

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Волгоградский государственный технический университет

На правах рукописи



Богданов Артём Игоревич

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЖАРОСТОЙКИХ
АЛЮМИНИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ НА
ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА**

2.6.17. Материаловедение (технические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант –
доктор технических наук, профессор
Шморгун Виктор Георгиевич

Волгоград 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ БИНАРНЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИДОВ Ni и Fe (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	21
1.1 Условия образования интерметаллидов между разнородными металлами и сплавами в результате твердофазных реакций (на границе твердое тело - твердое тело) и в присутствии жидкой фазы (на границе твердое тело - расплав)	21
1.1.1 Формирование зон диффузионного взаимодействия в результате твердофазных реакций.....	21
1.1.2 Формирование зон диффузионного взаимодействия в присутствии жидкой фазы	26
1.2 Диаграммы состояния и свойства интерметаллидных бинарных и легированных соединений системы Al-Ni.....	29
1.3 Диаграммы состояния и свойства интерметаллидных бинарных и легированных соединений системы Al-Fe.....	40
1.4 Методы получения материалов и покрытий на основе алюминидов Ni и Fe.....	46
1.4.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.....	46
1.4.2 Механическое легирование (механосинтез).....	49
1.4.3 Технология пакетной прокатки.....	50
1.4.4 Технологии напыления.....	52
1.4.5 Осаждение из газовой фазы.....	56
1.4.6 Насыщение в порошковых смесях.....	58
1.4.7 Насыщение из жидкого расплава погружением.....	59
1.4.8 Наплавка.....	62
1.4.9 Сварка взрывом.....	62
1.5 Принципы легирования покрытий на основе алюминидов.....	63
Выводы по главе 1 и постановка цели и задач исследования.....	68
Глава 2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	71
2.1 Исследуемые материалы.....	71
2.2 Оборудование, методы получения и исследования материалов	74
2.2.1 Технология сварки взрывом	74
2.2.2 Алитирование погружением в расплав.....	77
2.2.3 Проведение термической обработки	79
2.2.4 Приготовление шлифов.....	79
2.2.5 Металлографические исследования	80
2.2.6 Рентгеновский энергодисперсионный анализ химического состава... ..	81
2.2.7 Рентгенофазовый анализ.....	81
2.2.8 Измерение микротвердости.....	84
2.2.9 Оценка адгезионных свойств покрытий методом царапания.....	84
2.2.10 Исследование жаростойкости.....	86
2.2.11 Исследование теплофизических свойств.....	87

2.2.12	Исследование удельного электросопротивления.....	89
2.2.13	Исследование эрозионной стойкости покрытий.....	89
2.3	Методики моделирования процессов.....	91
2.3.1	Оценка времени существования оплавленного металла в жидком состоянии.....	91
2.3.2	Моделирование кинетики диффузионного взаимодействия.....	93
2.3.3	Моделирование покрытий методом конечных элементов	101
	Выводы по главе 2	103
Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОН ДИФФУЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ АЛЮМИНИЯ СО СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ Ni И Fe.....		
3.1	Исследование процесса эволюции химической микронеоднородности на границе сваренных взрывом композитов.....	104
3.2	Исследование процесса диффузионного взаимодействия на межслойных границах сваренных взрывом композитов в условиях твердофазных реакций.....	111
3.2.1	Влияние нагревов на процессы формирования зон диффузионного взаимодействия на основе алюминидов Ni	111
3.2.2	Влияние нагревов на процессы формирования зон диффузионного взаимодействия на основе алюминидов Fe.....	122
3.3	Исследование процесса диффузионного взаимодействия на межслойных границах сваренных взрывом композитов в присутствии жидкой фазы	129
3.3.1	Влияние нагревов на процессы формирования зон диффузионного взаимодействия на основе алюминидов Ni.....	130
3.3.2	Влияние нагревов на процессы формирования зон диффузионного взаимодействия на основе алюминидов Fe.....	135
3.4	Технологические подходы к формированию покрытий на основе алюминидов Ni и Fe с применением сварки взрывом.....	141
3.5	Исследование процессов диффузионного взаимодействия при алитировании сплавов на основе Ni и Fe погружением в расплав алюминия.....	153
3.6	Разработка кинетической модели процесса формирования покрытия в условиях жидкостного алитирования.....	165
3.7	Влияние ультразвукового воздействия на процесс алитирования погружением в расплав.....	170
	Выводы по главе 3.....	176
Глава 4. СТРУКТУРНО-ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ БИНАРНЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИДОВ Ni И Fe.....		
4.1	Влияние высокотемпературных нагревов на структуру и фазовый состав покрытий на основе алюминидов Ni.....	180

4.2 Влияние высокотемпературных нагревов на структуру и фазовый состав покрытий на основе алюминидов Fe.....	206
4.3 Процессы оксидообразования в приповерхностном слое покрытий на основе бинарных и легированных алюминидов Ni и Fe.....	219
Выводы по главе 4.....	244
Глава 5. СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ БИНАРНЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИДОВ Ni И Fe.....	247
5.1 Тепло- и электрофизические свойства композиционных материалов и покрытий.....	247
5.2 Жаростойкость алюминидных покрытий.....	252
5.3 Оценка срока службы покрытий.....	258
5.4 Оценка адгезионных свойств покрытий и их стойкости к термоударам.....	261
5.5 Исследование износостойкости алюминидных покрытий методом газоабразивного изнашивания.....	270
5.6 Моделирование поведения алюминидных покрытий в условиях действия контактных нагрузок и температурного поля.....	274
Выводы по главе 5.....	283
Глава 6. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ.....	285
6.1 Разработка технологических рекомендаций по изготовлению секций газосборного колокола электролизера с алюминидным покрытием.....	285
6.2 Разработка технологии получения алюминидных покрытий на поверхности нагревательных элементов из нихромовых сплавов для вакуумной печи.....	292
6.3 Рекомендации по повышению работоспособности медных фурм доменных печей при высоких температурах.....	296
6.4 Рекомендации по получению алюминидных покрытий и изделий с внутренними каналами различной конструкции со слоями алюминидов.....	301
Выводы по главе 6.....	306
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	308
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	311
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	330

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Необходимость повышения эксплуатационной надежности и увеличения жизненного цикла узлов и деталей оборудования металлургии и машиностроения из сплавов на основе никеля и железа, работающих в экстремальных условиях - при высоких температурах в агрессивных средах и при эрозионных воздействиях, ставит задачу разработки принципиально новых материалов. В таких условиях критичными характеристиками, лимитирующими срок службы изделий, являются их термическая стабильность и жаростойкость, высокие значения которых могут обеспечиваться как за счет дополнительного легирования (в том числе дорогостоящими редкоземельными элементами) существующих промышленных сплавов, так и более экономичным путем - созданием композиции из сплава - основы и функционального покрытия на его поверхности.

Высокое сопротивление алюминидов никеля и железа окислению явилось причиной их широкого применения в качестве защитных покрытий на деталях аэрокосмической техники и энергетического машиностроения. На поверхности алюминидов легко образуется пленка Al_2O_3 , имеющая хорошее сцепление с покрытием и обеспечивающая защиту материала подложки от окисления при температурах выше 1000 °С. Однако, при длительном воздействии высоких температур из-за диффузионного перераспределения компонентов происходит довольно быстрое исчерпание запаса алюминия в покрытии, что приводит к потере его защитных свойств. Это требует поиска способов стабилизации содержания алюминия во внешнем слое покрытия не ниже уровня, необходимого для формирования защитной пленки Al_2O_3 .

Недостатком бинарных интерметаллидов систем Ni-Al и Fe-Al является низкотемпературная хрупкость. Легирование алюминидов приводит к уменьшению энергии активации термически инициируемых дислокационных процессов и увеличению числа действующих систем скольжения, а также к диспергированию структуры. Это позволяет в результате максимизации протяженности межфазных границ - путей облегченной диффузии алюминия к границе с защитной окисной

пленкой, не только выиграть в плане жаростойкости, но и обеспечивает благоприятное сочетание прочности, пластичности и вязкости разрушения покрытия.

Среди методов получения алюминидных покрытий наибольшее распространение получили технологии напыления, СВС, различные варианты осаждения и насыщения. Несмотря на свое многообразие, технологии напыления, как правило, не обеспечивают получение беспористых покрытий, исключающих проникновение агрессивных сред к основному материалу детали и, кроме того, характеризуются низким коэффициентом использования материала (до 60%). Недостатком СВС-процесса является получение пористых неоднородных интерметаллидных структур, которые нуждаются в последующей консолидации при высокой температуре, что часто не позволяет обеспечить необходимое качество покрытия и сохранить структуру металла – основы. Методы осаждения лишены указанных недостатков, однако требуют применения сложного технологического оборудования, отличающегося повышенной энергоемкостью. В этой связи разработка новых экономичных методов получения жаростойких покрытий, в том числе путем модернизации, адаптации и комбинирования имеющихся, является весьма актуальной задачей.

Перспективным подходом при получении алюминидных покрытий представляется жидкостное алитирование или плакирование алюминием с использованием энергии взрыва (сварка взрывом) в сочетании с различными видами термообработки. Реализация такого подхода открывает возможность создания на поверхности сплавов на основе никеля и железа покрытий заданной толщины, фазового и химического состава с расчетным соотношением составляющих структуры. Например, покрытий со слоистой структурой, в которых каждый слой несет определенную функциональную нагрузку: промежуточный барьерный слой предотвращает проникновение атомов алюминия в основу и обеспечивает высокую адгезию покрытия к подложке, а внешний (алюминидный) слой защищает основу от окисления за счет образования пленки Al_2O_3 .

Таким образом, обоснование эффективных подходов при разработке жаростойких покрытий на основе алюминидов никеля и железа представляет собой актуальную научную задачу, решения которой представлены в настоящей диссертационной работе. Актуальность выбранной темы диссертационного исследования подтверждается его выполнением в рамках проектов РФФИ № 21-79-10246, 23-79-01245, 14-19-00418 и 14-29-00158, грантов РФФИ № 18-38-20101 мол_а_вед, 18-48-343006 р_мол_а, 16-38-00072 мол_а, гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых кандидатов наук № МК-1196.2019.8, государственного задания МОН РФ № 11.1865.2014/К, а также АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» (проект № 2.1.2/9639).

Степень разработанности темы исследования.

Необходимо отметить наличие значительного числа исследовательских работ в области создания и исследования структуры и свойств жаростойких покрытий на основе алюминидов никеля и железа. Разработке методов получения таких покрытий и изучению их свойств посвящены работы Ж.М. Бледновой, Д.А. Геращенко, В.И. Итина, Е.Н. Каблова, В.И. Калиты, С.Д. Калошкина, А.И. Ковтунова, С.В. Косицына, В.В. Кудинова, Е.А. Левашова, С.А. Мубояджана, К.Б. Поваровой, К.И. Портного, Н.Б. Пугачевой, В.Р. Рябова, Л.И. Тушинского, В.Г. Шморгуна, S.V. Bukudur, W.-J. Cheng, Y.S. Chou, M. Galetz, K. Morsi, H.E.N. Stone, D.F. Susan, C.-J. Wang, F. Wang, Z.D. Xiang и многих других отечественных и зарубежных исследователей.

В подавляющем большинстве работ основное внимание уделяется установлению взаимосвязи между составом покрытия и его свойствами. Проблемам формирования структуры и состава оксидных пленок на поверхности алюминидных покрытий, определяющих их защитные свойства, уделено незаслуженно мало внимания, а сведения о необходимом для образования защитной пленки Al_2O_3 содержании алюминия (работы П.Т. Коломыцева, В.В. Сидорова, E. Airiskallio, X. Peng, A. Shaaban, P. Tomaszewicz, S. Yoneda и др.) носят разрозненный, а в ряде случаев и противоречивый характер. Недостаточно изученными остаются и процессы, происходящие на границе «покрытие-защищаемый сплав».

Вопросам формирования зон диффузионного взаимодействия в композиционных материалах (КМ) на основе алюминия и никеля (железа) посвящены работы А.А. Батаева, И.А. Батаева, Я.Е. Гегузина, Л.М. Гуревича, С.В. Кузьмина, Д.В. Лазуренко, Л.Н. Ларикова, В.И. Лысака, В.Р. Рябова, Ю.П. Трыкова, В.Г. Шморгуна, D.E. Alman, S.C. Deevi, A. Mozaffari, X. Sauvage, S. Sommadossi, P. Zieba и др. Однако, несмотря на достигнутые успехи, вопросы, касающиеся влияния химического состава исходных сплавов, параметров высокотемпературного воздействия и алитирования, последующих высокотемпературных нагревов на структуру, химический и фазовый состав зон диффузионного взаимодействия, их механические, теплофизические и эксплуатационные свойства, остаются недостаточно изученными. Исследование этих и других вопросов представляет большой интерес как для научных, так и производственных целей.

Научная новизна работы заключается в раскрытии закономерностей формирования структуры и свойств бинарных и многокомпонентных жаростойких алюминидных покрытий в процессе высокотемпературной трансформации алитированных слоев на поверхности сплавов на основе никеля и железа.

1. Экспериментально доказано, что появление в составе покрытия, формирующегося при жидкостном алитировании железоникелевых сплавов, сплошных прослоек тройных алюминидов FeNiAl_5 и FeNiAl_9 замедляет процесс растворения основных элементов сплава в жидком алюминии и тормозит рост покрытия.

2. Установлено, что получение на поверхности никелевых сплавов покрытий на основе алюминидов Ni_2Al_3 с однофазной структурой обеспечивается контролируемым отделением плакирующего алюминиевого слоя после термообработки сваренных взрывом никель-алюминиевых композитов в результате локализации пиковых значений термических напряжений в диффузионной зоне толщиной свыше 75 мкм.

3. Методами высокотемпературной рентгенографии и электронной микроскопии показано, что наличие на внешней поверхности покрытий системы Ni - Al сплошного слоя защитной оксидной пленки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ гарантируется при

содержании в них алюминия не менее 12 ат. %, а в покрытиях системы Fe - Al - не менее 15 ат. %. Присутствие хрома в составе покрытий понижает необходимую для формирования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ концентрацию алюминия до значений 5 и 3 ат. % соответственно.

4. Показано, что при высокотемпературных нагревах из-за ограниченной растворимости хрома в алюминиды никеля на границе раздела «покрытие-хромоникелевый сплав» происходит выделение вторичных фаз в виде сплошной цепочки включений Cr (~ 98 ат. %), играющих роль естественного диффузионного барьера, сдерживающего массообмен между покрытием и основой и обеспечивающего десятикратное увеличение длительности его жизненного цикла.

5. Экспериментально установлено, что повышение удельного электрического сопротивления покрытий на поверхности сплавов на основе никеля и железа от 1,7 до 3,5 Ом \times мм²/м обусловлено ростом содержания хрома в сплаве и соответствующим увеличением доли алюминидов CrAl₇ и (Cr,Fe)₅Al₈ в структуре покрытий.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Полученные в работе результаты, уточняя и дополняя отдельные аспекты происходящих процессов и явлений, вносят значимый вклад в теорию и практику получения композиционных материалов и покрытий, расширяют представления о структурно-фазовых превращениях, происходящих при формировании алюминидов в металлических композиционных системах в условиях твердо- и жидкофазного взаимодействия.

На базе анализа результатов проведенных исследований установлена взаимосвязь между составом, структурой и свойствами алюминидных покрытий, проведена оценка их работоспособности. Впервые получены и систематизированы данные о теплофизических характеристиках бинарных и многокомпонентных алюминидных покрытий, позволяющие расширить области применения этого класса материалов.

Разработаны научно обоснованные технологические схемы получения жаростойких покрытий на поверхности сплавов на основе никеля и железа, в том

числе с применением ультразвукового воздействия, обеспечивающего при жидкостном алитировании формирование сплошных алитированных слоев при сокращении длительности процесса, что минимизирует растворение алитируемого изделия и длительность последующей стабилизирующей термообработки.

Разработаны рекомендации по выбору режимов жидкостного алитирования секций газосборного колокола электролизера и получению на их поверхности алюминидных покрытий. Использование секций с покрытиями в условиях АО «РУСАЛ Новокузнецк» позволило в 2,5-3 раза увеличить срок их службы из-за минимизации износа в условиях высокотемпературного и газообразного воздействия. Ожидаемый годовой экономический эффект составляет 5950000 руб.

Для ООО НПО «СПЛАВ - Ти» (г. Волгоград) рекомендована замена штатных нагревателей вакуумной печи, выполненных из нихрома Х20Н80, на нагревательные элементы из этого же сплава с алюминидными покрытиями, что обеспечило повышение межремонтного интервала печи и ожидаемый годовой экономический эффект 980000 рублей.

На уровне изобретений разработаны способы получения жаростойких алюминидных покрытий (патенты РФ № 2725503, 2725510, 2725501, 2725507, 2486999). Разработаны способы получения и конструкции композиционных изделий с внутренними полостями, предназначенных для работы в окислительных газовых средах, с различными вариантами расположения жаростойких покрытий (патенты РФ № 119680, 119866, 122332, 122333).

Методология и методы исследования.

Методология исследования включает исследование структуры, состава и свойств материалов и покрытий, формулировку гипотез и критериев получения научного результата.

Для решения поставленных в работе задач было использовано современное технологическое и аналитическое оборудование. Эксперименты по получению материалов методом сварки взрывом, а также по оценке стойкости покрытий к газообразному изнашиванию выполнены на кафедре «Оборудование и технология сварочного производства» ВолГТУ. При выполнении аналитических исследований

материалов использовали оборудование центров коллективного пользования ВолгГТУ и ИЦВО РАН.

Структурные исследования проводились с помощью оптической (микроскоп Olympus VX61) и электронной (электронно-ионный микроскоп Versa 3D Dual Beam) микроскопии. Химический состав определяли микрорентгеноспектральным анализом с помощью приставки EDAX Trident XM 4 к электронному микроскопу. Для оценки фазового состава использовали рентгеновский дифрактометр Bruker D8 ADVANCE Eco. Микродюрометрические испытания, а также оценку адгезионной/когезионной прочности осуществляли на базе прибора ПМТ-3М. Скретч-тестирование проводили на приборе UST-2 RTEC Instruments с интегрированным конфокальным микроскопом. Теплопроводность измеряли методом лазерной вспышки на приборе NETZSCH LFA 427, а электросопротивление - с помощью миллиомметра Е6-18/1. Оценка стойкости покрытий в условиях газообразного изнашивания осуществлялась на оригинальной испытательной установке (патент РФ № 2688879). Жаростойкость определяли в соответствии с ГОСТ в процессе окисления материалов в воздушной атмосфере лабораторных печей. Образцы для микроструктурных исследований готовили с использованием стандартных металлографических методик. Для конечно-элементного моделирования процессов, статистической обработки экспериментальных данных и обработки цифровых фотографий микроструктуры использовалось специализированное программное обеспечение (Marc MSC Software, COMSOL Multiphysics, SIMULIA/Abaqus, Data FIT, AnalySIS Pro 3.2).

Положения, выносимые на защиту.

1. Основные закономерности формирования структуры и состава зон диффузионного взаимодействия на границе алюминия со сплавами на основе никеля и железа различного химического состава в результате протекания твердофазных реакций и в присутствии жидкой фазы (расплава алюминия).
2. Динамика изменения структуры и состава алюминидных покрытий в условиях пост-термообработки и длительных высокотемпературных нагревов.

3. Механизм и кинетика формирования оксидных слоев на поверхности алюминидных покрытий различного состава.

4. Эксплуатационные свойства и теплофизические характеристики бинарных и многокомпонентных алюминидных покрытий.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность результатов обеспечивается применением современных методов исследования материалов и процессов, получением необходимого и достаточного количества воспроизводимых экспериментальных данных и их статистической обработкой, использованием методов конечно-элементного моделирования, соответствием расчетных и экспериментальных результатов исследований имеющимся современным представлениям в области материаловедения и композиционных материалов.

Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на более чем 50-ти международных, а также всероссийских и региональных научных конференциях и симпозиумах. Наиболее значимыми среди них являются: XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Сириус, 2024); IV Всероссийская конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2023); Всероссийская научная конференция с международным участием «Четвертый Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2022); 18-ая Китайская международная выставка и конференция по обмену профессионалами - СІЕР (Шеньчжень, КНР, 2020); Международная конференция «Передовые и конкурентные технологии производства - АСМТ» (Москва, 2020); Международный форум развития промышленности новых материалов (Цзинин, КНР, 2019); 11-й Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка» (Минск, Беларусь, 2019); Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018); XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011);

Международные научные конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения» (Волгоград, 2007; 2010; 2014).

Результаты работы были представлены и обсуждены на научных семинарах кафедры «Материаловедение в машиностроении» Новосибирского государственного технического университета и кафедры «Материаловедение и технологии металлов» Донского государственного технического университета.

Личный вклад автора в диссертационную работу.

