартенсит состоит из пластин, находящихся по отношению друг к другу в двойникованной ориентации, тогда как мелкие зёрна полностью трансформировались в одну пластину микродвойникования. Кроме того, в покрытиях встречались зёрна, в которых чередовались пластины мартенсита и β -фазы.

3. Поведение мартенситных пластин при столкновении отличается. Тонкие пластины при столкновении проходят сквозь друг друга: переформируется только область их пересечения. При столкновении мартенситной пластины с уже образовавшимся зерном γ' -Ni₃Al пластина продолжает трансформироваться без проникновения; если же первыми образовались мартенситные пластины, то фаза γ' -Ni₃Al формируется вокруг них. Тонкие пластины при столкновении с препятствием могут отклоняться при встрече.

4. При нагреве до 400 °С в крупных зёрнах Ni_xAl_{1-x} наблюдается начало обратного перехо-

да L₁₀ мартенсита в структуру B2 с выделением вторичной фазы вдоль микродвойников. В небольших зёрнах фазы Ni_xAl_{1-x}, зёрнах γ' -Ni₃Al и пластинах β -NiAl изменений не наблюдается. После отпуска при 600 °С форма зёрен γ' -Ni₃Al и Ni_xAl_{1-x} приближается к равноосной, что свидетельствует о протекании рекристаллизационных процессов. В зёрнах Ni_xAl_{1-x} вторичная фаза ориентирована в одном направлении. Кристаллы мартенсита в крупных зёрнах полностью превратились в B2-структуру, хотя сохранили свою ориентацию.

Список литературы

1. Bochenek K., Basista M. Advances in processing of NiAl intermetallic alloys and composites for high temperature aerospace applications // Progress in Aerospace Sciences. – 2015. – Vol. 79. – P. 136–146. – DOI: 10.1016/j.paerosci.2015.09.003.
2. Microstructure of NiAl-Ta-Cr in situ alloyed by induction-assisted laser-based directed energy deposition / M. Müller, S. Enghardt, M. Kuczyk, M. Riede, E. López, F. Brueckner, A. Marquardt, C. Leyens // Materials & Design. – 2024. – Vol. 238. – P. 112667. – DOI: 10.1016/j.matdes.2024.112667.
3. Composition-dependent interdiffusion coefficient, reduced elastic modulus and hardness in γ -, γ' - and β -phases in the Ni-Al system / L. Zhou, A. Mehta, K. Cho, Y. Sohn // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 727. – P. 153–162. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.07.256.
4. Darolia R. Ductility and fracture toughness issues related to implementation of NiAl for gas turbine applications // Intermetallics. – 2000. – Vol. 8 (9–11). – P. 1321–1327. – DOI: 10.1016/S0966-9795(00)00081-9.
5. Formation of multiply twinned martensite plates in rapidly solidified Ni₃Al-based superalloys / Y. Li, C. Li, J. Wu, Y. Wu, Z. Ma, L. Yu, H. Li, Y. Liu // Materials Letters. – 2019. – Vol. 250. – P. 147–150. – DOI: 10.1016/j.matlet.2019.05.012.
6. Research status and progress of NiAl based alloys as high temperature structural materials / J. Wang, J. Qian, X. Zhang, Y. Wang // Rare Metals. – 2011. – Vol. 30. – P. 422–426. – DOI: 10.1007/s12598-011-0317-2.
7. High temperature corrosion and wear behavior of HVOF-sprayed coating of Al₂O₃-NiAl on AISI 304 stainless steel / N. Abuwarda, A.J. Lopez, M.D. Lopez, M.V. Utrilla // Surface and Coating Technology. – 2019. – Vol. 359. – P. 35–46. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.12.047.
8. Experimental investigations on the chlorine-induced corrosion of HVOF thermal sprayed Stellite-6 and NiAl coatings with fluidised bed biomass/anthracite