Все результаты, приведенные в диссертации, получены либо самим автором, либо в соавторстве при его непосредственном участии. Постановка целей и задач исследования, разработка его методологии, обработка и анализ полученных данных выполнены лично автором. Им же сформулированы основные положения и выводы. Часть экспериментальных работ выполнена в соавторстве, что отражено в опубликованных работах. В соавторстве с А.О. Таубе проведены исследования структуры и свойств покрытий системы Al-Ni-Cr, с В.П. Кулевиным - покрытий системы Al-Fe-Cr. Вклад А.И. Богданова в эти работы заключался в проведении структурных исследований, обсуждении полученных данных, формулировании выводов, подготовке публикаций. Часть задач, связанных с использованием метода конечных элементов, решалась совместно с профессором Л.М. Гуревичем.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 184 работы, в том числе 109 статей в реферируемых журналах (из перечня ВАК при Минобрнауки РФ), 54 статьи в зарубежных журналах, входящих в реферативные базы Scopus и Web of Science, 2 монографии в соавторстве. Получен 31 патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 249 наименований и приложения. Общий объем диссертации составляет 332 страницы, включая 250 рисунков и 30 таблиц.

Основное содержание работы.

В первой главе рассмотрены существующие представления о протекании диффузионных процессов между разнородными металлами и сплавами в результате твердофазных реакций (на границе твердое тело - твердое тело) и в присутствии жидкой фазы (на границе твердое тело - расплав). Приведены данные о диаграммах

состояния двойных (Al-Ni, Al-Fe) и тройных (Al-Ni-Cr, Al-Fe-Cr, Al-Fe-Ni) систем, свойства бинарных и легированных алюминидов никеля и железа. Рассмотрены основные методы получения покрытий на основе алюминидов никеля и железа, влияние легирующих компонентов на их структуру и свойства и особенности протекания диффузионных процессов. Сформулирована цель диссертационного исследования, определены задачи, обеспечивающие ее достижение.

Во второй главе приведены данные о материалах и оборудовании, использованных для изготовления композиционных материалов и покрытий, обоснованы условия и режимы применяемых технологических операций получения. Изложены традиционные и оригинальные методики аттестации структуры и свойств. Представлены методики расчета и моделирования процессов, а также способы обработки полученных данных.

Третья глава посвящена исследованию процессов формирования структуры и состава диффузионных зон на межслойных границах металлических композитов при сварке взрывом и последующей термообработке, а также при жидкостном алитировании, в том числе при дополнительном ультразвуковом воздействии. Рассмотрены вопросы, касающиеся термических напряжений, возникающих в слоистых композитах при их термообработке, приведены результаты компьютерного конечно-элементного моделирования этих процессов. Предложены технологические схемы получения покрытий с использованием энергии взрыва. Получены уравнения, позволяющие обоснованно назначать оптимальные режимы термической обработки и алитирования для получения покрытий заданной структуры и толщины.

В четвертой главе приведены результаты оценки структурно-фазовой стабильности алюминидных покрытий, полученных как с использованием энергии взрыва, так и при жидкостном алитировании. Установлены последовательность и кинетика фазовых превращений в покрытиях в условиях стабилизирующей пост-термообработки и при высокотемпературных нагревах. Исследованы процессы формирования оксидных пленок на поверхности диффузионных алюминидных покрытий. Показано влияние легирующих элементов на процессы трансформации структуры и состава покрытия, а также процессы оксидообразования при нагревах.

Пятая глава посвящена исследованию свойств и эксплуатационных характеристик алюминидных покрытий различного состава. Определены значения коэффициентов теплопроводности и удельного электрического сопротивления покрытий. Проведена оценка их жаро- и износостойкости, адгезионной/когезионной прочности, спрогнозированы эксплуатационная надежность и срок службы. Проведено многомасштабное компьютерное моделирование поведения покрытий в условиях действия контактных нагрузок, стационарного и нестационарного температурного поля. Установлена взаимосвязь между структурой и составом покрытия и его свойствами.

В *шестой главе* приведены данные по реализации полученных в работе результатов в промышленности, в том числе для защиты секций газосборного колокола электролизера алюминиевого производства, а также для повышения жаростойкости нихромовых нагревательных элементов промышленной вакуумной печи и ингибирования испарения хрома с их поверхности. Показаны перспективы использования покрытий в качестве защитных для воздушных фурм доменных печей. Разработаны технологические рекомендации по получению алюминидных покрытий и композиционных изделий с покрытиями с помощью энергии взрыва, которые могут быть использованы при изготовлении узлов энергетических и химических установок, обладающих повышенной жаростойкостью.

В заключении представлены общие выводы по работе.

В приложении приведены копии актов о внедрении полученных научно-технических результатов на АО «РУСАЛ Новокузнецк» и ООО «НПО «Сплав - Ти».

Список основных работ, опубликованных автором по теме диссертации.

В изданиях из перечня ВАК при Минобрнауки РФ

1. Состав и структура жаростойких покрытий на основе алюминидов никеля и железа /А.И. Богданов// *Металлург.* - 2025. - № 12. - С. 76-83. - DOI 10.52351/00260827_2025_12_76.
2. Кинетика формирования покрытий при жидкостном алитировании сплавов на основе железа и никеля / В.П. Кулевич, А.И. Богданов, В.Г. Шморгун, В.Д. Смоленцев, О.В. Афонина, Е.А. Вакулин, А.А. Шаров // *Известия ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении.* - Волгоград, 2025. - № 2 (297). - С. 17-21. - DOI: 10.35211/1990-5297-2025-2-297-17-21.

3. Влияние термообработки сплава X15Ю5 с алюминидным покрытием на его тепло- и электропроводность / В. Г. Шморгун, В. П. Кулевич, А. И. Богданов // Черные металлы. – 2024. – № 1. – С. 52-57. – DOI 10.17580/chm.2024.01.08.

4. Структура и свойства алитированных сплавов системы Fe-Cr-Al / В. Г. Шморгун, В. П. Кулевич, А. И. Богданов // Черные металлы. – 2022. – № 8. – С. 47-52. – DOI 10.17580/chm.2022.08.08.

5. Структура и свойства оплавленных участков, образующихся на границе раздела в свариваемых взрывом соединениях алюминий - сплав на основе железа / В.Г. Шморгун, В.П. Кулевич, А.И. Богданов, О.В. Слаутин // Известия ВолгГТУ. Сер. Сварка взрывом и свойства сварных соединений. - Волгоград, 2021. - № 11 (258). - С. 69-72.

6. Трансформация химического и фазового составов слоистых покрытий систем Al-Ni и Al-Ni-Cr после высокотемпературных нагревов / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе, А.Г. Серов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. - 2016. - № 1. - С. 51-59.

7. Структура и фазовый состав диффузионной зоны, формирующейся на межслойной границе никель-алюминиевого композита при жидкофазном взаимодействии / Ю.П. Трыков, В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе // Материаловедение. - 2015. - № 8. - С. 35-38.

8. Комплексная технология получения покрытий из алюминидов никеля на поверхности стальных изделий / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе // Известия вузов. Чёрная металлургия. - 2014. - № 5. - С. 64-65.

9. Структура и фазовый состав локальных участков оплавленного металла в сваренном взрывом композите АД1+Х20Н80 / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.В. Крохалев, А.Ол. Таубе, А.Г. Серов // Известия ВолгГТУ. Серия «Сварка взрывом и свойства сварных соединений». Вып. 7 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2014. - № 20 (147). - С. 55-60.

10. Оценка термических напряжений в сваренном взрывом слоистом композите сталь + никель + алюминий после термообработки / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, Ю.П. Трыков // Деформация и разрушение материалов. - 2013. - № 9. - С. 43-46.

11. Влияние термического и силового воздействия на кинетику диффузии в слоистых композитах на основе алюминия / В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков, О.В. Слаутин, А.И. Богданов // Материаловедение. - 2011. - № 9. - С. 7-10.

12. Структура и свойства покрытий из интерметаллидных Ni-Al соединений, полученных по комплексной технологии / В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков, А.И. Богданов, В.Н. Арисова, Е.А. Семакова // Изв. ВолгГТУ. Серия "Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении". Вып. 5 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2011. - № 5. - С. 8-11.

В изданиях, индексируемых базами Scopus и Web of Science

13. Formation of a heat-resistant aluminide coating on CrNi32Ti alloy by hot-dip aluminizing / В.П. Кулевич, А.И. Богданов, В.Г. Шморгун // Metallurgist. - 2025. - Vol. 69, Issue 5 (September). – P. 706-712. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11015-025-01990-9>.

14. Experimental research of the explosive welding of metal plates with different initial hardness / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, В.П. Кулевич, А.Ол. Таубе // Materials and Manufacturing Processes. - 2024. - Vol. 39, Issue 2. – P. 207-216. - DOI: 10.1080/10426914.2023.2187841.

15. Formation of the Interface between an Iron-Based Alloy and Aluminum during Ultrasonic Metallurgical Production of Metal Matrix Composites / В.Г. Шморгун, В.П. Кулевич, А.И. Богданов, О.В. Слаутин, Э.Р. Камалов, М.А. Разуваев, Н.В. Терпугов // Russian Metallurgy (Metally). - 2024. - Vol. 2024, Issue 8 (August). – P. 1808-1812. – DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036029525700351>.

16. Structure and Properties of Ti-Al Intermetallic Coatings Reinforced with an Aluminum Oxide Filler / А.И. Богданов, В.П. Кулевич, В.Г. Шморгун, Л.М. Гуревич // *Metals*. - 2024. - Vol. 14, Issue 12 (December). – Article 1336. – 16 p. – DOI: <https://doi.org/10.3390/met14121336>. – URL: <https://www.mdpi.com/2075-4701/14/12/1336>.
17. Evaluation of adhesive and cohesive strength of layered intermetallic coatings by scratch testing / А.И. Богданов, В.П. Кулевич, В.Г. Шморгун // *AIP Conference Proceedings*. - 2023. - Vol. 2504. - issue 1. - Article 030004. – DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0133426>.
18. Formation of the Diffusion Coatings Structure on the Surface of the Fe–Cr–Al Alloy during Hot-Dip Aluminizing with Ultrasonic Impact / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, В.П. Кулевич // *Metallurgist*. - 2023. - Vol. 67, issue 7-8 (November). – P. 1138-1145. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11015-023-01605-1>.
19. Microstructure Evolution and Growth of Interfacial Intermetallic Compounds in NiCr/Ti Alloy Laminated Composite after Explosive Welding and Heat Treatment / А.И. Богданов, В.П. Кулевич, В.Г. Шморгун // *Metals*. - 2023. - Vol. 13, issue 8. – Article 1417. – 16 p. – DOI: <https://doi.org/10.3390/met13081417>.
20. Structure and phase composition of aluminide coating formed on nickel-based alloy / А.И. Богданов, В.Г. Шморгун, В.П. Кулевич, Р.Д. Евчиц // *AIP Conference Proceedings*. - 2023. – Vol. 2697, issue 1. – Article 020001. – 5 p. – DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0111923>.
21. Diffusion interaction during heat treatment of nickel-aluminum composite / А.И. Богданов, В.Г. Шморгун, В.П. Кулевич // *AIP Conference Proceedings*. - 2022. - Vol. 2632. - Article 020032. – DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0098886>.
22. Evaluation of Heat Resistance and Thermal Conductivity of Ni–Cr–Al System Layered Coatings / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе, В.П. Кулевич // *Metallurgist*. - 2022. - Vol. 66, issue 7-8 (November). – P. 934-941. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11015-022-01405-z>.
23. FEM Simulation of Sclerometric Test of Nickel Aluminide Layered Coatings / А.И. Богданов, В.П. Кулевич, В.Г. Шморгун // *Materials Science Forum*. - 2022. - Vol. 1052.– P. 154-159. – DOI: <https://doi.org/10.4028/p-i671cv>.
24. Formation of Thermally Grown Aluminum Oxide Scale on the Surface of Ni₂Al₃/Ni Layered Coating / А.И. Богданов, В.П. Кулевич, В.Г. Шморгун, А.Ол. Таубе // *Oxidation of Metals*. - 2022. - Vol. 98, Issue 1-2 (August). – P. 199-216. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11085-022-10116-4>.
25. Formation of the Diffusion Zone in Explosion Welded Composite Cr₂₀Ni₈₀ - AD1 at Liquid-Phase Interaction / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, Д.В. Щербин // *Defect and Diffusion Forum*. - 2021. - Vol. 410. -P. 531-536. – DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.410.531>.
26. Microstructure and phase composition of diffusion coating formed in NiCr alloys by hot-dip aluminizing / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, В.П. Кулевич, Л.Д. Исхакова, А.Ол. Таубе // *Surfaces and Interfaces*. - 2021. - Vol. 23. - 10 p. - DOI: [10.1016/j.surfin.2021.100988](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100988).
27. The oxidation behaviour of layered Al-Ni coating at high-temperature heating / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, В.П. Кулевич // *Materials Today: Proceedings*. - 2021. - Vol. 38, part 4. – P. 1627–1630. – DOI: [10.1016/j.matpr.2020.08.170](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.170).
28. Estimation of the Service Lifetime of Layered Heat-Resistant Ni-Al and Ni-Cr-Al Coatings / А.Ол. Таубе, В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, Е.И. Сторожева, Д.В. Solovov // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. - 2020. - Vol. 459.– 6 p. – DOI: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/459/6/062113>.
29. Formation of Intermetallic Coating on 20880 Steel in the Liquid-Phase Inter-Reaction with Aluminum / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, В.П. Кулевич // *Solid State Phenomena*. - 2020. - Vol. 299. – P. 914-919. – DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.914>.
30. Kinetics of Diffusion Interaction in Cr₁₅Ni₆₀-AD1 Layered Composite / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, Д.В. Щербин // *Solid State Phenomena*. - 2020. - Vol. 299. – P. 760-765. – DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.760>.
31. Kinetics of Phase Transformations in FeAl(Cr,Si) / Fe₃Al(Cr,Si) / Fe(Al,Cr,Si) Laminated Coating on the Cr₁₅Al₅ Alloy / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, В.П. Кулевич, В.О.

- Харламов // *Materials Science Forum.* - 2020. - Vol. 992.- P. 493-497. - DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.992.493>
32. The effect of aluminum content in the Fe-Cr-Al system alloys on the oxide films phase composition / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, В.П. Кулевич // *Materials Today: Proceedings.* - 2020. - Vol. 30, part 3. - P. 554-558. - DOI: 10.1016/j.matpr.2020.01.133.
33. The influence of the chemical composition of the Fe-Cr-Al system coatings on the oxide films phase composition / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, В.П. Кулевич, В.О. Харламов // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* - 2020. - Vol. 862. - 6 p. - DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/862/2/022059>.
34. Aluminizing of the Cr15Al5 alloy surface by hot-dipping in the melt / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, О.В. Слаутин, В.П. Кулевич // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* - 2019. - Vol. 537. - 6 p. - DOI : <https://doi.org/10.1088/1757-899X/537/2/022069>.
35. Analysis of Thermal Stresses in Layered Composite AD1 + Cr20Ni80 + M1 after Heat Treatment / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе // *Materials Science Forum.* - 2019. - Vol. 946. - P. 8-13. - DOI : <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.946.8>
36. Kinetics of the diffusion interaction on the «melt – solid body» boundary in explosive welded Al-Ni composite / Л.М. Гуревич, В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе, Е.И. Storozheva // *Materials Today: Proceedings.* - 2019. - Vol. 19, part 5. - P. 1904-1907. - doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.038>.
37. Structure and phase composition of diffusion zones formed as a result of homogeneous and heterogeneous reactions at the boundary of the AD1–Cr15Ni60 composite / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, В.П. Кулевич, Д.В. Щербин // *Journal of Physics: Conference Series.* - 2019. - Vol. 1399. - 7 p. - DOI : <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1399/4/044052>.
38. Structure and phase composition transformation in Cr20Ni80 + Ni₂Al₃ + CrAl₇ layered coating under thermal effect / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе, Д.В. Щербин // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* - 2019. - Vol. 537. - 7 p. - DOI : <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/537/2/022065/pdf>
39. Study of the Processes of Structure Formation of the Reaction Zone of Interaction in the Cr20Ni80 + AD1 Layered Composite During Heat Treatment / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе // *Materials Today: Proceedings.* - 2019. - Vol. 11, part I. - P. 212-217. - DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.133>
40. Formation of the diffusion barrier at the interface of Cr20Ni80 alloy–Ni-Cr-Al coating / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе, Л.М. Гуревич // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* - 2018. - Vol. 450. - P. 032026. - DOI: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/450/3/032026>.
41. Layered Ni-Cr-Al Coatings for Air Tuyeres Protection from the Burnout / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе // *Solid State Phenomena.* - 2018. -Vol. 284. - P. 1200-1204. -DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.284.1200>.
42. Investigation of Heat Resistance of Al-Ni Layered Coating / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе, Р.Е. Новиков // *Solid State Phenomena.* Vol. 265, 2017. - P. 211-214. - DOI: [10.4028/www.scientific.net/SSP.265.211](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.265.211).
43. Phase composition of heat-resistant layered coatings of the Al–Cr–Ni system / В.Г. Шморгун, Л.Д. Исхакова, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе // *Metallurgist.* - 2017. - Vol. 60, No. 9-10 (January 2017). - P. 1113-1119. - DOI: <https://doi.org/10.1007/s11015-017-0414-z>.
44. The study of the chemical and phase composition of the diffusion interaction zone in layered composite Cr20Ni80-AD1 / В.Г. Шморгун, Л.Д. Исхакова, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе, Р.П. Ермаков // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* - 2017. - Vol. 177. - 5 p. - DOI: [doi:10.1088/1757-899X/177/1/012134](https://doi.org/10.1088/1757-899X/177/1/012134). - DOI: <http://iopscience.iop.org/issue/1757-899X/177/1>.
45. Effect of the High-Heating on the Chemical and Phase Composition of the Al-Ni-Cr Layered Coatings / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе // *Materials Science Forum.* - 2016. - Vol. 870. - P. 169-174. - DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.870.169>.

46. Investigation of heat-resistant layered coating of Al-Cr-Ni / В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. –2016. – Vol. 116. – 6 p. – DOI : <http://iopscience.iop.org/1757-899X/116/1/012018>.
47. The evolution of phase transformation in Ni/Ni₃Al laminated composite under high temperature treatments / В.Г. Шморгун, Л.М. Гуревич, А.И. Богданов, М.Д. Трунов // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 116. – 6 p. – DOI : <http://iopscience.iop.org/1757-899X/116/1/012015>.
48. Growth kinetics of the diffusion zone at the interface of the explosion-welded nickel–aluminium composite / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, В.Н. Арисова, Ю.П. Трыков // Welding International. - 2016. - Vol. 30, No. 8. - P. 625-629. – DOI : <https://doi.org/10.1080/09507116.2016.1140417>.
49. Evolution of the structure of local regions of fused metal in explosion-welded nickel-aluminum composites under heat treatment / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, Л.М. Гуревич // Metal Science and Heat Treatment. - 2016. - Vol. 57, No. 11–12 (March, 2016). - P. 684-689. – DOI : <https://doi.org/10.1007/s11041-016-9943-5>.
50. The kinetics of diffusion processes in the nickel-aluminum composition / В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков, О.В. Слаутин, В.В. Метелкин, А.И. Богданов // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. - 2009. - Vol. 50, № 3. - P. 286-289. – DOI : <https://doi.org/10.3103/S1067821209030195>.

Изобретения и полезные модели

51. Пат. 2725503 Российская Федерация, МПК В23К20/08, С23С10/48 Способ получения жаростойких покрытий на стали / Л.М. Гуревич, В.Г. Шморгун, С.П. Писарев, А.И. Богданов, О.В. Слаутин, В.П. Кулевич, А.Г. Серов; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. - 2020.
52. Пат. 2725510 Российская Федерация, МПК В23К20/08, С23С26/00 Способ получения жаростойких покрытий на стали / Л.М. Гуревич, В.Г. Шморгун, С.П. Писарев, А.И. Богданов, В.П. Кулевич, Д.В. Щербин, А.Ол. Таубе; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. - 2020.
53. Пат. 2725501 Российская Федерация, МПК В23К20/08, С23С10/48 Способ получения жаростойкого покрытия на стали / Л.М. Гуревич, В.Г. Шморгун, С.П. Писарев, А.И. Богданов, О.В. Слаутин, Д.В. Проничев, А.Г. Серов, В.П. Кулевич; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. - 2020.
54. Пат. 2725507 Российская Федерация, МПК В23К20/08, С23С10/48 Способ получения жаростойкого покрытия на стали / Л.М. Гуревич, В.Г. Шморгун, С.П. Писарев, А.И. Богданов, Д.В. Щербин, В.П. Кулевич, А.С. Иванов; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. - 2020.
55. Пат. 2486999 РФ, МПК В23К20/08, С23С26/00. Способ получения покрытия / Ю.П. Трыков, В.Г. Шморгун, С.П. Писарев, Л.М. Гуревич, В.Н. Арисова, В.Ф. Казак, А.И. Богданов, О.С. Киселев; ВолгГТУ. - 2013.
56. П. м. 122333 РФ, МПК В 32 В 15/20, В 23 К 101/14. Композиционный теплообменник с внутренними полостями / Ю.П. Трыков, С.П. Писарев, В.Г. Шморгун, Л.М. Гуревич, Д.В. Проничев, В.Ф. Казак, А.И. Богданов, О.С. Киселев, А.Е. Кондаков; ВолгГТУ. - 2012.
57. П. м. 122332 РФ, МПК В 32 В 15/20, В 23 К 101/14. Композиционный теплообменник / Ю.П. Трыков, С.П. Писарев, В.Г. Шморгун, Л.М. Гуревич, Д.В. Проничев, В.Ф. Казак, А.И. Богданов, О.С. Киселев, А.Ол. Таубе; ВолгГТУ. - 2012.
58. П. м. 119680 РФ, МПК В 32 В 15/20, В 23 К 20/08, В 23 К 101/14. Многослойный теплообменник с внутренними полостями / Ю.П. Трыков, С.П. Писарев, В.Г. Шморгун, Л.М. Гуревич, Д.В. Проничев, В.Ф. Казак, О.С. Киселев, А.И. Богданов, Д.А. Евстропов; ВолгГТУ. - 2012.
59. П. м. 119866 РФ, МПК F 28 С 3/12. Теплообменник с внутренними полостями / Ю.П. Трыков, С.П. Писарев, В.Г. Шморгун, Л.М. Гуревич, Д.В. Проничев, В.Ф. Казак, А.И. Богданов, О.С. Киселев, А.Е. Кондаков; ВолгГТУ. - 2012.

60. Пат. 2399471 РФ, МПК В 23 К 20/08, В 32 В 15/01. Способ получения композиционных алюминиево-никелевых изделий с внутренними полостями сваркой взрывом / Ю.П. Трыков, С.П. Писарев, Л.М. Гуревич, В.Г. Шморгун, О.В. Слаутин, В.Ф. Казак, А.И. Богданов, О.С. Киселев, А.С. Сергиенко; ГОУ ВПО ВолгГТУ. - 2010.

Монографии

61. Жаростойкие покрытия на основе алюминидов никеля и железа: монография / А.И. Богданов, В.П. Кулевич, В.Г. Шморгун. - Москва, 2024. - 274 с.

62. Слоистые интерметаллидные композиты и покрытия: монография / Л. М. Гуревич, В. Г. Шморгун, О. В. Слаутин, А. И. Богданов. – Москва, 2016. – 346 с.

Благодарности.

Автор считает своим долгом выразить благодарность докт. техн. наук В.Г. Шморгуну, в значительной мере определившему основные направления данного диссертационного исследования, за всестороннюю поддержку и содержательные консультации.

Выражаю особую благодарность докт. техн. наук Л.М. Гуревичу, канд. техн. наук В.П. Кулевичу и канд. техн. наук А.О. Таубе, без участия которых реализация данной работы была бы невозможна. Автор благодарит канд. техн. наук В.О. Харламова за проведение электронно-микроскопических и микрорентгеноспектральных исследований; канд. техн. наук В.Н. Арисову и канд. хим. наук Л. Д. Исхакову (ИЦВО РАН) за помощь при проведении рентгеноструктурных исследований; канд. техн. наук А.А. Артемьева за творческое участие в проведении эрозионных испытаний покрытий, а также весь коллектив кафедры «Материаловедение и композиционные материалы» ВолгГТУ за неоценимую помощь при подготовке и выполнении ряда экспериментов. Выражаю благодарность за конструктивную дискуссию и ценные советы докт. техн. наук И.В. Зорину, докт. техн. наук А.В. Крохалеву и докт. физ.-мат. наук С.В. Старинскому (Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН).

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ НА
ОСНОВЕ БИНАРНЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ
АЛЮМИНИДОВ Ni И Fe (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)**

Глава 1

1.1 Условия образования интерметаллидов между разнородными металлами и сплавами в результате твердофазных реакций (на границе твердое тело - твердое тело) и в присутствии жидкой фазы (на границе твердое тело - расплав)

1.1.1 Формирование зон диффузионного взаимодействия в результате твердофазных реакций

Условием образования зон диффузионного взаимодействия (ДЗ) в слоистых системах является активация диффузионных процессов на границе соединения, результатом которых может быть образование твердых растворов и химических соединений [1, 2]. Последнее зависит от диаграммы состояния металлов, входящих в композиционный материал (КМ), и степени активации диффузии. В случае взаимодействия многокомпонентных сплавов возможно возникновение сложных зон переменного состава.

В простейшем случае взаимодействия металла *A* с металлом *B* на границе соединения возникает лишь одна интерметаллидная фаза (металлическое соединение) A_mB_n . При наличии в соединении нескольких интерметаллидных слоев различают общую скорость роста прослойки и скорость роста каждого слоя в отдельности. Определяющим фактором является скорость наиболее быстрорастущего слоя. Существуют две точки зрения на механизм этого процесса [3]. Согласно первой, интерметаллидная фаза может возникнуть лишь после достижения в приграничной зоне металлом-растворителем предела насыщения твердого раствора при данной температуре, т.е. когда новая фаза возникает в результате перестройки кристаллической решетки вследствие достижения предела растворимости в пограничном слое одного из металлов. Согласно второй точке зрения при соприкосновении двух металлов независимо от их взаимной растворимости может произойти реакция с образованием интерметаллидного соединения непосредственно на границе раздела реагирующих элементов. Предварительным этапом перед образованием на поверхности соединения двух

металлов новой интерметаллидной прослойки является хемосорбция, т.е. такая адсорбция, при которой проявляются химические силы взаимодействия. Дальнейший рост интерметаллидной прослойки, разделяющей оба металла, протекает за счет диффузии.

Впервые кинетика роста интерметаллидной прослойки была рассмотрена в работе Таммана [4]. Допустив, что концентрация диффундирующего компонента при данной температуре постоянна на обеих границах прослойки и что градиент концентрации $\partial C/\partial y$ в направлении роста имеет постоянное значение, автор применил первый закон Фика:

$$I = -D \times \frac{\partial C}{\partial y}, \quad (1.1)$$

и получил параболический закон роста:

$$y^2 = \frac{2}{a} \times \Delta C D T = kt, \quad (1.2)$$

где: y - толщина слоя; ΔC - разность концентраций на его границе; D - коэффициент диффузии в слое; t – время; k - коэффициент, пропорциональный коэффициенту диффузии; a - некоторая постоянная с размерностью концентрации.

Для конкретных расчетов используют второй закон Фика:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \times \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) \quad (1.3)$$

При возникновении нескольких интерметаллидных фаз, например, при сварке разнородных металлов, картина значительно усложняется, так как в большинстве случаев свариваются не чистые металлы, а технические многокомпонентные сплавы с несовершенной кристаллической структурой. В связи с этим для понимания механизма сварки металлов и сплавов в работе [5] рассмотрены закономерности лишь ранних этапов диффузионного взаимодействия. Автором учитывалась реальная структура свариваемых металлов, в частности наличие границ зерен, дислокаций, неравновесных вакансий, нестационарность процесса по температуре и давлению. Установлено [5], что при низких температурах главенствующую роль играет диффузия вдоль внутренних поверхностей раздела или по коротким путям, обусловленным неоднородностями, свойственными структуре (к последним отнесены границы зерен, неоднородности химического

характера и неоднородности, вызванные пластической деформацией). При более высоких температурах преобладает объемный эффект. Диффузионный поток зависит от температуры, природы и протяженности границ между зернами, состава и градиента концентрации. С повышением температуры эффективный коэффициент диффузии $D_{эф}$ в поликристалле приближается к значению D , соответствующему достаточно совершенному кристаллу.

В работе [6] показано, что диффузия происходит и тогда, когда градиент концентрации близок к нулю, при неравенстве нулю термодинамического потенциала $\partial\varphi/\partial u$. Предполагается, что коэффициенты диффузии у границ зерен $D_{гр}$ и вдоль дислокаций D_{δ} существенно превышают по величине коэффициент объемной диффузии, а отношение $D_{гр}/D_{\delta}$ может достигать значений порядка 10^6 . Глубина проникновения в результате диффузии по границам зерен и вдоль дислокаций больше, чем в случае объемной диффузии, а концентрация диффундирующего элемента оказывается повышенной по границам зерен и вдоль дислокаций в зоне сварного стыка по сравнению с макроскопической концентрацией по глубине.

В работах [7-16] приведены результаты подробного изучения структуры и состава переходной зоны ряда биметаллов: алюминий - железо, алюминий - сталь различных классов, алюминий - медь и ее сплавы, алюминий - титан, алюминий - серебро и др. На основании сопоставления данных металлографических исследований и механических испытаний большого количества образцов различных сочетаний были установлены температуры начала образования интерметаллических прослоек.

Детальный анализ микроструктуры зоны сварного стыка разнородных соединений позволил авторам [1, 14, 15] представить начальные стадии образования и роста интерметаллидных фаз в системах Al-Cu и Al-Fe следующей последовательностью: взаимная диффузия контактирующих металлов с различной скоростью; возникновение локально пересыщенных твердых растворов вокруг дефектов кристаллического строения; образование первых центров новой фазы в дефектных участках с повышенной концентрацией диффундирующего элемента;

поперечный рост центров интерметаллидной фазы вдоль плоскости стыка; смыкание и нормальный рост первой сплошной интерметаллической прослойки; образование первых центров второй интерметаллидной фазы, продолжение нормального роста первой интерметаллической прослойки; смыкание центров второй интерметаллидной прослойки за счет поперечного ее роста.

Принципиальным отличием диффузионного массопереноса в тройных и многокомпонентных системах от случая бинарных систем в условиях квазиравновесия является возможность образования в процессе диффузии двухфазных зон. Хотя образование двухфазных зон и сопряжено с термодинамической невыгодностью образования межфазных границ, однако, возможны ситуации, когда все альтернативные диффузионные режимы невозможны. Образование двухфазных зон может происходить в случае достаточно больших скоростей реакций на межфазных границах, т.е. в предположении квазиравновесности процесса взаимной диффузии. В этом случае применим аппарат линейной термодинамики необратимых процессов [17-20].

В отличие от бинарных систем в тройных и многокомпонентных системах возникает проблема прохождения диффузионного пути. Диффузионный путь, соединяющий исходные составы в однофазных областях на концентрационном треугольнике, представляет собой извилистую линию, по которой происходит изменение состава. Извилистость диффузионного пути связана с числом степеней свободы. При постоянных температуре и давлении остается лишь одна степень свободы, например, одна из концентраций $c_1 = c_1(t, x)$. В то же время, из соотношения $c_1 + c_2 + c_3 = 1$ видно, что две другие концентрации можно варьировать, что и означает возможность искривления диффузионного пути.

Особенностью прохождения диффузионного пути является и то, что концентрация одного из компонентов в слое диффузионной зоны может превышать соответствующие концентрации в исходной паре (восходящая диффузия) [20]. Киркалди [19] привел общие соображения по поводу такого перераспределения компонентов, основываясь на положениях линейной неравновесной термодинамики Онзагера. Он утверждает, что диффузионный путь должен

проходить таким образом, чтобы выполнялся *minimax* принцип локального производства энтропии.

Но в некоторых случаях, если, например, структура исходных образцов уже достаточно дефектна, как то: мелкозернистая структура или большое количество точечных дефектов, вероятность образования двухфазной зоны в тройной системе возрастает. Если, к тому же, диффузионные параметры исходных сплавов таковы, что никакие другие режимы диффузии невозможны (движение межфазной границы со скачком концентрации на ней или рост промежуточных фаз), то система должна релаксировать к равновесию не иначе, чем с образованием двухфазной зоны.

Экспериментальное исследование диффузионных характеристик в зернах двухфазных зон затруднено, однако, сам факт образования двухфазных зон в результате диффузии не вызывает сомнения, например, в системах V–Nb–Cr [21], Fe–Ni–Al [22]. Наиболее полно закономерности диффузионного образования двухфазных зон рассматривались в случае внутреннего окисления (азотирования и т.д.) бинарных металлических систем.

В работе [23] проанализированы возможные варианты прохождения диффузионного пути, как линии на концентрационном треугольнике, соединяющей граничные составы фаз. В результате анализа решений, полученных из уравнений баланса потоков на межфазных границах, авторы пришли к заключению, что количество фаз в диффузионной зоне зависит не только от начальных условий, но и от соотношений между коэффициентами диффузии в фазах.

Систематические экспериментальные исследования подобных систем проведены для случая роста последовательных слоев в работе [24]. Описание двухфазных зон в общем случае связано с непреодолимыми трудностями в рамках феноменологических подходов, так как объемные доли фаз в общем случае большие и диффузионными процессами в одной из фаз пренебречь уже нельзя. Вышеизложенное показывает, что полностью законченной модели диффузионного взаимодействия в тройных системах с образованием и ростом двухфазных зон в настоящее время не разработано.

1.1.2 Формирование зон диффузионного взаимодействия в присутствии жидкой фазы

С целью увеличения интенсивности диффузионных процессов на межслойных границах слоистых композитов в работах [25-29] предложено осуществлять термообработку при температурах выше температуры эвтектического превращения, т.е. при так называемом контактном плавлении [30, 31], а также в присутствии жидкой фазы.

Строгой теории диффузионного взаимодействия между твердым и жидким металлами в настоящее время не существует [32]. Имеется три взгляда на это явление. Во-первых, считается [33], что растворение твердого металла в жидком осуществляется путем свободного перехода атомов с поверхности твердой фазы в жидкую с последующим диффузионным переносом их в расплав от межфазной границы. При насыщении жидкой фазы атомами твердого компонента происходит образование интерметаллида путем кристаллизации на поверхности твердой фазы. При этом первой фазой, кристаллизующейся из расплава, становится та, которая находится в равновесии с жидким раствором при данной температуре, т. е. наиболее легкоплавкая из всех фаз, способных существовать в системе при этой температуре. Во-вторых, считается, что при соприкосновении тугоплавкого твердого металла А с жидким расплавом легкоплавкого компонента В происходит металлхимическая реакция с образованием интерметаллидного слоя A_xB_y на границе раздела компонентов. Рост этого слоя происходит вследствие диффузии твердого компонента А через слой A_xB_y . В-третьих, полагается [34], что растворение твердого металла в жидком осуществляется за счет диффузии атомов жидкой фазы в твердую с образованием в приграничном слое твердых растворов или интерметаллидов. Рост этих слоев происходит со стороны твердого компонента А, а растворение - со стороны жидкого расплава.

Процесс растворения представляет собой разрушение кристаллической решетки твердого тела и переход его атомов в жидкий металл. Скорость протекания этого процесса определяется либо скоростью перехода атомов твердого тела в пограничный слой жидкого (первая стадия), либо скоростью диффузии

растворенных атомов из пограничного слоя в объем жидкости (вторая стадия) в зависимости от того, какая из скоростей меньше. При взаимодействии твердых металлов с жидкими скорость растворения чаще всего ограничивается второй стадией и описывается кинетическим уравнением

$$C = C_n + (C_0 - C_n) \left[1 - \exp\left(\frac{DSt}{\delta V_{ж}}\right) \right], \quad (1.4)$$

где C – концентрация атомов растворяемого вещества в расплаве; C_0 – концентрация насыщенного раствора; C_n – начальная концентрация раствора; D – коэффициент диффузии (растворения) атомов растворяемого вещества в растворителе; δ – толщина пограничного слоя жидкого металла; S – площадь поверхности контакта твердого металла с жидким; $V_{ж}$ – объем жидкого металла; t – длительность процесса растворения.

В условиях реальных процессов растворение считают неизотермическим. Чтобы применить уравнение для расчета, температурный промежуток от максимальной температуры жидкого металла до температуры кристаллизации разбивают на ряд интервалов, считая в каждом из них температуру постоянной. При этом принимается, что $C_n = 0$, а в процессе взаимодействия твердой и жидкой фаз раствор обогащается элементами основы (твердым), пока его концентрация не достигла насыщения.

Общая толщина образующейся в основном металле прослойки определяется выражением [35]

$$h = \sum h_d^{T_n - T_0} - \sum h_p^{T_n - T_0} + \sum h_d^{T_B}, \quad (1.5)$$

где T_n – температура, при которой скорость роста диффузионного слоя равна скорости растворения; T_0 – температура кристаллизации диффузионного слоя; h_p – толщина растворившегося слоя твердого металла; $h_d^{T_n - T_0}$ и $h_d^{T_B}$ – толщина диффузионного слоя, образующегося соответственно при взаимодействии твердого и жидкого металлов и в твердом состоянии.

На поверхности и границах зерен твердой фазы имеются равновесные и неравновесные точечные дефекты – вакансии. Их количество возрастает в процессе жидкофазного взаимодействия и способствует возникновению и поддержанию

процесса диспергирования. Физические параметры смачивания можно отнести к необходимым условиям диспергирования. Достаточным является кинетическое условие, выражаемое термодинамическим критерием, который обеспечивает капиллярное проникновение жидкой фазы между зёрнами поверхностного слоя основного металла и определяет массоперенос не отдельных атомов, а больших их группировок в виде зёрен или фрагментов. Их вклинивание и перемещение из твёрдого поверхностного слоя в приповерхностные объёмы жидкой фазы происходит под воздействием равнодействующей сил Лапласа, Архимеда, гравитации и силы, вызванной адсорбционным эффектом воздействия атомов жидкой фазы на поверхность твёрдых диспергированных частиц. Эффект диспергирования усиливается при малой или ограниченной растворимости твёрдого металла в расплаве, а также в зависимости от времени и количества жидкой фазы в контакте с поверхностью.

После завершения кристаллизации расплава между ним и твёрдым металлом протекают диффузионные процессы уже в твёрдой фазе. Их интенсивность определяется температурой, длительностью контактирования, градиентом концентраций и диффузионной подвижностью атомов. В обоих рассмотренных случаях взаимодействия с точки зрения развития процессов гетерогенной диффузии на границе раздела фаз определяющей является стадия взаимодействия твёрдого металла с жидким. Развитие диффузионных процессов на стадии охлаждения закристаллизовавшегося металла в основном определяется временем нахождения металлов биметаллической конструкции при повышенных температурах.

Таким образом, основной особенностью физико-химического взаимодействия твёрдой и жидкой фаз является переход элементов основного твёрдого металла в расплав под действием процессов растворения, диспергирования и плавления. Их скорость определяется интенсивностью диффузии элементов в жидкости, которая во много раз больше скорости диффузии в твёрдой фазе, а также температурой расплава и временем продолжительности контактирования.

1.2 Диаграммы состояния и свойства интерметаллидных бинарных и легированных соединений системы Al-Ni

Особенности фазового строения сплавов системы Al-Ni подробно изложены в работах [36-38]. В работе [39] установлено образование в этой системе еще одного соединения - Ni_5Al_3 . В настоящее время общий вид диаграммы состояния Al-Ni [40], в основном, можно считать установленным за исключением имеющих расхождений в области концентрации 70-80 ат. % Ni (рис. 1.3). Таким образом, в сплавах системы в зависимости от концентрации элементов образуется пять соединений, имеющих формулы: $NiAl_3$, Ni_2Al_3 , $NiAl$, Ni_3Al , Ni_5Al_3 .

Фаза Ni_3Al образуется при 86,71 масс. % Ni и 1395 °C по перитектической реакции и имеет область гомогенности 85,1-87,8 масс. % Ni при 600 °C и ниже. Соединение Ni_3Al в ряде случаев обозначается как γ' -фаза. Фаза $NiAl$ (β) при содержании 68,51 масс. % Ni образуется при кристаллизации из расплава, имеет открытый температурный максимум при 1638 °C и относится к конгруэнтным соединениям, имеет область гомогенности 64-76,5 масс. % Ni при 600 °C и ниже. Из рис.1.1 видно, что в области существования моноалюминида никеля ликвидус и солидус являются плавными кривыми, без острой вершины или перелома в точке, соответствующей составу $NiAl$. Такой характер ликвидуса и солидуса свидетельствует о том, что следует ожидать заметную диссоциацию соединения $NiAl$ не только в жидком, но и в твердом состоянии [41]. Интерметаллидные фазы Ni_2Al_3 (59,19 масс. % Ni) и $NiAl_3$ (42,03 масс. % Ni) образуются по перитектическим реакциям при 1133 °C и 854 °C, соответственно. Фаза Ni_2Al_3 имеет область гомогенности 55,3-60 масс. % Ni при 600 °C, фаза $NiAl_3$ области гомогенности не имеет. В расплаве перитектического состава, из которого образуется $NiAl_3$, содержится 28,4 масс. % Ni. Соединение Ni_5Al_3 образуется при температуре ~700 °C и имеет область гомогенности ~32-36 ат. % Al.

Со стороны Al в системе имеет место эвтектическое превращение, температура которого по данным различных авторов колеблется в пределах 639-640 °C, а концентрация эвтектической точки - в пределах 2,5-3,06 ат. % (5,3-6,4

масс. %). Добавка Al к Ni снижает температуру магнитного превращения до 70 °С [37].

Анализ металлической системы Al-Ni [36] показывает, что она характеризуется низкой величиной растворимости никеля в твердом алюминии (~0,05 масс. % при 640 °С). Растворимость алюминия в никеле уменьшается от 11 масс. % при 1385 °С до масс. 5,2 % при нормальной температуре. Растворимость никеля в жидком алюминии при 854 °С составляет масс. 28,4 % и повышается с ростом температуры. В интервале температур 650-900 °С теплота растворения никеля в жидком алюминии составляет 60,8 кДж/моль, энергия активации растворения никеля в жидком алюминии равна 41,4 кДж/моль [42].