- combustion systems / H. Chi, M.A. Pans, M. Bai, C. Sun, T. Hussain, W. Sun, Y. Yao, J. Lyu, H. Liu // *Fuel*. – 2021. – Vol. 288. – P. 119607. – DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119607.
9. *Sadeghimeresht E., Markocsan N., Nylén P.* A comparative study on Ni-based coatings prepared by HVOF, HVOF, and APS methods for corrosion protection applications // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2016. – Vol. 25. – P. 1604–1616. – DOI: 10.1007/s11666-016-0474-9.
10. *Sadeghimeresht E., Markocsan N., Nylén P.* Microstructural and electrochemical characterization of Ni-based bi-layer coatings produced by the HVOF process // *Surface and Coating Technology*. – 2016. – Vol. 304. – P. 606–619. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.080.
11. Effect of isothermal treatment on Ni₃Al coatings deposited by air plasma spraying system / K. Mehmod, M.A. Rafiq, Y.A. Durrani, A.N. Khan // *Archives of Metallurgy Materials*. – 2018. – Vol. 63. – P. 277–283. – DOI: 10.24425/118938.
12. Study on the oxidation resistance mechanism of self-healable NiAl coating deposited by atmospheric plasma spraying / L. Zhang, D. Wang, X.-J. Liao, R. Chen, X.-T. Luo, C.-J. Li // *npj Materials Degradation*. – 2023. – Vol. 7. – P. 62. – DOI: 10.1038/s41529-023-00383-0.
13. Microstructure and wear of thermal sprayed composite NiAl-based coatings / O. Poliarus, J. Morgiel, O. Umanskyi, M. Pomorska, P. Bobrowski, M.J. Szczerba, O. Kostenko // *Archives of Civil and Mechanical Engineering*. – 2019. – Vol. 19. – P. 1095–1103. – DOI: 10.1016/j.acme.2019.06.002.
14. Microstructure and corrosion behavior of plasma-sprayed nanodiamond-reinforced NiAl nanocomposite coating / K.K. Mirche, K.K. Pandey, S.M. Pandey, A.K. Keshri // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2023. – Vol. 32. – P. 1299–1310. – DOI: 10.1007/s11666-023-01558-6.
15. *Saltykov P., Cornish L., Cacciamani G.* Al-Ni binary phase diagram evaluation // *MSI Eureka* / ed. by G. Effenberg. – MSI, 2004. – URL: https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_20_010238_01 (accessed: 21.08.2024).
16. *Косицин С.В., Косицына И.И.* Фазовые и структурные превращения в сплавах на основе моноалюминиды никеля // *Успехи физики металлов*. – 2008. – Т. 9 (2). – С. 195–258. – DOI: 10.15407/ufm.09.02.195.
17. Nanoscale inhomogeneities in melt-spun Ni-Al / P.L. Potapov, P. Ochin, J. Pons, D. Schryvers // *Acta Materialia*. – 2000. – Vol. 48. – P. 3833–3845. – DOI: 10.1016/S1359-6454(00)00188-9.
18. X-ray study of phase transformations in martensitic Ni-Al alloys / P.L. Potapov, S.Y. Song, V.A. Udovenko, S.D. Prokoshkin // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1997. – Vol. 28A. – P. 1133–1142. – DOI: 10.1007/s11661-997-0279-z.
19. Microstructures and interfaces in Ni-Al martensite: comparing HRTEM observations with continuum theories / D. Schryvers, P. Boullay, P.L. Potapov, R.V. Kohn, J.M. Ball // *International Journal of Solids and Structures*. – 2002. – Vol. 39. – P. 3543–3554. – DOI: 10.1016/S0020-7683(02)00167-1.
20. *Kim S.H., Oh M.H., Wee D.M.* Effects of ternary additions on the thermoelastic martensitic transformation of NiAl // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2003. – Vol. 34A. – P. 2089–2095. – DOI: 10.1007/s11661-003-0273-z.
21. Electron microscopy study of the formation of Ni₅Al₃ in a Ni_{62.5}Al_{37.5} B2 alloy. I. Precipitation and growth / D. Schryvers, Y. Ma, L. Toth, L. Tanner // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1995. – Vol. 43 (11). – P. 4045–4056.
22. *Schryvers D., Ma Y.* The growth of Ni₅Al₃ in L1₀ martensite studied by in situ transmission electron microscopy and high resolution electron microscopy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. – Vol. 221. – P. 227–234. – DOI: 10.1016/0925-8388(94)01467-1.
23. Microstructure evolution of an EB-PVD NiAl coating and its underlying single crystal superalloy substrate / X. Gong, H. Peng, Y. Ma, H. Guo, S. Gong // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 672. – P. 36–44. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.02.115.
24. Characterization and modeling of a martensitic transformation in a platinum modified diffusion aluminate bond coat for thermal barrier coatings / M.W. Chen, M.L. Glynn, R.T. Ott, T.C. Hufnagel, K.J. Hemker // *Acta Materialia*. – 2003. – Vol. 51. – P. 4279–4294. – DOI: 10.1016/S1359-6454(03)00255-6.
25. Microstructure and properties of Ni-Al coatings obtained by conventional and high-velocity atmospheric plasma spraying / E. Kornienko, I. Gulyaev, A. Smirnov, A. Nikulina, A. Ructuev, V. Kuzmin, A. Tuezov // *Results in Surfaces and Interfaces*. – 2022. – Vol. 6. – P. 100038. – DOI: 10.1016/j.rsurfi.2022.100038.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2024 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).