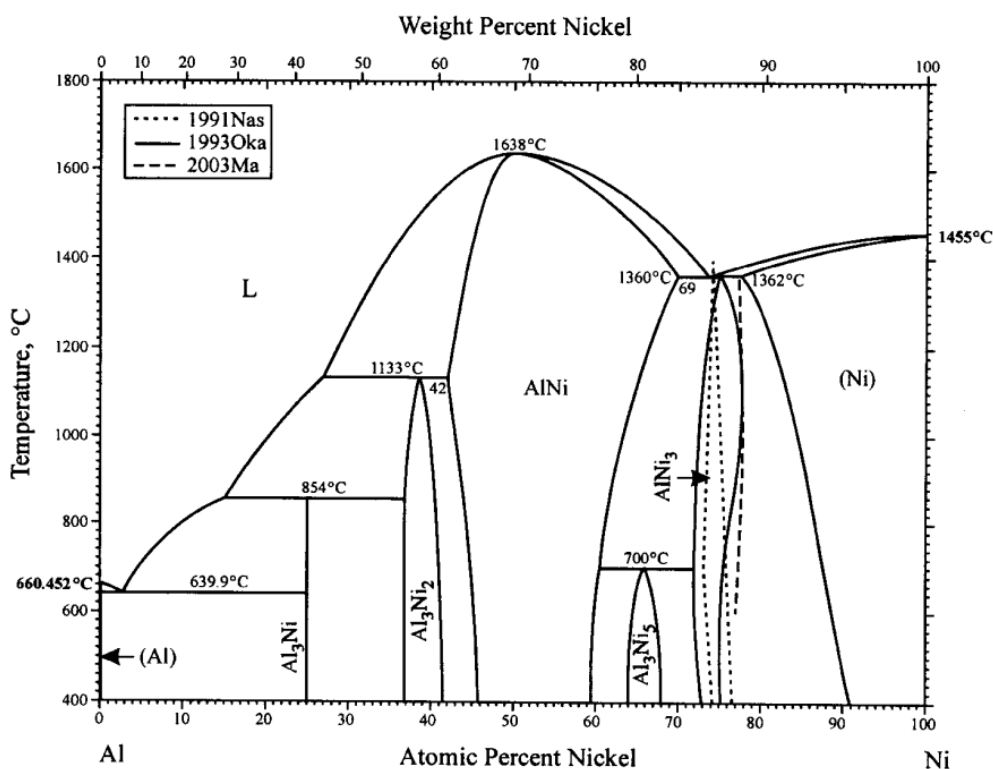


Рис. 1.1. Диаграмма состояния Al-Ni [40]

Из всех известных тугоплавких металлов, кислородных и бескислородных соединений (карбидов, боридов, нитридов) для работы при высоких температурах в окислительных агрессивных средах, в условиях значительных напряжений и термических ударов наибольший интерес представляют сплавы на основе алюминидов никеля (NiAl и Ni₃Al). Роль последних не только как упрочняющих

фаз в жаропрочных никелевых сплавах, но и как самостоятельных материалов для нанесения жаростойких и износостойких покрытий очень велика [43].

По сравнению с разупорядоченными твердыми растворами интерметаллиды системы Al-Ni обладают уникальным комплексом прочностных характеристик при повышенных и высоких температурах. Их прочность практически не деградирует вплоть до температур 800–900 °С. Алуминиды никеля отличаются высокими температурами плавления, низкой плотностью (см. табл. 1.1, 1.2), жаростойкостью при окислении на воздухе до 1200 °С, а также высоким сопротивлением тепловым ударам [46].

Таблица 1.1. Некоторые физические свойства интерметаллидов Ni₃Al и NiAl [45]

Характеристика		Ni ₃ Al	NiAl
Удельное электрическое сопротивление	10 ⁻⁸ , Ом×м	32,59	8-10
Теплопроводность	Вт/м×К	28,58	76
Коэффициент термического расширения	10 ⁻⁶ , 1/К	12,5	13,2
Модуль Юнга	ГПа	168	188
Удельная теплоемкость	Дж/г×К	0,54	0,64

Таблица 1.2 Массовое содержание алюминия, плотность, энтальпии образования и температура плавления алуминидов никеля [46]

Алуминид	Содержание Al, масс. %	Плотность, кг/м ³	Энтальпия образования –ΔH ₂₉₈ , кДж/моль	Температура плавления, °С
NiAl ₃	57,96	3957	150,62±2,0	854
Ni ₂ Al ₃	40,81	4787	282,42±4,0	1133
NiAl	31,49	5910	118,71±1,2	1638
Ni ₃ Al	13,28	7293	153,13±1,2	1395

В табл. 1.3 представлены литературные данные о величине микротвердости некоторых алуминидов никеля.

Таблица 1.3. Микротвердость интерметаллидных фаз системы Al-Ni

Фаза	Микротвердость, МПа
NiAl ₃	4300 [42, 47]; 5684-5978 [48]; 7546 [49]
Ni ₂ Al ₃	6300-7500 [42]; 10400 [47]; 7056 [48]; 10927 [49]
NiAl	4100 [47]; 3087 [49]
Ni ₃ Al	4600 [47]

Как уже указывалось выше, предел текучести алуминида никеля Ni₃Al характеризуется аномальной температурной зависимостью и, повышаясь с ростом

температуры, достигает максимума при температуре около 800 °С (рис. 1.2). Упругие модули интерметаллидов, имеющие более высокие значения при комнатной температуре, с повышением температуры изменяются медленнее, чем это характерно для разупорядоченных сплавов [50].

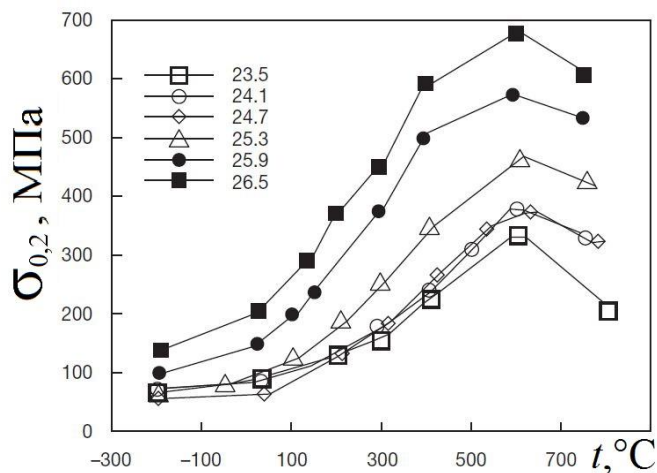


Рис. 1.2. Температурная зависимость условного предела текучести интерметаллида Ni₃Al при различном содержании алюминия [50]

Столь необычное поведение алюминидов никеля обусловлено тем, что наличие у них дальнего порядка и связанные с этим особенности термически активируемого скольжения супердислокаций, особенности реакций их расщепления, блокировки и разблокировки, которые контролируют высокое сопротивление пластической деформации [51], сохраняются вплоть до температуры ликвидуса.

Те же обстоятельства, однако, являются причиной и главного недостатка интерметаллидов – они обладают низкой пластичностью и вязкостью при комнатных и промежуточных температурах. Сложность и низкая симметрия кристаллических решеток интерметаллидов (табл. 1.4) порождают высокие значения барьеров Пайерлса, аномально большие величины векторов Бюргерса, приводят к снижению числа возможных систем скольжения. Все это затрудняет возможность дислокационных механизмов релаксации напряжений в вершинах заторможенных микросдвигов и микротрещин и тем самым способствует зарождению и распространению очагов разрушения на ранних стадиях пластической деформации [52].

Таблица 1.4. Кристаллическая структура соединений системы Al – Ni [52]

Соединение	Структурный тип	Прототип	Символ Пирсона/ пространственная группа	Параметры решетки, нм		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
NiAl ₃	<i>D0₁₁</i>	NiAl ₃	<i>oP16/Pnma</i>	0,6611	0,7366	0,4812
Ni ₂ Al ₃	<i>D5₁₃</i>	Ni ₂ Al ₃	<i>hP5/P $\bar{3} m1$</i>	0,4036	-	0,4900
NiAl	<i>B2</i>	CsCl	<i>cP2/Pm $\bar{3} m$</i>	0,2887	-	-
Ni ₅ Al ₃	-	Ga ₃ Pt ₅	<i>oC16/Cmmm</i>	0,753	0,661	0,376
Ni ₃ Al	<i>L1₂</i>	AuCu ₃	<i>cP4/ Pm $\bar{3} m$</i>	0,3589	-	-

Одним из путей улучшения конструкционной прочности и надежности алюминидов никеля является комплексное легирование тугоплавкими элементами. Поэтому среди проблем, активно обсуждаемых при изучении интерметаллидов, влияние добавок различных элементов на свойства этих соединений вызывает повышенный интерес, что отражено в ряде теоретических и экспериментальных работ [53-58].

По возрастанию интенсивности упрочнения легирующие элементы можно расположить в следующей последовательности: Cr, V, Ti, Mo, W, Nb, Ta, Zr, Hf. Хром является одним из эффективных легирующих элементов в интерметаллиде Ni₃Al. Он обеспечивает сильное растворное упрочнение при температурах до ~ 800 °С и уменьшает потерю пластичности в интервале температур 600-800 °С. Легирование Ni₃Al хромом приводит к высокой плотности антифазных границ между доменами, что повышает пластичность при горячей деформации.

На рис. 1.3 приведен изотермический разрез диаграммы состояния Al-Cr-Ni при 1150 °С. При этой температуре, т.е. несколько выше температуры плавления фазы Ni₂Al₃ (фаза неконгруэнтно плавится при 1133 °С), система содержит широкий диапазон жидкостей с высоким содержанием Al, который находится в равновесии с твердым раствором γ_1 , полученным из твердого раствора β_{Ni} на основе фазы NiAl. При более низких концентрациях алюминия были обнаружены твердые растворы (Cr) и (Ni) на основе соответствующих элементов и твердого раствора на основе Ni₃Al [59].

При температуре 1000 °С авторами работы [59] выявлены две тройные фазы: Al_{79,0}Ni_{3,0}Cr_{18,0} и Al_{71,5}Ni_{9,0}Cr_{19,5} с гексагональной структурой (параметры решетки *a*

$\approx 1,77$, $c \approx 1,24$ нм), схожей со структурой фазы ζ . Еще одна тройная γ_2 - фаза $\text{Al}_{76,5}\text{Ni}_{2,0}\text{Cr}_{21,5}$ имеет орторомбическую структуру с параметрами решетки $a \approx 1,26$, $b \approx 3,48$, $c \approx 2,02$ нм, что также соответствует бинарной фазе η ($\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$). Существование тройных фаз ниже 900°C не подтверждено [60]. При 900°C фаза ε более не существует. Диапазон фазы ζ расширяется и располагается между указанными выше тройными фазами. При 700°C растворимость никеля в фазах η , μ и γ_2 достигает 1 ат. %. Фаза NiAl_3 может содержать до 1 ат. % Cr, δ -фаза – до 3 ат. % Cr. До 2 ат. % Ni способны растворяться в θ и ν -фазах системы Al-Cr. Наблюдается фазовое равновесие между ζ и NiAl_3 .

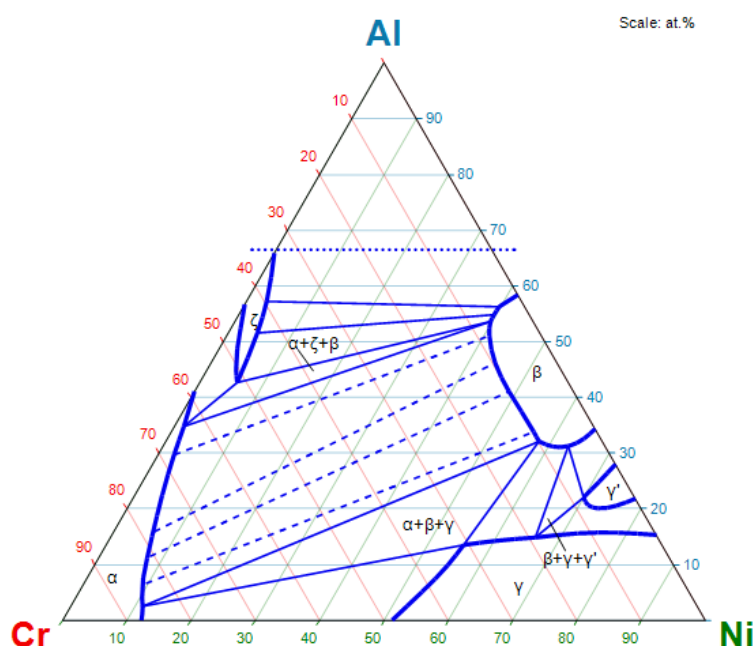


Рис.1.3. Изотермический разрез диаграммы состояния Al-Cr-Ni при 1150°C [59]

Использование малых добавок третьего компонента для изменения механических свойств интерметаллидов является важным инструментом для разработки сплавов на их основе. Примесные атомы изменяют локальную электронную структуру и характеристики межатомной связи. Это, в свою очередь, может оказать влияние на энергетические характеристики (энергию связей и энергию дефектов упаковки), подвижность дислокаций, определяющих пластичность и другие характеристики сплавов. Другого типа эффект от добавок третьего компонента заключается в релаксации кристаллической решетки вокруг атома добавки. Искажения кристаллической решетки вокруг примеси, которые

обычно определяются несоответствием размеров основного и примесного атомов, дают основной вклад в твердофазное упрочнение в большинстве сплавов. Кроме того, большое значение для характера изменения свойств интерметаллида при легировании имеет то, какую подрешетку занимают атомы добавки. Имеющиеся экспериментальные и теоретические данные для соединений NiAl и Ni₃Al показали, что одни добавки размещаются исключительно в алюминиевой подрешетке (Ti, Mo, Cr, Nb, Zr, W), другие - в никелевой (Co, Cr). Кроме того, есть добавки, способные располагаться в обеих подрешетках (например, Fe) [61].

Легированные алюминиды никеля в условиях длительного окисления на воздухе при 1100 °С имеют ряд преимуществ по сравнению с жаропрочными сплавами, особенно при увеличении продолжительности окисления свыше 100 ч (рис. 1.4).

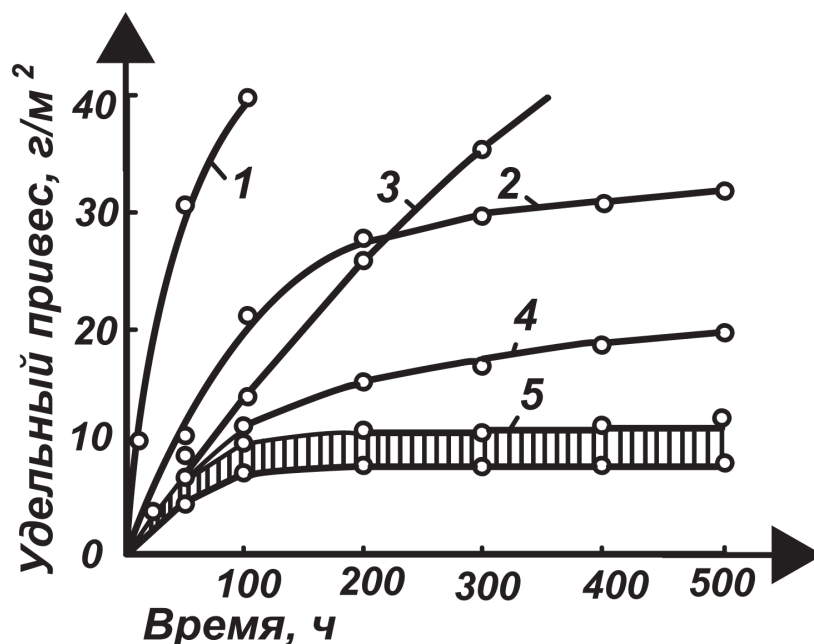


Рис. 1.4. Жаростойкость интерметаллидных материалов при длительном окислении на воздухе (1100 °С) по сравнению с жаропрочными никелевыми сплавами: 1,3 – жаропрочные никелевые сплавы; 2 – интерметаллид – Ni₃Al; 4 – интерметаллид – NiAl; 5 – легированные композиции и покрытия на основе алюминидов никеля [43]

Исследования показали [62], что повышение жаростойкости в легированном материале связано с быстрым образованием на его поверхности при высоких температурах защитного окисного слоя из Al₂O₃ с прочной и надежной связью с основой. Сопоставление скорости окисления интерметаллидных композиций и

промышленных сплавов на никелевой и никель-хромовой основах, в частности ВЖ98, ЭИ435 и других, показало, что при температурах выше 1000 °С скорость окисления последних на воздухе в несколько раз больше, чем алюминидов никеля. Высокое сопротивление окислению интерметаллидных композиций системы никель – алюминий также характеризуется малым привесом. Например, при окислительном нагреве в течение 100 ч при температурах 1000, 1100 и 1200 °С привес равен: для интерметаллидного сплава – 0,06; 0,1 и 0,2 г/м²×ч; для сплавов ЭИ435 и ВЖ98 – 0,14; 0,36 и 0,65 г/м²×ч [45].

Легированные интерметаллидные композиции при комнатной температуре по пластичности близки к литым жаропрочным никелевым сплавам. По прочности, пластичности и жаропрочности при 1000 – 1100 °С они занимают промежуточное положение между литыми и деформированными материалами. В то же время при 1200°С эти композиции имеют более высокую прочность и жаропрочность, чем известные материалы на никелевой основе (табл. 1.5).

Таблица 1.5. Свойства интерметаллидов системы никель-алюминий и легированных композиций на их основе [62]

Показатель	Порошковые нелегированные интерметаллиды (20°С)	Порошковые легированные интерметаллиды, °С				Жаропрочные литые сплавы, °С		
		20	1000	1100	1200	20	1000	1100
Предел прочности, МПа	300 – 500	800 – 900	470	320	180	1000 – 1050	520	250-270
Относительное удлинение, %	0,3–0,5	5,0–7,0	4,0 – 5,0	3,0 – 4,0	2,0 – 4,0	3,0 - 5,0	1,0 – 2,0	2,0 – 2,5
Ударная вязкость, Дж/см ²	2 – 3	20 – 25	20	15 – 20	10	10	10	10

Наряду с этим исследования [63] показали, что интерметаллидные материалы превосходно сопротивляются тепловым ударам при высоких скоростях нагрева и охлаждения. При испытании в высокотемпературном газовом потоке продуктов сгорания авиационного топлива при термоциклировании образцов по режиму 1100-200-1100 °С со скоростью охлаждения и нагрева 900 град/мин поверхность лучшего

жаропрочного сплава на никелевой основе начинала разрушаться через 80-90 теплосмен, а интерметаллидный материал при сравнительных испытаниях выдержал без разрушения 650 теплосмен. Высокое сопротивление окислению и термическая стойкость интерметаллидных сплавов объясняются большим содержанием алюминия в сплаве (10,5-12,5 масс. %) по сравнению с никелевыми сплавами (до 6 масс. %) и, следовательно, повышенной теплопроводностью в интервале температур 20-900 °С. Коэффициент термического расширения легированного интерметаллида в интервале температур 20-1000 °С близок к такому для жаропрочных никелевых сплавов (табл. 1.6).

Таблица 1.6. Теплопроводность и коэффициенты термического расширения интерметаллидного и жаропрочного никелевых сплавов [63]

Материал	Теплопроводность, Вт/м×К								
	25°С	100°С	200°С	300°С	400°С	500°С	600°С	700°С	800°С
Интерметаллид	14,25	15,08	16,76	18,85	20,11	20,95	22,63	24,3	27,65
Сплав	8,38	9,64	11,73	13,41	15,5	18,02	19,69	20,95	25,14
Материал	Коэффициент термического расширения $\alpha \times 10^{-6}$, 1/К								
	$\frac{20}{200}$	$\frac{20}{300}$	$\frac{20}{400}$	$\frac{20}{500}$	$\frac{20}{600}$	$\frac{20}{700}$	$\frac{20}{800}$	$\frac{20}{900}$	$\frac{20}{1000}$
Интерметаллид	12,2	12,6	13,0	13,3	13,4	13,9	14,3	14,8	15,2
Сплав	11,0	11,4	12,2	12,9	13,4	13,8	14,2	14,7	15,2

Интерметаллидные композиции хорошо сопротивляются износу при комнатной и высоких температурах в сложных условиях эксплуатации [64, 65]. Испытания на трение в воздушной среде при 20-850 °С показали, что эти материалы по способности сопротивляться износу превосходят жаропрочные никелевые сплавы и в 10 раз – наплавочный материал типа «Стеллит».

Установлено [66], что нанесение покрытия из алюминидов никеля не ухудшает конструкционной прочности, а также надежности жаропрочных материалов и деталей из них. При рабочих температурах и напряжениях покрытия из интерметаллидных материалов химически и металлургически совместимы с жаропрочной основой; на границе раздела после длительных высокотемпературных испытаний не наблюдается образования каких-либо

хрупких и легкоплавких фаз, а также заметной взаимной диффузии элементов, приводящих к снижению свойств.

Нанесение тонких слоев покрытий из алюминидов никеля на рабочие поверхности деталей позволяет повысить их сопротивление газовой коррозии, износ и термическую стойкость. Сравнение свойств двух материалов – высокоизносостойкого карбида вольфрама WC и композиции на основе интерметаллида никеля Ni₃Al – показало, что при комнатной температуре они имеют практически одинаковую износостойкость, а при 500 °С износостойкость композиции выше (табл. 1.7) [66].

Таблица 1.7. Износостойкость плазменных покрытий на основе WC и Ni₃Al [66]

Основа покрытия	Плотность, кг/м ³	Температура испытания, °С	Коэффициент трения	Интенсивность износа	
				Покрытие	Контртело (сплав ВЖЛ2)
WC	15700	20	0,6	0,044	0,023
		500	0,59	0,008	0,021
Ni ₃ Al (легиров.)	6000	20	0,56	0,078	0,031
		500	0,41	0,002	0,012

Высокая эксплуатационная стойкость интерметаллидных материалов системы Al-Ni при работе в исключительно сложных условиях, стабильность их структуры и свойств, а также хорошая технологичность позволили широко использовать их в промышленности для получения различного рода сплавов и покрытий.

Покрытия из алюминидов никеля из-за способности поверхностного слоя окисляться с образованием защитной плёнки на основе окисла алюминия Al₂O₃ в большинстве случаев применяются как жаростойкие, обеспечивающие эффективную защиту материалов от высокотемпературного окисления. Диапазон практического применения Al-Ni покрытий – 700-800 °С. При более высоких температурах снижение концентрации алюминия в покрытии за счет протекания процессов окисления и растворения в никеле происходит быстрее и, следовательно, снижается устойчивость к окислению. Более толстые покрытия обеспечивают больший запас алюминия и больший срок службы. Авторы [67-72] показали, что

применительно к двухфазному $\gamma(\text{Ni})+\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al})$ покрытию время, при котором поверхностное содержание алюминия падает ниже критического уровня, необходимого для формирования Al_2O_3 , можно считать сроком службы покрытия. Нужно также отметить, что после того, как слой Al_2O_3 сформирован, содержание алюминия может упасть до очень низкого уровня без потери защитных свойств. Результаты исследования для Al–Ni покрытий показывают, что Al_2O_3 присутствует после 1000 - 2000 ч при снижении содержания алюминия до очень низкого уровня (около 5 %), так как термодинамически Al_2O_3 стабилен при очень низких концентрациях алюминия [67]. При 1000 и 1100 °С существенное понижение концентрации алюминия происходит после нескольких тысяч или нескольких сотен часов соответственно, приводя к относительно коротким срокам службы покрытия. Влияние толщины покрытия на кинетику изменения содержания в нем алюминия при 1000 °С представлено на рис. 1.5, из которого следует, что если толщина покрытия увеличивается в два раза с 75 до 150 мкм, время наступления предельно допустимой концентрации алюминия увеличивается примерно от 100 часов до 500 часов. Если толщина покрытия увеличивается до 300 мкм, время увеличивается до 2000 часов.

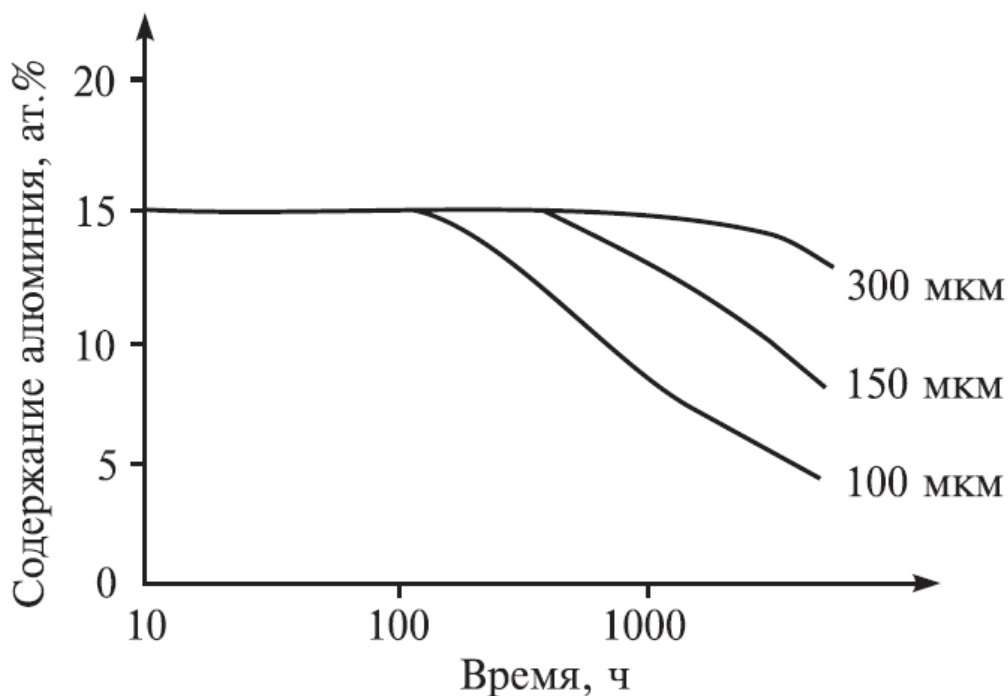


Рис. 1.5. Кинетика изменения содержания алюминия в покрытии различной толщины при 1000 °С [67]

1.3 Диаграммы состояния и свойства интерметаллидных бинарных и легированных соединений системы Al-Fe

Диаграмма состояния Al-Fe (рис. 1.6) характеризуется наличием нескольких интерметаллических соединений Fe_3Al , Fe_2Al_5 , FeAl_2 , FeAl и Fe_3Al , ограниченных твердых растворов на основе Fe и Al, и эвтектики [36, 37, 73]. Алюминий в α -Fe (ОЦК-решетка) образует широкую область твердых растворов с растворимостью до 18 - 22 ат. % при комнатной температуре. Максимальная растворимость алюминия в γ -Fe (ГЦК-решетка) при 1150 °C составляет 1,285 ат. %. Растворимость железа в алюминии весьма незначительна (0,03 ат. % при эвтектической температуре 654 °C).

Фаза Fe_2Al_5 – единственная, которая образуется конгруэнтно из жидкости при 1169 °C и содержит 70-73 ат. % Al. Фазы FeAl_3 (74,5-76,6 ат. % Al), FeAl_2 (65,5-67 ат. % Al) образуются по перитектической реакции при 1160 °C и 1156 °C, соответственно. Соединение FeAl с упорядоченной ОЦК-решеткой типа *B2* (CsCl) образуется при кристаллизации сплавов (1310 °C) по перитектической реакции и имеет очень широкую область гомогенности (от 22 ат. % Al при 600 °C до 54,5 ат. % Al при 1102 °C или 36,2-50,9 ат. % Al при комнатной температуре). При 552 °C и 26,8 ат. % Al реализуется вырожденное перитектоидное превращение FeAl в фазу Fe_3Al с кубической решеткой типа *DO3* (BiFe_3). При 652 °C и 99,1 ат. % Al кристаллизуется эвтектика $\text{FeAl}_3 + \alpha\text{-Al}$.

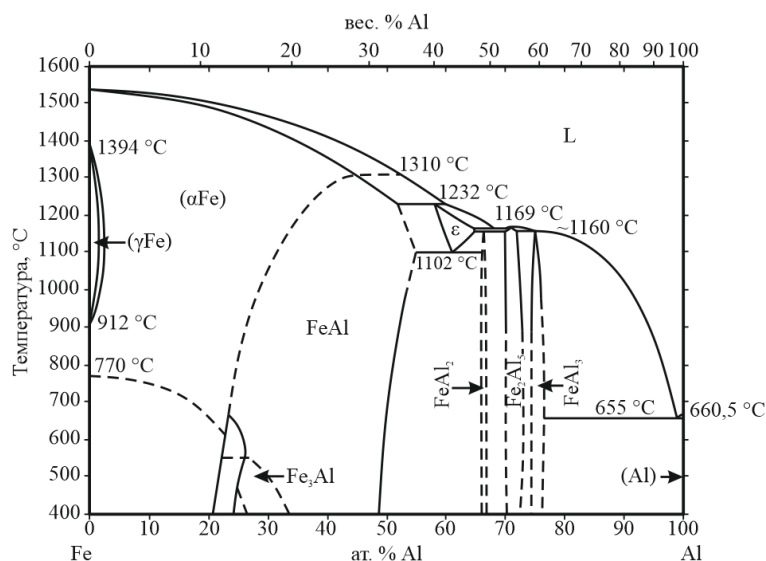


Рис.1.6. Диаграмма состояния системы Al-Fe [73]

Сплавы на основе железа особенно склонны к образованию металлических соединений из твердых или жидких растворов, поскольку их электронная структура с незаполненной *d*-электронной оболочкой благоприятна для образования соединений с металлическим типом связи. В частности, хорошо известно образование соединений типа Fe_mAl_n , из твердого раствора двойной системы Al-Fe. Эти соединения обнаруживаются на диаграммах состав – механические свойства благодаря характерным изменениям последних. Ряд работ отечественных и зарубежных ученых посвящен изучению свойств интерметаллидных соединений системы Al-Fe при комнатной и повышенной температурах [14, 15, 74-79].

В работе [79] в широком диапазоне температур рассчитаны энтальпия (рис. 1.7, *а*) и энергия Гиббса (рис. 1.7, *б*) алюминидов железа при различных температурах с использованием классических методов по уравнению изотермы Вант-Гоффа. Отрицательные значения энтальпии и энергии Гиббса указывают на высокую устойчивость интерметаллидных соединений в диапазоне температур от 298 до 2000 К.

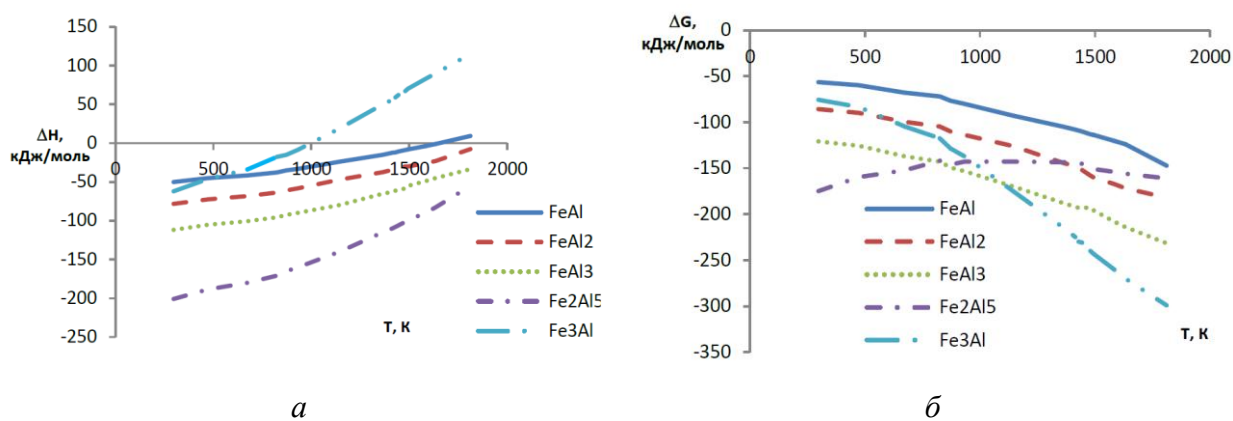


Рис. 1.7. Изменение энтальпии (*а*) и энергии Гиббса (*б*) интерметаллидных соединений в зависимости от температуры [79]

В работе [15] были получены сплавы, соответствующие интерметаллидным соединениям системы Fe-Al в форме стержней, и исследованы их структура и свойства (рис. 1.8). Фазы $FeAl_3$, Fe_2Al_5 и $FeAl_2$ очень хрупки, их твердость колеблется от 9,6 до 11,5 ГПа. С увеличением содержания железа твердость падает до 6,6 ГПа для фазы FeAl и до 2,7 ГПа для Fe_3Al . Температурная зависимость микротвердости интерметаллидов представлена на рис. 1.9.

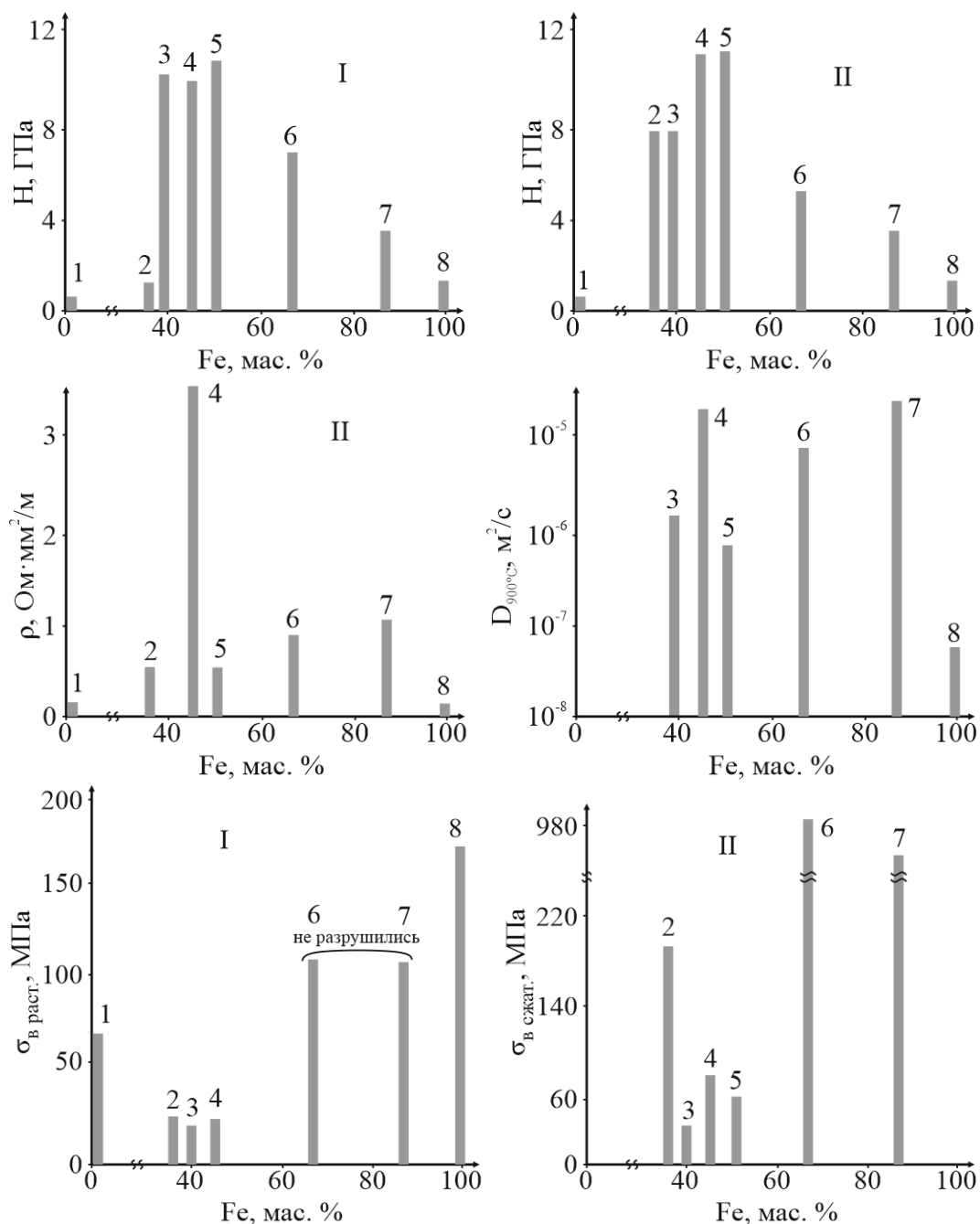


Рис. 1.8. Свойства интерметаллидных фаз системы Al-Fe: I – литое состояние; II – состояние после отжига; 1 – Al; 2 – Al+FeAl₃; 3 – FeAl₃; 4 – Fe₂Al₅; 5 – FeAl₂; 6 – FeAl; 7 – Fe₃Al; 8 – Fe [15]

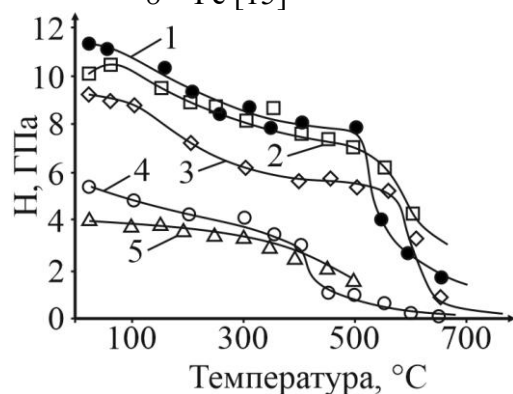


Рис. 1.9. Зависимость микротвердости интерметаллидных фаз системы Al-Fe от температуры: 1 – FeAl₃; 2 – Fe₂Al₅; 3 – FeAl₂; 4 – FeAl; 5 – Fe₃Al [15]

На рис. 1.10 представлены графические зависимости изменения коэффициента термического расширения сплавов системы Al-Fe и основных металлов. Видно резкое различие КТР у сплавов и основных металлов, что может являться причиной разрушения биметаллических соединений.

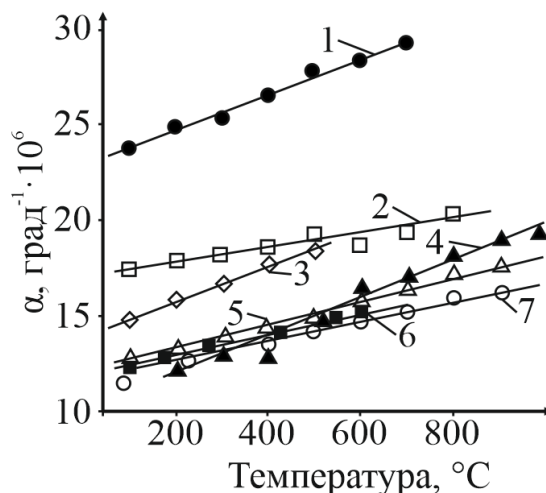


Рис. 1.10. Температурные зависимости КТР сплавов системы Al-Fe: 1 – Al; 2 – FeAl; 3 – Al+FeAl₃; 4 – Fe₃Al; 5 – Fe₂Al₅; 6 – FeAl₃; 7 – FeAl₂ [15]

Коррозионная стойкость алюминидов железа в окислительной атмосфере, как и в случае алюминидов никеля, обусловлена образованием на их поверхности защитного слоя оксида алюминия, который эффективно отделяет окислительную атмосферу от подложки. Поскольку наибольшей стабильностью при высоких температурах обладает α -Al₂O₃, важной задачей при разработке жаростойких материалов является интенсификация формирования оксидного слоя на их поверхности в эксплуатационных условиях, обеспечение его сплошности и максимизация толщины. Увеличение содержания алюминия в составе сплавов железа неприемлемо из-за охрупчивания материала, поэтому формирование слоя α -Al₂O₃ обеспечивают путем нанесения тонких алюминидных покрытий, сохраняющих механические свойства подложки, а также за счет легирующих элементов, которые стабилизируют рост оксида α -Al₂O₃. Одним из наиболее распространенных дополнительных элементов, используемых для этой цели, является хром.

В системе Al-Fe-Cr [74] не отмечено образование тройных соединений, а фазы, образующиеся в соответствующих бинарных системах (Fe-Al, Fe-Cr, Cr-Al),

образуют между собой твердые растворы и равновесные механические смеси (рис. 1.7). В богатом алюминием угле двойные соединения FeAl_3 , Fe_2Al_5 и FeAl_2 растворяют при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ до 6,4, 6,2 и 4,4 ат. % Cr, а при комнатной температуре не более 3 ат. % Cr. Фазы $\text{Cr}_2\text{Al}_{13}$ (CrAl_7), CrAl_4 , Cr_4Al_9 и Cr_5Al_8 растворяют в себе до 10 ат. % Fe. Соединение FeAl растворяет до 35 ат. % Cr, а Fe_3Al до 22 ат. % Cr. В соединении Cr_2Al растворяется до 7 ат. % Fe. В неограниченном твердом растворе Fe с Cr возможно растворение до 32 ат. % Al.