Fine structure features of Ni-Al coatings obtained by high velocity atmospheric plasma spraying

Elena Kornienko^{1, a, *}, Igor Gulyaev^{2, b}, Alexandr Smirnov^{1, c}, Natalya Plotnikova^{1, d}, Viktor Kuzmin^{2, e}, Valeriy Golovakhin^{1, f}, Alexandr Tambovtsev^{2, g}, Pavel Tyryshkin^{2, h}, Dmitry Sergachev^{2, i}

¹ Novosibirsk State Technical University, 20 Prospekt K. Marksa, Novosibirsk, 630073, Russian Federation

² Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS, 4/1 Institutskaya str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

^a <https://orcid.org/0000-0002-5874-5422>, e.kornienko@corp.nstu.ru; ^b <https://orcid.org/0000-0001-5186-6793>, gulyaev@itam.nsc.ru;
^c <https://orcid.org/0000-0003-3746-8793>, micros20t@mail.ru; ^d <https://orcid.org/0000-0002-8005-1128>, n.plotnikova@corp.nstu.ru;
^e <https://orcid.org/0000-0002-9951-7821>, vikuzmin57@mail.ru; ^f <https://orcid.org/0000-0003-3396-8491>, golovaxin-valera@mail.ru;
^g <https://orcid.org/0000-0003-1635-9352>, alsetams@gmail.com; ^h <https://orcid.org/0009-0009-8125-6772>, pavel99730@gmail.com;
ⁱ <https://orcid.org/0000-0003-2469-5946>, dsergachev@itam.nsc.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 14 June 2024

Revised: 14 July 2024

Accepted: 07 August 2024

Available online: 15 September 2024

Keywords:

High velocity atmospheric plasma spraying
 Coating
 Ni-Al
 HV-APS

Funding

The work was carried out within the framework of the state assignment of ITAM SB RAS.

Acknowledgements

The research was carried out on the equipment of the Collective Use Center "Structure, Mechanical and Physical Properties of Materials".

ABSTRACT

Introduction. Development of Ni-Al intermetallic compounds is one of the priority directions of modern machine building. Due to such characteristics as high heat resistance, high temperature strength, and low density, nickel aluminides are used as functional coatings in the aerospace industry. The main methods of Ni-Al coating surfacing are High-Velocity Oxygen-Fuel and High-Velocity Air-Fuel spraying (HVOF and HVAF), atmospheric plasma spraying (APS) and its modification such as High-Velocity Atmospheric Plasma spraying (HV-APS) which provides non-equilibrium cooling conditions. Since there are eight different intermetallic compounds, as well as martensite transformation, Ni-Al coatings is quite interesting to study. **The work purpose** is to study the features of the martensitic structure in HV-APS coatings, and also to establish the effect of heating temperature on its decomposition. **Materials and methods.** Ni-Al coatings were surfaced onto a low-carbon steel substrate using the HV-APS method. Studies of the fine structure of the coatings were carried out using transmission electron microscopy (TEM). In addition, the influence heating temperature on structural transformations of the coatings was analyzed. **Results and discussion.** Two types of particles are formed in HV-APS coatings: with a dendritic and granular structure. The most part of HV-APS coatings consists of particles with a two-phase grain structure (Ni_xAl_{1-x} and $\gamma'-Ni_3Al$ grains). Only Ni_xAl_{1-x} grains undergo martensitic transformation at cooling. Martensite in large grains (sizes greater than 500 nm) has a lamellar structure, while small grains are completely transformed into one martensite plate. In addition, the coatings contain grains in which martensite plates (Ni_xAl_{1-x}) and β -phases alternated. It is shown the behavior of martensitic plates at colliding with each other, as well as with the $\gamma'-Ni_3Al$ grain. Heating up to 400 °C contribute the begins of martensite decomposition in individual grains with the release of a secondary phase; after heating up to 600 °C all martensite dissolves.