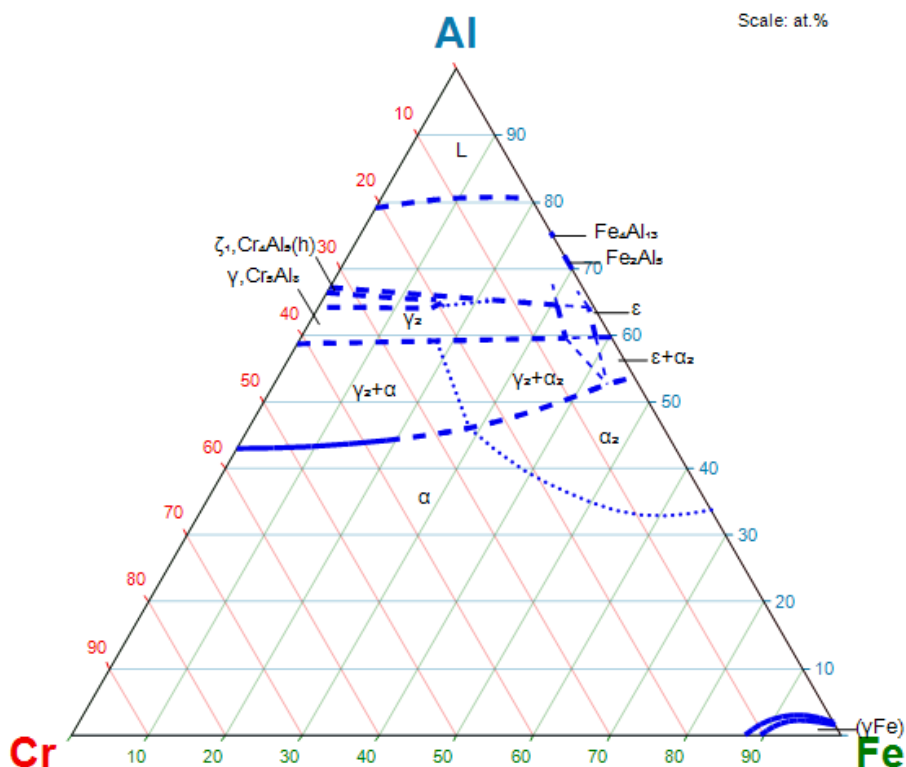


Рис. 1.11. Изотермический разрез диаграммы состояния Al-Fe-Cr при $1150\text{ }^\circ\text{C}$ [80]

В работах [81, 82] авторами показано, что критическое содержание алюминия для образования внешнего слоя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ находится в пределах 6-20 ат. % для сплавов системы Fe-Cr-Al при нагревах до $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Содержание хрома не оказывает существенного влияния на это критическое содержание алюминия, но способствует более интенсивному формированию Al_2O_3 . Таким образом реализуется «эффект шаблона» («эффект третьего компонента») [83-86], способствующий ускоренному превращению аморфного оксида в кристаллический.

В то же время, в работе [87] авторами было показано, что введение 10 % Ni в состав бинарного сплава Fe-Al приводит к затруднению формирования внешнего защитного слоя Al_2O_3 в процессе окисления при 800 °С.

В системе Al-Fe-Ni (рис. 1.12) кроме бинарных соединений присутствует две тройные кристаллические фазы [88]. Моноклинная фаза $FeNiAl_9$ образуется перитектически при 809 °С в соответствии с реакцией $L + Fe_4Al_{13} + NiAl_3 \rightarrow FeNiAl_9$ и имеет очень узкий диапазон гомогенности (82-83 ат. % Al, 7-14 ат. % Ni). Фаза Fe_3NiAl_{10} образуется при температуре выше 1050 °С по реакции $L + Fe_3NiAl_{10} \rightarrow Ni_2Al_3 + Fe_4Al_{13}$. Область гомогенности фазы Fe_3NiAl_{10} находится в диапазоне 70-73 ат. % Al, 55-60 ат. % Ni. Несмотря на большое количество исследований, истинная кристаллическая структура для фазы Fe_3NiAl_{10} остается неясной. Растворимость Ni в $FeAl_3$ достигает 10 ат. %, в то время как в Fe_2Al_5 и $FeAl_2$ не превышает 2 ат. %. Интерметаллиды $FeAl$ и $NiAl$ образуют неограниченный твердый раствор. При этом растворимость Ni в Fe_3Al составляет 8 ат. %, а в αFe – 5 ат. % Ni.

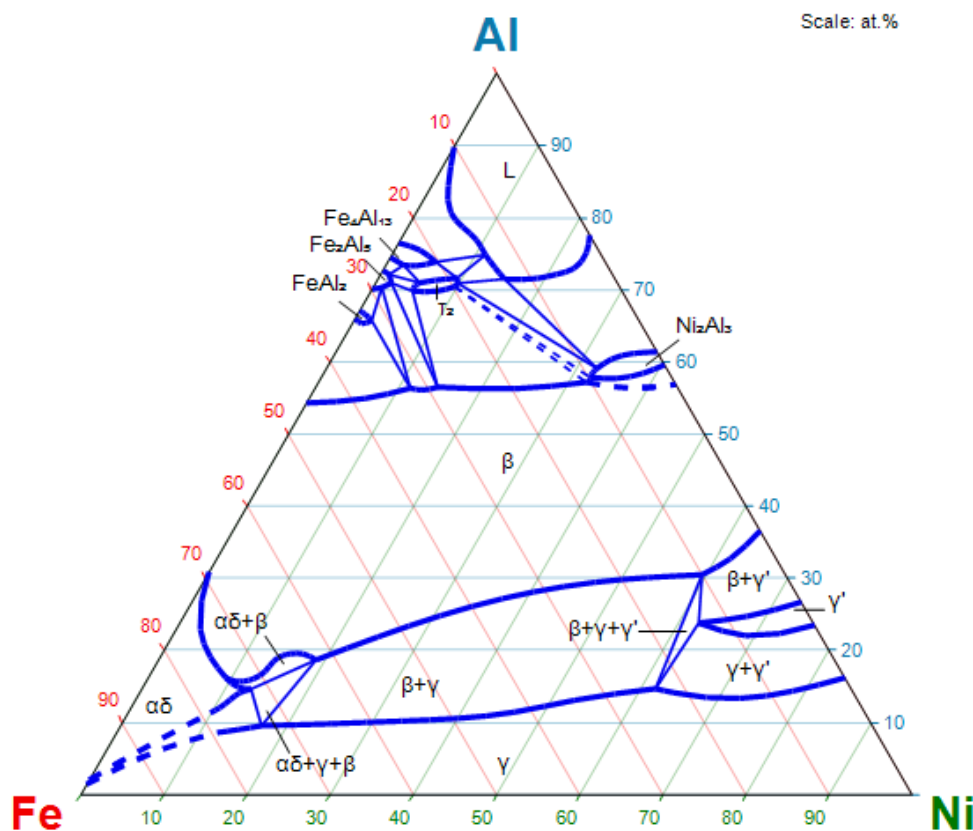


Рис.1.12. Изотермический разрез диаграммы состояния Al-Fe-Ni при 1050 °С [88]

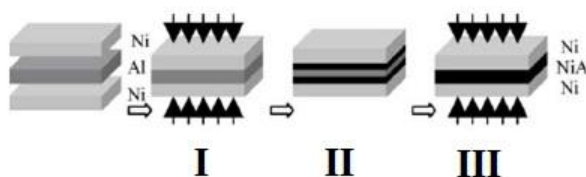
1.4 Методы получения материалов и покрытий на основе алюминидов Ni и Fe

Большинство современных технологических подходов к дизайну материалов и покрытий на основе алюминидов включает сочетание нескольких процессов. Например, предварительное нанесение тем или иным способом слоя алюминия (в виде порошка, листа, фольги) на подложку из сплава на основе никеля (железа) и последующее термическое воздействие на полученный композит (посредством печного нагрева, обработкой лазером или электронным лучом и др.) для диффузионного синтеза интерметаллидов. Рассмотрим основные из существующих методов.

1.4.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

В основе метода СВС, открытого в 1967 г. А.Г. Мержановым и сотрудниками, лежит экзотермическая реакция взаимодействия двух и более химических элементов, протекающая либо в режиме послойного направленного горения, либо в режиме теплового взрыва [89].

Авторами [90, 91] исследовался синтез металл-интерметаллидных композитов системы Al-Ni в режиме теплового взрыва. Предложено в качестве исходных материалов использовать предварительно подвергнутые ультразвуковой очистке тонкие (50-250 мкм) фольги никеля и алюминия, которые, чередуя, собирают в пакет толщиной порядка 2 мм. Принципиальная схема процесса приведена на рис. 1.13, а. Он включает 3 стадии: диффузионное «соединение» (diffusion bonding) (I); СВС – процесс (reaction) (II) и завершающую термообработку (post-heat treatment) (III). Параметры процесса (давление, температура, время) указаны на схеме (рис. 1.13, б). Применение давления на третьей стадии является необходимым условием получения беспористых структур.



а

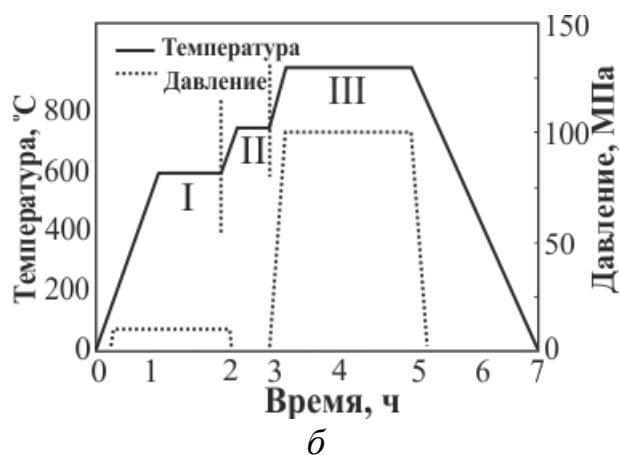


Рис. 1.13. Принципиальная схема процесса получения слоистых композитов с применением технологии СВС [90]

Процесс получения материалов из алюминидов никеля и железа с помощью реакции синтеза [92-98] в первую очередь предполагает смешение порошков алюминия и никеля (железа) в соотношении, необходимом для формирования желаемого интерметаллида в соответствии с фазовой диаграммой. Далее смешанные порошки прессуют в заготовку, которую нагревают до температуры выше температуры плавления алюминия (обычно 700 °С), при которой протекает экзотермическая реакция, приводящая к формированию интерметаллидов. Технологические достоинства СВС заложены в самом принципе – использование быстровыделяющегося тепла химических реакций вместо нагрева вещества от внешнего источника.

Недостатком метод СВС является получение пористых интерметаллических микроструктур (в некоторых случаях, неоднородных), которые могут потребовать дальнейшей консолидации при высокой температуре процесса (часто выше 1000 °С [99, 100]).

Для борьбы с проблемой пористости применяют высокое давление реакции синтеза [101]. операции горячего изостатического прессования [102, 103].

Реакция процесса сильно зависит от давления, скорости нагрева, интенсивности теплоотвода. Так, например, применение давления 50 МПа понижает температуру, необходимую для синтеза интерметаллидов, на 70 °С по сравнению с реакцией без давления [101]. При высокой скорости нагрева (50 °С/мин), если тепла теряется мало, образование интерметаллида происходит

быстро с помощью реакции горения. С другой стороны, если потери тепла значительны, как при замедленной скорости нагрева (10 °С/мин), процесс реакции идет медленно и контролируется твердофазной диффузией.

В [97] покрытия из алюминидов железа (Fe_3Al и FeAl_3) получали на поверхности стальной подложки методом СВС. Исходные материалы, порошки Fe и Al, смешивали в двух различных стехиометрических соотношениях (3:1 и 1:3). Смеси и подложку помещали в печь при температуре 950 °С для инициирования СВС. Полученные покрытия (рис. 1.14) обладали высокой адгезией к подложке благодаря высокой температуре реакции синтеза горения и локальному расплавлению подложки на границе раздела. Слой покрытия Fe_3Al состоял из железа и фазы Fe_3Al , а слой покрытия FeAl_3 состоял из алюминия и фазы FeAl_3 . Короткие интервалы стабильности фаз Fe_3Al и FeAl_3 на диаграмме состояния Fe-Al привели к затруднениям контроля продуктов реакции СВС и изготовления однофазного покрытия.

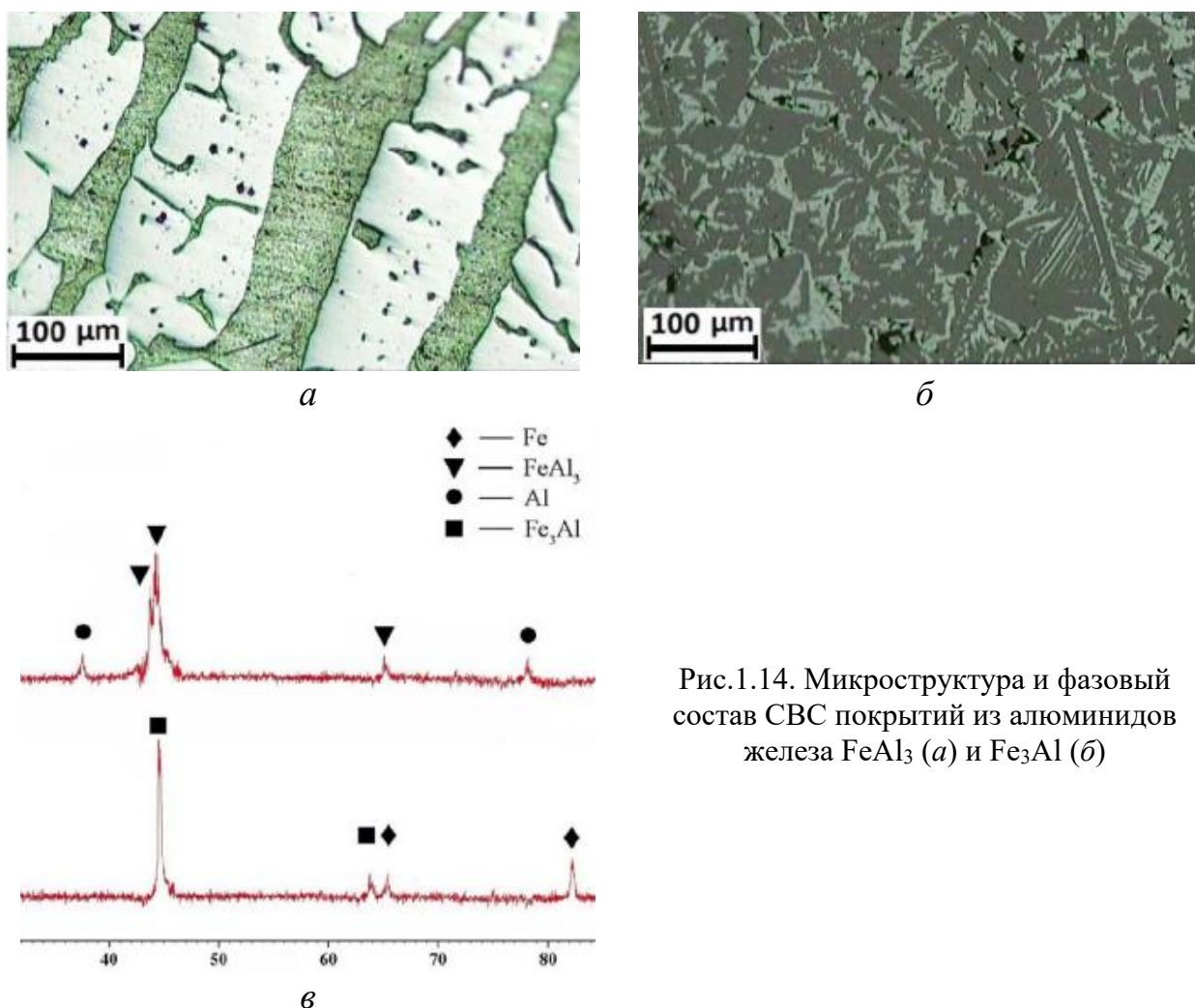


Рис.1.14. Микроструктура и фазовый состав СВС покрытий из алюминидов железа FeAl_3 (а) и Fe_3Al (б)

Таким образом, состав конечных продуктов реакции СВС и, следовательно, механизм взаимодействия компонентов зависят от многих параметров: начальной температуры и пористости смеси, степени разбавления, тепловых потерь, дисперсности реагентов, их соотношения, масштабного и других факторов. Поэтому, чтобы с помощью метода СВС получать композиты и покрытия, удовлетворяющее предъявляемым требованиям, необходимо обеспечить «тонкое» управление составом и структурой исходного продукта и оптимальные условия синтеза.

1.4.2 Механическое легирование (механосинтез)

Идея механического легирования (механосинтез, МС) состоит в использовании энергии удара движущегося шара для нанесения покрытий на металлические поверхности [104-109]. При этом частицы металлического порошка, попадая между подложкой и шарами, последовательно привариваются к поверхности подложки. Для формирования покрытий используют вибрационные или планетарные мельницы. Данный метод, благодаря проведению процесса в твердофазном состоянии, практически не имеет ограничений по парам наносимого и основного металлов, не требует специальной подготовки поверхности образцов, имеет относительно небольшие энергетические затраты.

Синтезированные в виброактиваторе покрытия состоят из частиц Ni, находящихся в Al матрице (рис. 1.15, а). Для получения интерметаллидных покрытий требуется дополнительная операция отжига. Термическая обработка приводит к гомогенизации структуры и формированию интерметаллидов в результате взаимодействия металла основы с металлом покрытия. Температура и время отжига должны быть достаточными для диффузионного перераспределения компонентов и формирования плотного интерметаллидного покрытия с монотонным переходом химического состава от одного слоя к другому (рис. 1.15, б).

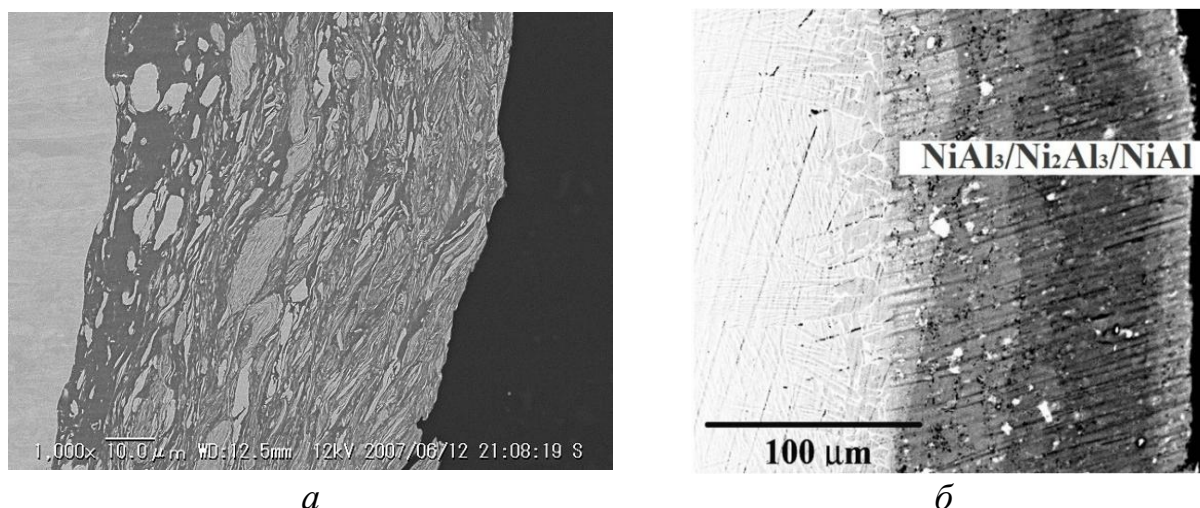


Рис. 1.15. Поперечное сечение Al-Ni покрытия после обработки в вибрационной мельнице (а) и отжига при 1000°C (б) [106]

Недостатком данного способа является чрезмерное газонасыщение при продолжительном механическом легировании, что способствует образованию дефектов и получению покрытия низкого качества.

Довольно часто операция механосинтеза предшествует СВС. Так, например, авторы [109] изучали взаимодействие железа и алюминия при кратковременной (1-2 мин) предварительной высокоэнергетической механоактивации смеси порошков 60 ат. % Fe и 40 ат. % Al. Было установлено, что происходит растворение более быстро измельчающихся частиц железа в легкоплавком и пластичном алюминии (образование Al(Fe) твердого раствора), диффузия и образование небольшого количества (2-7 %) разупорядоченной высокотемпературной интерметаллической фазы Fe_5Al_2 ($FeAl_2$). В результате формируется нанокompозит из слабо прореагировавших исходных компонентов, который при последующем СВС приобретает структуру наноразмерного интерметаллидного материала, большую часть которого составляет фаза FeAl.

1.4.3 Технология пакетной прокатки

В [110, 111] для получения металло-интерметаллидных композитов системы Al-Ni предложена технология совместной прокатки (accumulative roll bonding) с последующей термической обработкой. В данном случае, в отличие от вышеописанной технологии СВС, используют более толстые листы исходных

металлов (0,2–1 мм). Листы предварительно очищают и собирают в пакеты (по 4-5 штук), которые по периметру фиксируют стальной проволокой. Полученные пакеты соединяют между собой и подвергают холодной прокатке на двухвалковом стане.

Значительное различие в физико-механических свойствах алюминия и никеля приводит к множественному разрушению слоев никеля при прокатке (рис. 1.16). Критическое высотное обжатие композита, по достижению которого происходит разрушение никелевых слоев, составляет ~28 %. Увеличение степени обжатия приводит к уменьшению размеров никелевых фрагментов. Нагрев композита до 500 °С в течение 30 минут привел к формированию двух сплошных прослоек, повторяющих контур фрагментов. Со стороны никеля образовался алюминид Ni_2Al_3 , а со стороны алюминия - $NiAl_3$ (рис. 1.17, а). Увеличение температуры отжига приводило к образованию между алюминидом Ni_2Al_3 и никелевым фрагментом интерметаллида $NiAl$ (рис. 1.17, б). После прокатки и отжига в структуре композитов обнаруживаются включения оксида Al_2O_3 различной морфологии, что говорит наличии оксидной пленки на поверхности исходных слоев алюминия и ее последующем разрушении в результате обработки давлением [111]. При механических испытаниях установлено, что повышение прочности при одновременном снижении пластичности композитов для температур 400 и 500 °С связано с возрастающей долей интерметаллидных фаз (толщины диффузионных прослоек) в их составе. Рост температуры отжига до 600 °С приводил к образованию диффузионной пористости и, как следствие, резкому снижению прочности композитов.

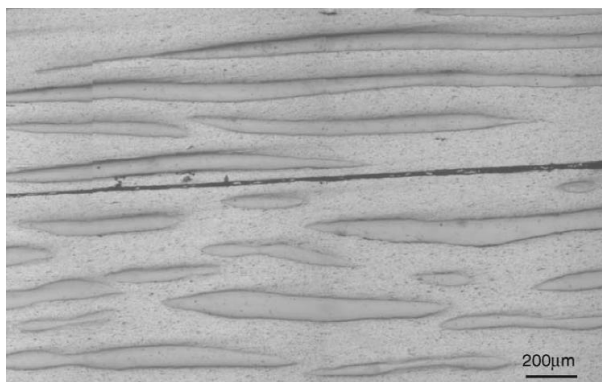


Рис. 1.16. Макроструктура (сверху в поперечном направлении, снизу – в продольном) Al-Ni композита после одного цикла пакетной прокатки) [111]

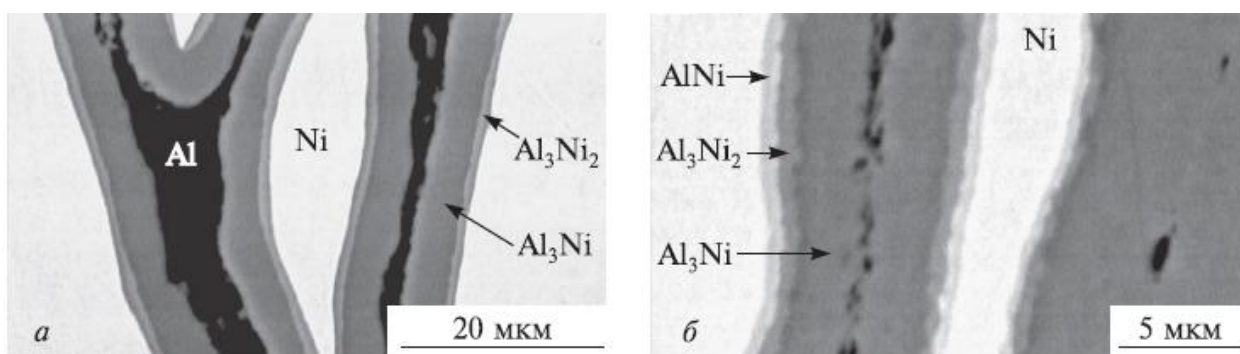


Рис. 1.17. Микроструктура Al-Ni композита после пакетной прокатки и нагрева при температуре 500 °C (а) и 600 °C (б) в течение 30 мин [111]

В [112] показано, что процесс пакетной прокатки многослойных композитов системы Fe-Al приводит к диспергированию слоев Fe между слоями Al и не приводит к образованию диффузионного слоя. Нагрев полученных композитов при температуре ниже 330 °C приводит к протеканию рекристаллизации в слоях Al, которая вызывает сильное сжатие и вызывает частичное размягчение материала. Образование интерметаллида Fe_2Al_5 на межслойной границе происходит при более высоких температурах и приводит к значительному расширению материала. Этот эффект объясняется увеличением атомного удельного объема [113].

1.4.4 Технологии напыления

Одним из технологичных и производительных методов получения покрытий на основе алюминидов никеля и железа является напыление. Различные методы напыления отличаются, в основном, источником подводимой энергии, а, соответственно, физикой протекающих процессов [114].

Особенностью методов газотермического напыления (ГТН) является то, что получаемое покрытие формируется из направленного потока дисперсных частиц со средним размером 10-200 мкм. Структура материала покрытия формируется при ударе, деформации и затвердевании нагретых частиц на поверхности основы (подложки) или предыдущих остывших частиц. При этом образуется слоистый материал, состоящий из деформированных частиц, соединенных контактными участками. Для создания потока частиц используют либо порошки, либо проволоку. При использовании проволоки поток частиц образуется посредством

расплавления проволоки и ее распыления скоростным потоком автономного газа или самим источником теплоты (плазменной, газопламенной струей).

Основными технологиями нанесения газотермических покрытий из алюминидов никеля и железа являются плазменное напыление в защитной атмосфере [115-122], газодетонационное напыление [123, 124] и высокоскоростное газопламенное напыление в виде высокоскоростного кислородно- или воздушно-топливного напыления (HVOF (HVAF)-Spraying) [125-130].

Составы некоторых зарубежных напыляемых покрытий на основе алюминидов никеля приведены в табл. 1.8. Жаростойкие напыляемые покрытия системы (Ni,Co)-Cr-Al-Y обладают уникальным сочетанием хорошей пластичности и термостойкости металлической композиции и высоких защитных свойств окисной пленки. Легкость варьирования состава напыляемых покрытий позволяет выбирать наиболее эффективный вариант для конкретных условий эксплуатации. В частности, для работы в условиях высокотемпературной окислительной среды преимущество имеют покрытия на никелевой основе с повышенным содержанием алюминия; в коррозионно-активной среде более долговечны покрытия на кобальтовой основе с повышенным содержанием хрома.

При многих преимуществах эти покрытия имеют свои недостатки и по некоторым показателям уступают покрытиям, получаемым диффузионными методами. Исследования показали [119], что долговечность напыляемых покрытий ограничена недостаточным запасом алюминия, которого не хватает для постоянного длительного восстановления скалывающейся при эксплуатации защитной оксидной пленки Al_2O_3 . Исчерпание защитных свойств происходит послойно так, что долговечность напыляемых покрытий во многом определяется их толщиной. Отрицательным свойством напыляемых покрытий является их низкая диффузионная стабильность: при рабочих температурах покрытия интенсивно взаимодействуют с основой, поскольку на границе нет защитного диффузионного барьера, как в диффузионных покрытиях, а химический состав поверхностного слоя существенно отличается от состава основы, обеспечивая тем самым движущую силу диффузии.

Таблица 1.8. Химический состав жаростойких напыляемых покрытий систем (Ni,Co,Fe)–Cr-Al-Y, используемых для защиты поверхности деталей из жаропрочных сплавов [119]

Марка покрытия	Концентрация элементов, масс. %						
	Ni	Co	Cr	Al	Y	Другие элементы	Способ нанесения*
LCO29	–	Ост.	18	8	0,5	–	ПН1
LCO5	–	Ост.	19	10	0,5	–	ПН1
LCO7	–	Ост.	23	13	0,6	–	ПН1
Amdry 961	Ост.	–	17	6	0,5	–	ПН2
Amdry 962	Ост.	–	22	10	1	–	ПН2
Amdry 963	Ост.	–	25	5	0,4	–	ПН2
LN21	Ост.	22	21	7,5	0,5	–	ПН1
Amdry 995	Ост.	23	20	8,5	0,6	Ta 4	ПН2
LN34	Ост.	0,5	20	11	0,5	Mo 0,5	ПН1
LCO22	32	Ост.	21	7,5	0,5	–	ПН1
Amdry 996	10	Ост.	25	7	0,6	Ta 5	ПН2
LCO37	23	Ост.	30	3	0,5	–	ПН1

*ПН1 – плазменное напыление в атмосфере аргона; ПН2 – плазменное напыление в динамическом вакууме

Кроме того, как показывает технологический опыт, методы, связанные с использованием высокотемпературных потоков газа или плазмы, сопровождаются рядом физико-химических процессов, включающих в себя реакции окисления, выгорания мелкодисперсных порошков, разложения ряда материалов, что, в свою очередь, приводит к значительному изменению фазового состава формируемого покрытия. В связи с этим указанные методы не позволяют получать покрытия со свойствами, близкими к свойствам материала исходных частиц. В то же время данный факт открывает возможность создания покрытий сложного состава, обладающих новым комплексом свойств. Так, в напыленных слоях при наличии в объеме покрытия большого количества окисной фазы и пористости резко изменяются характеристики теплопроводности защитных покрытий на основе интерметаллида. Их коэффициент теплопроводности в 20 раз меньше коэффициента теплопроводности материала деталей, что позволяет использовать подобные покрытия как теплозащитные. Например, λ покрытия составляет 1 Вт/м×град, а материал детали – 23 Вт/м×град [122].

Особенностью метода холодного газодинамического напыления (Cold Spray) [131-134] является то, что покрытия формируются из нерасплавленных высокоскоростных частиц размером 50-0,01 мкм, ускоряемых в сверхзвуковых аэродинамических установках до скорости 1000 м/с и более, при температуре рабочего газа существенно ниже температуры плавления материала частиц. В связи с этим отсутствуют эффекты высокотемпературного окисления, испарения, плавления, кристаллизации, газовыделения и т.д., характерные для газотермических методов. Однако прочность сцепления таких покрытий оказывается недостаточной, особенно для работы в условиях термоциклирования [131], что вызывает необходимость дополнительной обработки покрытия другим способом, например, оплавлением в термической печи, пламенем газовой горелки, плазменной струей, электронным и лазерным пучками.

Все напыленные покрытия имеют ярко выраженную ламеллярную анизотропную микроструктуру: длина и ширина частиц на порядок превышают их толщину в направлении, перпендикулярном к границе с основой (рис. 1.18).

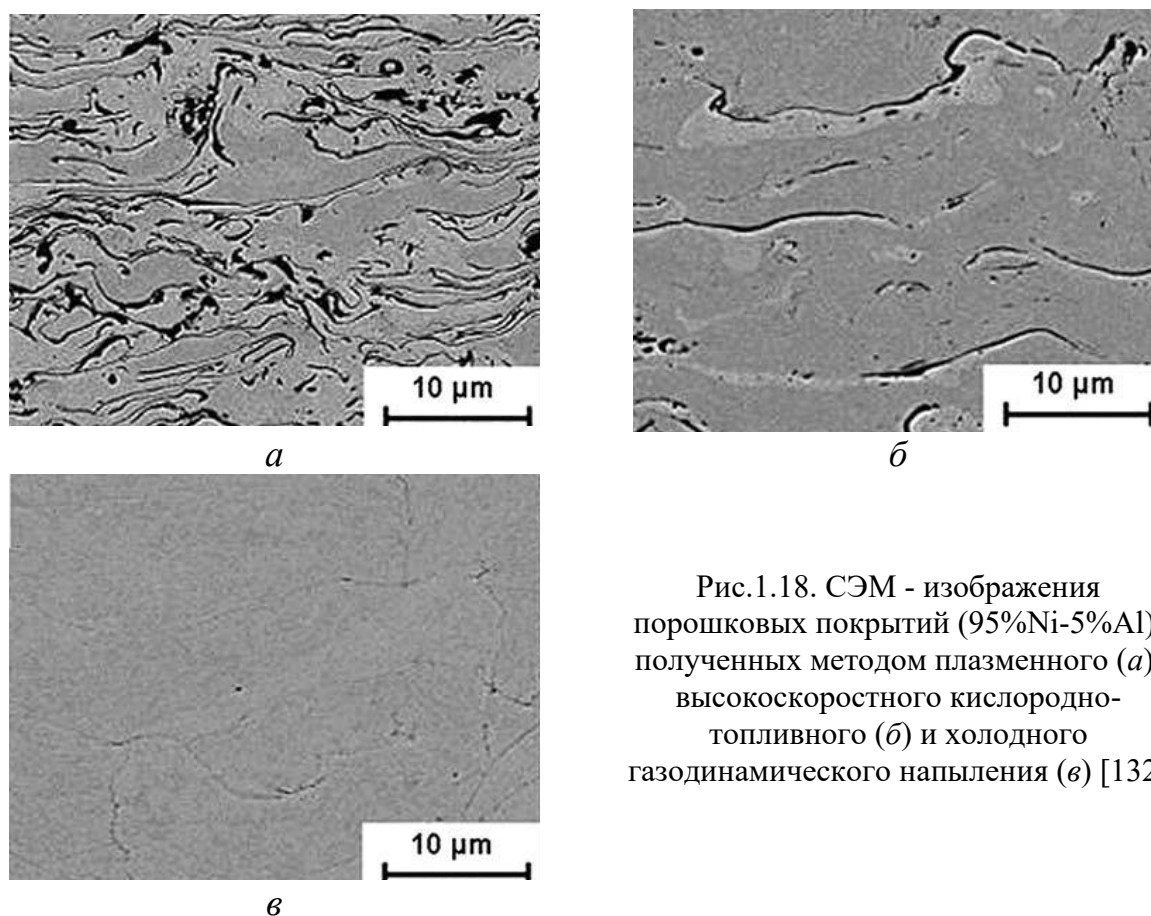


Рис.1.18. СЭМ - изображения порошковых покрытий (95%Ni-5%Al), полученных методом плазменного (а), высокоскоростного кислородно-топливного (б) и холодного газодинамического напыления (в) [132]

Недостаточная пластичность частиц при напылении приводит к образованию пор на стыках между ними, что снижает эксплуатационные свойства покрытий. Исследования структуры и свойств поверхностных слоев плазменных покрытий [115] показали, что они содержат до 25 масс. % окисной фазы $NiAl_2O_4$ и имеют пористость до 10 %. Пористость покрытия зависит от метода его нанесения, например, при использовании технологии холодного газодинамического напыления пористость интерметаллидного покрытия при необходимости может быть снижена до 1 % (рис.1.18, в). Лучшие покрытия из материалов на основе алюминидов никеля и железа, полученные методами напыления, имеют пористость на уровне 0,5-1,5%, адгезионную прочность – до 60 МПа, содержание окислов – не более 1 %.

1.4.5 Осаждение из газовой фазы

В отличие от методов газотермического и газодинамического напыления технологии осаждения позволяют получать беспористые покрытия с высокой адгезией.

Метод химического осаждения из газовой (паровой) фазы (CVD) различных металлсодержащих соединений основан на химической реакции, протекающей на поверхности или вблизи нее с дальнейшим формированием покрытия из атомарных или кластерных образований [135-138]. При получении этим способом алюминиевых покрытий на поверхности сплавов на основе никеля и железа используют реакции разложения (например, термического) и реакции восстановления галогенида алюминия водородом (иногда в присутствии инертного газа) (рис. 1.19).

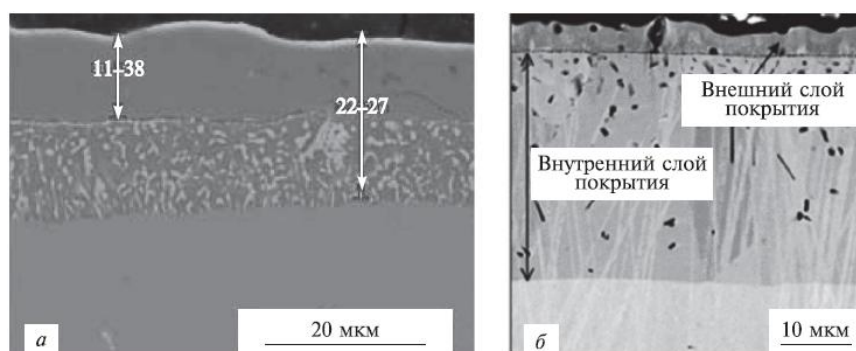


Рис.1.19. СЭМ-изображения алюминидных CVD-покрытий на подложке из: а - сплава Ni-9Co-9Cr-9W-5Al (режим нанесения 1040 °С -12 ч) [137], б - стали 304 (режим нанесения 900 °С -6 ч) [138]

Как правило, процессы получения алюминиевых покрытий из алюмоорганических соединений проводят при пониженном давлении (1 мм рт. ст. (133,3 Па)). При этом осажденные слои алюминия по составу соответствуют технически чистому алюминию (примесь 0,5 % углерода). Недостаток способа – необходимость нагрева покрываемого изделия до температуры разложения алюмосодержащего соединения. Кроме того, алюмоорганические соединения пирофорны, активно взаимодействуют с кислородом воздуха и водой. Поэтому работы с этими соединениями необходимо проводить под вакуумом или в среде инертных газов.

Достоинство способа – возможность нанесения равномерных по толщине покрытий на изделия сложной конфигурации. Способ CVD отличается повышенной производительностью и экономичностью в отличие от способов физического осаждения из газовой фазы (PVD-процесс).

Способ физического осаждения из газовой фазы (PVD-процесс) [139-141] называют также способом нанесения покрытия с помощью вакуумного испарения или вакуумным напылением. Этот способ основан на испарении чистого металла в вакууме и последующей его конденсации на поверхности изделия. Для создания алюминидных слоев применяют различные методы: испарение за счет электросопротивления, электронным лучом, путем катодного и магнетронного осаждения. Этим способом обеспечивают нанесение покрытия толщиной 0,1-3,5 мкм (иногда – до 10 мкм). На рис. 1.20 представлена микроструктура PVD покрытия из интерметаллида NiAl, полученного на подложке из сплава Hastelloy X.

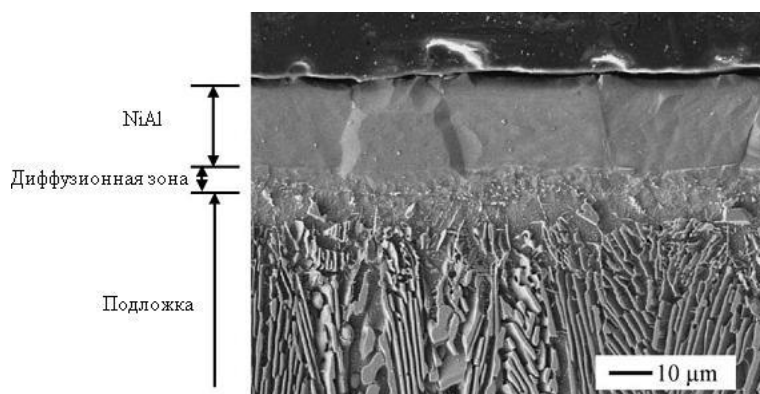


Рис. 1.20. СЭМ- изображение поперечного сечения интерметаллидного покрытия, полученного вакуумным конденсационным напылением [140]

Процесс PVD отличается от способа CVD тем, что не требуется разогрев подложки, нет необходимости применять химически активные вещества. Но оборудование для процесса PVD сложнее оборудования, используемого для способа CVD, и сам процесс проводится в глубоком вакууме.

1.4.6 Насыщение в порошковых смесях

При порошковом алитировании (*pack cementation*) изделия из сплавов на основе никеля (железа) укладывают вместе с порошкообразной смесью (как правило, $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}(\text{AlCl}_3)$) в герметичные короба и подвергают нагреву при $650\text{--}1050\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4-20 ч [142-145].

Авторами [144, 145] исследована структура покрытий $\text{Ni}/\text{Ni}_2\text{Al}_3$, сформированных на жаропрочной стали P92 (российский аналог – сталь 12X11B2MФ), из которой изготавливают детали паровых турбин, работающие при температуре не выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1.21). Технология получения этих покрытий предусматривает нанесение на стальную основу слоя никеля методом химического или электрохимического осаждения и последующее алитирование полученной заготовки при температуре $650\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 часов в засыпке состава $4\text{Al}-2\text{AlCl}_3-94\text{Al}_2\text{O}_3$ (масс. %).

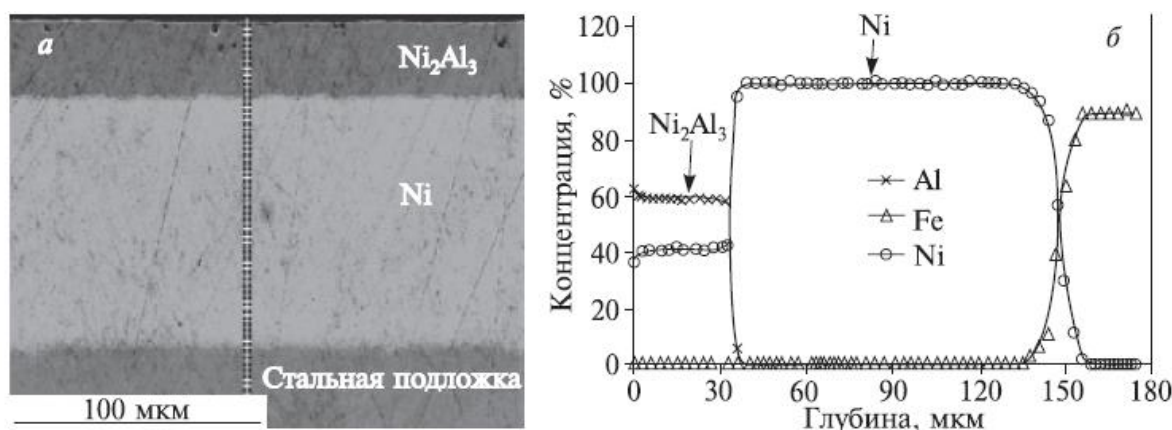


Рис. 1.21. СЭМ - изображение поперечного сечения (а) и характер распределения химических элементов (б) в покрытии $\text{Ni}_2\text{Al}_3/\text{Ni}$ [144]

В составе такого покрытия никелевый слой играет роль диффузионного барьера, предотвращающего проникновение атомов алюминия в стальную основу, а также обеспечивает высокую адгезию покрытия к подложке, а наружный слой алюминид никеля Ni_2Al_3 защищает основу от высокотемпературного окисления за

счет образования на его поверхности плотной оксидной пленки Al_2O_3 . Способ является сравнительно трудоемким, обладает низкой производительностью, характеризуется негативным длительным высокотемпературным воздействием на защищаемое изделие.