For citation: Kornienko E.E., Gulyaev I.P., Smirnov A.I., Plotnikova N.V., Kuzmin V.I., Golovakhin V., Tambovtsev A.S., Tyryshkin P.A., Sergachev D.V. Fine structure features of Ni-Al coatings obtained by high velocity atmospheric plasma spraying. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2024, vol. 26, no. 3, pp. 286–297. DOI: 10.17212/1994-6309-2024-26.3-286-297. (In Russian).

* Corresponding author

Kornienko Elena E., Ph.D. (Engineering), Associate Professor
 Novosibirsk State Technical University,
 20 Prospekt K. Marksa,
 630073, Novosibirsk, Russian Federation
 Tel.: +7 383 346-53-59, e-mail: e.kornienko@corp.nstu.ru

References

1. Bochenek K., Basista M. Advances in processing of NiAl intermetallic alloys and composites for high temperature aerospace applications. *Progress in Aerospace Sciences*, 2015, vol. 79, pp. 136–146. DOI: 10.1016/j.paerosci.2015.09.003.
2. Müller M., Enghardt S., Kuczyk M., Riede M., López E., Brueckner F., Marquardt A., Leyens C. Microstructure of NiAl-Ta-Cr in situ alloyed by induction-assisted laser-based directed energy deposition. *Materials & Design*, 2024, vol. 238, p. 112667. DOI: 10.1016/j.matdes.2024.112667.
3. Zhou L., Mehta A., Cho K., Sohn Y. Composition-dependent interdiffusion coefficient, reduced elastic modulus and hardness in γ -, γ' - and β -phases in the Ni-Al system. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 727, pp. 153–162. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.07.256.
4. Darolia R. Ductility and fracture toughness issues related to implementation of NiAl for gas turbine applications. *Intermetallics*, 2000, vol. 8 (9–11), pp. 1321–1327. DOI: 10.1016/S0966-9795(00)00081-9.
5. Li Y., Li C., Wu J., Wu Y., Ma Z., Yu L., Li H., Liu Y. Formation of multiply twinned martensite plates in rapidly solidified Ni₃Al-based superalloys. *Materials Letters*, 2019, vol. 250, pp. 147–150. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.05.012.
6. Wang J., Qian J., Zhang X., Wang Y. Research status and progress of NiAl based alloys as high temperature structural materials. *Rare Metals*, 2011, vol. 30, pp. 422–426. DOI: 10.1007/s12598-011-0317-2.
7. Abuwarda N., Lopez A.J., Lopez M.D., Utrilla M.V. High temperature corrosion and wear behavior of HVOF-sprayed coating of Al₂O₃-NiAl on AISI 304 stainless steel. *Surface and Coating Technology*, 2019, vol. 359, pp. 35–46. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.12.047.
8. Chi H., Pans M.A., Bai M., Sun C., Hussain T., Sun W., Yao Y., Lyu J., Liu H. Experimental investigations on the chlorine-induced corrosion of HVOF thermal sprayed Stellite-6 and NiAl coatings with fluidised bed biomass/anthracite combustion systems. *Fuel*, 2021, vol. 288, p. 119607. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119607.
9. Sadeghimeresht E., Markocsan N., Nylén P. A comparative study on Ni-based coatings prepared by HVOF, HVOF, and APS methods for corrosion protection applications. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2016, vol. 25, pp. 1604–1616. DOI: 10.1007/s11666-016-0474-9.
10. Sadeghimeresht E., Markocsan N., Nylén P. Microstructural and electrochemical characterization of Ni-based bi-layer coatings produced by the HVOF process. *Surface and Coating Technology*, 2016, vol. 304, pp. 606–619. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.080.
11. Mehmood K., Rafiq M.A., Durrani Y.A., Khan A.N. Effect of isothermal treatment on Ni₃Al coatings deposited by air plasma spraying system. *Archives of Metallurgy Materials*, 2018, vol. 63, pp. 277–283. DOI: 10.24425/118938.
12. Zhang L., Wang D., Liao X.-J., Chen R., Luo X.-T., Li C.-J. Study on the oxidation resistance mechanism of self-healable NiAl coating deposited by atmospheric plasma spraying. *Materials Degradation*, 2023, vol. 7, p. 62. DOI: 10.1038/s41529-023-00383-0.
13. Poliarus O., Morgiel J., Umanskyi O., Pomorska M., Bobrowski P., Szczerba M.J., Kostenko O. Microstructure and wear of thermal sprayed composite NiAl-based coatings. *Archives of Civil and Mechanicals Engineering*, 2019, vol. 19, pp. 1095–1103. DOI: 10.1016/j.acme.2019.06.002.
14. Mirche K.K., Pandey K.K., Pandey S.M., Keshri A.K. Microstructure and corrosion behavior of plasma-sprayed nanodiamond-reinforced NiAl nanocomposite coating. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2023, vol. 32, pp. 1299–1310. DOI: 10.1007/s11666-023-01558-6.
15. Saltykov P., Cornish L., Cacciamani G. Al-Ni binary phase diagram evaluation. *MSI Eureka*. Ed. by G. Effenberg. MSI, 2004. Available at: https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_20_010238_01 (accessed 21.08.2024).
16. Kositsyn S.V., Kositsyna I.I. Fazovye i strukturnye prevrashcheniya v splavakh na osnove monoalyuminida nikelya [Phase and structural transformations in the alloys based on monoaluminide of nickel]. *Uspekhi fiziki metallov = Progress in Physics of Metals*, 2008, vol. 9 (2), pp. 195–258. DOI: 10.15407/ufm.09.02.195.
17. Potapov P.L., Ochinnikov P., Pons J., Schryvers D. Nanoscale inhomogeneities in melt-spun Ni-Al. *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, pp. 3833–3845. DOI: 10.1016/S1359-6454(00)00188-9.
18. Potapov P.L., Song S.Y., Udovenko V.A., Prokoshkin S.D. X-ray study of phase transformations in martensitic Ni-Al alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1997, vol. 28A, pp. 1133–1142. DOI: 10.1007/s11661-997-0279-z.
19. Schryvers D., Boullay P., Potapov P.L., Kohn R.V., Ball J.M. Microstructures and interfaces in Ni-Al martensite: comparing HRTEM observations with continuum theories. *International Journal of Solids and Structures*, 2002, vol. 39, pp. 3543–3554. DOI: 10.1016/S0020-7683(02)00167-1.



20. Kim S.H., Oh M.H., Wee D.M. Effects of ternary additions on the thermoelastic martensitic transformation of NiAl. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, vol. 34A, pp. 2089–2095. DOI: 10.1007/s11661-003-0273-z.

21. Schryvers D., Ma Y., Toth L., Tanner L. Electron microscopy study of the formation of Ni_5Al_3 in a $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$ B2 alloy. I. Precipitation and growth. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, vol. 43 (11), pp. 4045–4056.

22. Schryvers D., Ma Y. The growth of Ni_5Al_3 in L1_0 martensite studied by in situ transmission electron microscopy and high resolution electron microscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, vol. 221, pp. 227–234. DOI: 10.1016/0925-8388(94)01467-1.

23. Gong X., Peng H., Ma Y., Guo H., Gong S. Microstructure evolution of an EB-PVD NiAl coating and its underlying single crystal superalloy substrate. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 672, pp. 36–44. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.02.115.

24. Chen M.W., Glynn M.L., Ott R.T., Hufnagel T.C., Hemker K.J. Characterization and modeling of a martensitic transformation in a platinum modified diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings. *Acta Materialia*, 2003, vol. 51, pp. 4279–4294. DOI: 10.1016/S1359-6454(03)00255-6.

25. Kornienko E., Gulyaev I., Smirnov A., Nikulina A., Ructuev A., Kuzmin V., Tuezov A. Microstructure and properties of Ni-Al coatings obtained by conventional and high-velocity atmospheric plasma spraying. *Results in Surfaces and Interfaces*, 2022, vol. 6, p. 100038. DOI: 10.1016/j.rsurfi.2022.100038.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2024 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).