1.4.7 Насыщение из жидкого расплава погружением

Способ алитирования в расплавленном алюминии (*hot-dip aluminizing*) относительно прост и обеспечивает получение достаточно глубокого слоя с высокой концентрацией алюминия. Алитированный слой, полученный в жидкой среде, состоит из наружного слоя, богатого алюминием (около 98 ат. % Al), и из промежуточного легированного алюминием диффузионного подслоя [146-155]. Алитирование в расплавленном алюминии отличается от алитирования в порошкообразных смесях простотой метода, быстротой и более низкими температурами. Основным недостатком процесса — частичное растворение детали в расплаве и налипание чистого алюминия на поверхность деталей, что требует дополнительной термообработки для стабилизации структуры покрытия [150].

При алитировании погружением детали из сплавов на никелевой (железной) основе предварительно обезжиривают и подвергают травлению, затем выдерживают 3–6 мин в расплаве алюминия при температуре 675–900 °С. После этого проводится диффузионный отжиг при температуре 950–1050 °С в течение 4–20 ч. Способ наиболее часто применяется для получения покрытий на поверхности различных сталей.

В работе [151] исследовали процесс алитирования хромистых сталей. На рис. 1.22 показаны микрофотографии поперечных сечений сталей с различным содержанием хрома после погружения в ванну из чистого алюминия. Алюминиевые покрытия состоят из внешнего слоя чистого алюминия с игольчатыми интерметаллическими включениями (рис. 1.22) и внутреннего непрерывного интерметаллидного слоя. По мере увеличения содержания хрома в сталях, в связи с затруднением диффузии алюминия в стальную подложку, толщина интерметаллических слоев уменьшалась, а граница раздела становилась более ровной.

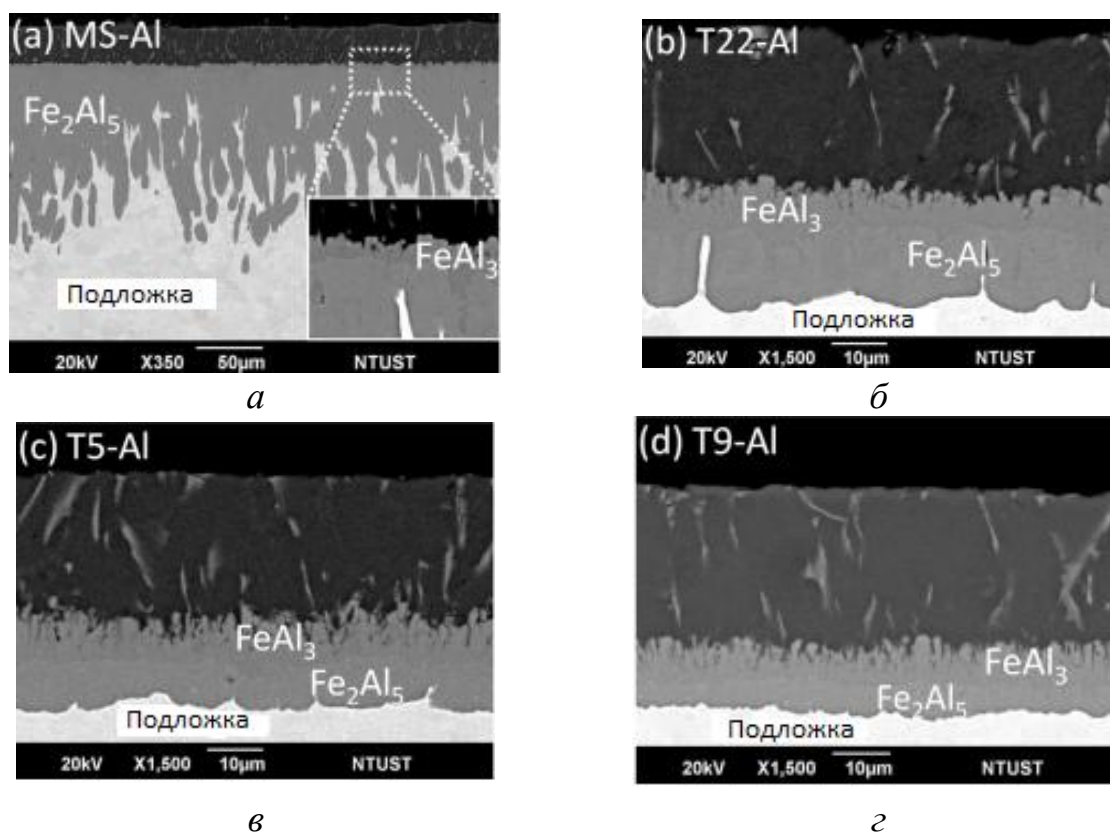


Рис. 1.22. СЭМ-изображения поперечных сечений сталей MS (а), T22 (б), T5 (в) и T9 (г) после алитирования погружением в чистый алюминий при 700 °С в течение 180 с [151]

В работе [152] авторы исследовали покрытие, полученное на стали AISI 321, содержащей 11,5 масс. % Ni и 17,8 масс. % Cr, после алитирования погружением в расплав алюминия (700 °С, 10 с). Авторы отметили, что в процессе взаимодействия с расплавом алюминия на границе формируется интерметаллид $Al_{13}Fe_4$ ($FeAl_3$), а также метастабильная фаза $FeAl_m$ [153]. Кроме этого, при кристаллизации по эвтектической реакции образуется фаза $Al_3(NiFe)$. Из-за малого времени выдержки в расплаве алюминия (10 с) на границе с подложкой не успевает сформироваться прослойка интерметаллида Fe_2Al_5 , всегда наблюдаемая при алитировании сталей (рис. 1.23, а).

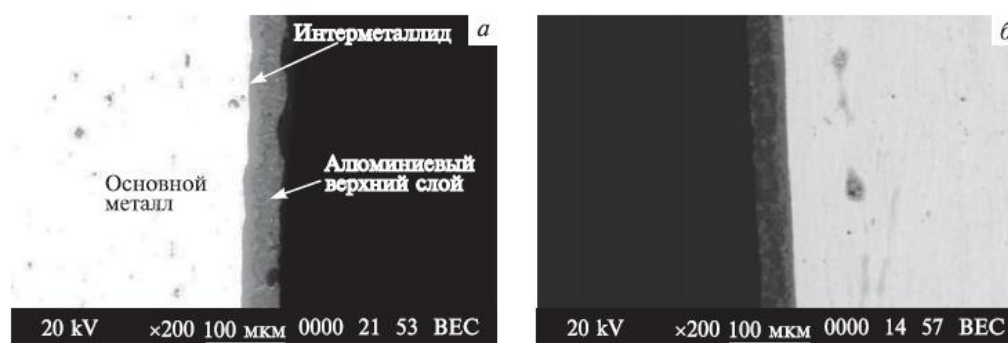


Рис. 1.23. Структура покрытия после алитирования стали AISI 321 в расплаве алюминия при 700 °С в течение 10 с (а) [152] и 10 мин (б) [154]

После 10 мин выдержки [154] было получено покрытие, состоящее из алюминиевого и интерметаллидного слоя (рис. 1.23, б). Последний состоял из интерметаллидов Fe_2Al_5 (70,4 ат. % Al, 26,7 ат. % Fe, 1,7 ат. % Cr и 1,2 ат. % Ni) и $CrAl_7$ (81 ат. % Al, 13,9 ат. % Cr, 4,1 ат. % Fe и 1 ат. % Ni), а в составе алюминиевой матрицы было отмечено присутствие мелкодисперсных включений $FeAl_3$ и $CrAl_7$. Обоеднение никелем приповерхностных слоев подложки, представляющей собой аустенитную сталь, привело к формированию тонкой области α -Fe.

Изменение состава и свойств покрытий может также достигаться за счет изменения состава насыщающего расплава. В работе [155] была оценена скорость диффузионного взаимодействия стали в расплавах чистого алюминия и алюминия с добавками кремния. Добавки до 3 % Si приводят к резкому снижению толщины промежуточного слоя и изменению его структуры. Вместо языкообразного профиля интерметаллидный слой приобретает более ровную границу с подложкой и многофазное строение – появляются содержащие фазы кремний. При этом толщина слоя растет с увеличением времени погружения и уменьшается по мере увеличения содержания кремния.

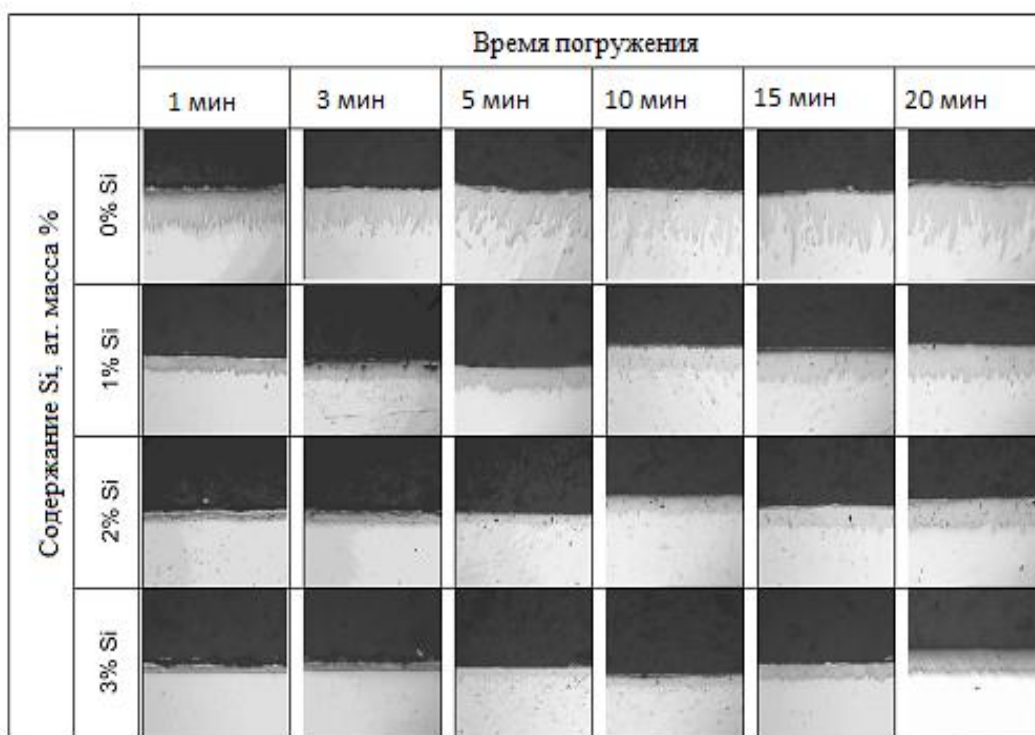


Рис 1.24. Оптические микрофотографии стальных образцов после алитирования погружением в расплав алюминия с разным содержанием кремния при 800 °С [155]

1.4.8 Наплавка

Наплавкой называется технологический процесс нанесения слоя расплавленного металла на оплавленную поверхность детали или изделия. Нанесенный металл после охлаждения прочно связывается с основным металлом, образуя покрытие [156-159]. Виды наплавки в зависимости от формы используемой энергии: газовая наплавка, дуговая наплавка (покрытым электродом, под флюсом, открытой дугой, в среде защитного газа), вибродуговая, электрошлаковая, индукционная, плазменная, лазерная, электронно-лучевая.

Так, например, авторы [157] применили технологию ЭШН для формирования покрытий из никелевого сплава марки Inconel 625 на поверхности стали. В результате были получены покрытия толщиной 10 мм (рис. 1.25), которые характеризовались литой структурой, а глубина зоны проплавления основы в зависимости от режимов процесса составляла от 1 до 3 мм.

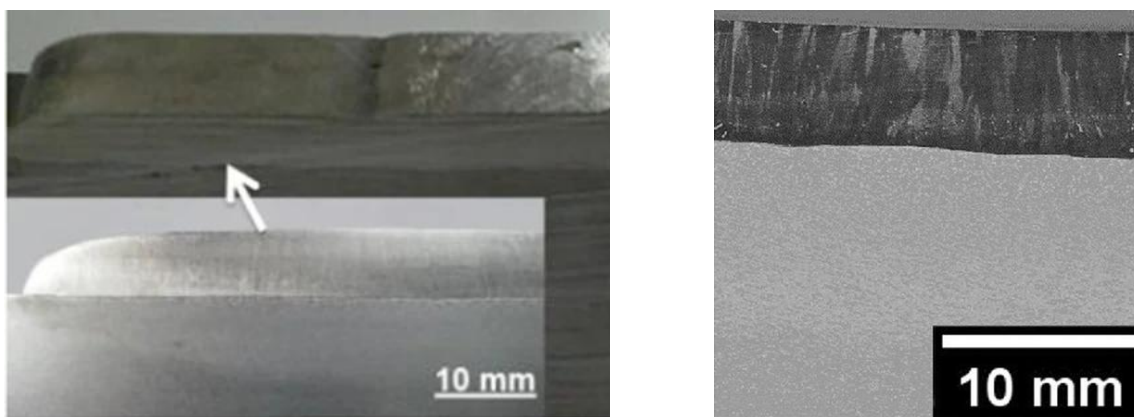


Рис.1.25. Макроструктура ЭШН покрытия из сплава Inconel 625 на поверхности стали [157]

Способы наплавки в зависимости от ведения технологического процесса: ручная, полуавтоматическая, автоматическая. В современных экономических условиях наибольшей применимостью обладают способы наплавки в защитных газах и наплавки неплавящимся электродом. Это обусловлено, прежде всего, доступностью и относительно невысокой ценой оборудования для этих процессов.

1.4.9 Сварка взрывом

Метод сварки взрывом является одним из самых простых и универсальных для получения плоских крупногабаритных композиций из различных металлов

[160-171]. К основным достоинствам данного метода относят возможность получения сварных соединений металлов с различными физико-химическими характеристиками, не свариваемых другими способами, а также широкий диапазон габаритов и толщин свариваемых материалов. Ограничение метода связано с формой изделий, на которые возможно нанести качественное покрытие. Обычно сварку взрывом применяют только для плоских заготовок и труб.

На базе многолетнего опыта производства слоистых композитов на кафедре «Материаловедение и композиционные материалы» ВолгГТУ разработан комплексный технологический процесс получения интерметаллидных покрытий различного состава, включающий три основные операции: сварку взрывом, обработку давлением и заключительную (финишную) термообработку [172-174].

Указанный комплексный процесс может быть применен и для получения на поверхности никелевых (железоникелевых) сплавов интерметаллидных (алюминидных) покрытий. Основная проблема такого подхода обуславливается необходимостью реализации «сквозной» диффузии. Как было показано ранее, для твердофазного диффузионного взаимодействия металлов (Ni и Fe) с алюминием характерен узкий диапазон температур образования интерметаллидных соединений. Т.е. технологически приемлемый температурный интервал нагревов, обеспечивающий получение интерметаллидов при твердофазном взаимодействии, не превышает 100 °С (до точки солидуса алюминия или его сплавов). Узкий температурный диапазон и низкая интенсивность роста интерметаллидов снижают эффективность технологии получения алюминидных покрытий, так как требует довольно продолжительного нагрева (десятки часов), либо проведения дополнительных операций резания или травления для удаления непрореагировавшего слоя алюминия.

1.5 Принципы легирования покрытий на основе алюминидов

При разработке диффузионных покрытий следует учитывать, что одним из основных факторов, определяющих их срок службы, является взаимная диффузия

между покрытием и подложкой в процессе работы, которая приводит к быстрому снижению концентрации легирующих элементов в покрытии [175].

В процессе высокотемпературных нагревов изделий из никелевых (железониелевых) сплавов с алюминидными покрытиями на границе «покрытие-защищаемая подложка» происходит образование вторичной реакционной зоны (ВРЗ) (английский термин «*secondary reaction zone (SRZ)*» впервые введен специалистами General Electric Aircraft Engines в 1996 году [176]), имеющая глубину, значительно превышающую толщину покрытия, и состоящая из хрупких топологически плотноупакованных пластинчатых фаз (ТПУ-фаз) (рис. 1.26), что приводит к снижению прочностных характеристик и жаростойкости покрытия [177].

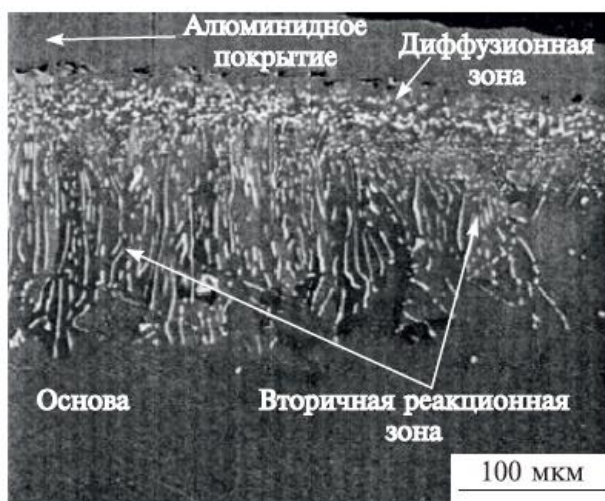


Рис. 1.26. Вторичная реакционная зона с ТПУ-фазами [177]

Для предотвращения формирования ВРЗ в настоящее время в России и за рубежом предложено проводить длительные вакуумные отжиги для выравнивания содержания лигатуры в дендритных осях и междендритных пространствах; создавать диффузионный барьер из силицидов молибдена на границе «защищаемый материал - покрытие» [178]. Решить проблему образования ВРЗ под покрытием также можно путем модификации поверхности перед нанесением алюминидного слоя. Для этого поверхность подложки насыщают рядом элементов (Co, Cr, C и т.д.). Согласно работе [178] насыщение поверхности Cr или Co непосредственно перед алитированием тормозит образование ВРЗ под алюминидным покрытием. Насыщение поверхности

жаропрочного сплава углеродом перед алитированием предотвращает появление ВРЗ под алитированным слоем.

Известно [175], что из существующих систем сплавов, которые могут быть выбраны в качестве композиции для защитного покрытия, удовлетворительной жаростойкостью обладают сплавы, на которых образуются оксиды: Cr_2O_3 , Al_2O_3 и SiO_2 . Покрытия, на которых образуется оксид Al_2O_3 , можно использовать для защиты деталей, работающих при температурах до $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Покрытия, на которых образуется оксид Cr_2O_3 , можно использовать для защиты деталей, работающих при температурах до $800\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$. Это связано с тем, что в высокоскоростном потоке газа, содержащем кислород, при температуре выше $800\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ Cr_2O_3 окисляется до CrO_3 , который испаряется.

Введение хрома способствует подавлению мартенситных превращений в Al-Ni сплавах. Сплавы Ni-Cr-Al, содержащие 15-20 ат. % Cr, хорошо сопротивляются низкотемпературной сульфидной коррозии, а при 25-40 ат. % Cr - высокотемпературной.

В работе [179] в Al-Ni покрытие с дуплексной зонной структурой специально вводится подслоем хрома, который действует как диффузионный барьер как для внутренней диффузии алюминия, так и для внешней диффузии легирующих элементов в подложке (рис. 1.27).

Авторы [180-183] получали комбинированное покрытие путем нанесения на подложку смеси сложного состава методом вакуумной плазменной технологии. В качестве катода использовали слиток сплава СДП-ТВГ состава Ni – осн., Al – 7..9 масс. %, Cr – 14..15 масс. %, Ta – 4..6 масс. %, W – 3..4 масс. %, Hf – 1,5..2,0 масс. %, Si – 0,2..0,4 масс. %, Y – 0,6..0,9 масс. %. Использование в составе покрытия Cr, Ta и W позволило повысить стабильность его толщины, структуры и химического состава, а также жаропрочность.

В работе [184] для шликерного алюминидного покрытия показано, что наличие Cr в покрытии стимулирует образование оксида алюминия, стабилизирует присутствие алюминиды Ni при низких концентрациях Al. Карбид хрома Cr_2C на границе сплав-покрытие является эффективным диффузионным барьером для

тугоплавких элементов сплава. Кремний образует в зоне диффузионного взаимодействия силициды тугоплавких металлов, которые играют роль диффузионного барьера, а также снижает концентрацию анионных вакансий в оксидной пленке алюминия и, соответственно, ее проницаемость для кислорода. Барьеры из карбидов либо карбонитридов эффективны до температуры 1080-1100 °С, выше которой карбиды коагулируют и растворяются. Диффузионные покрытия, предназначенные для эксплуатации при более высоких температурах целесообразно получать по двухступенчатой технологии, вводя во внутреннюю зону покрытия элементы, вольфрам и тантал, которые образуют тугоплавкие карбиды, а также существенно уменьшают диффузионную подвижность никеля. Авторы работы [184] полагают, что склонность элементов к формированию диффузионного барьера возрастает по мере уменьшения их растворимости в богатом никелем моноалюминиде Ni, а именно, в ряду Ti, Cr, Ta, W, Nb и Mo возрастает от Ti к Mo.

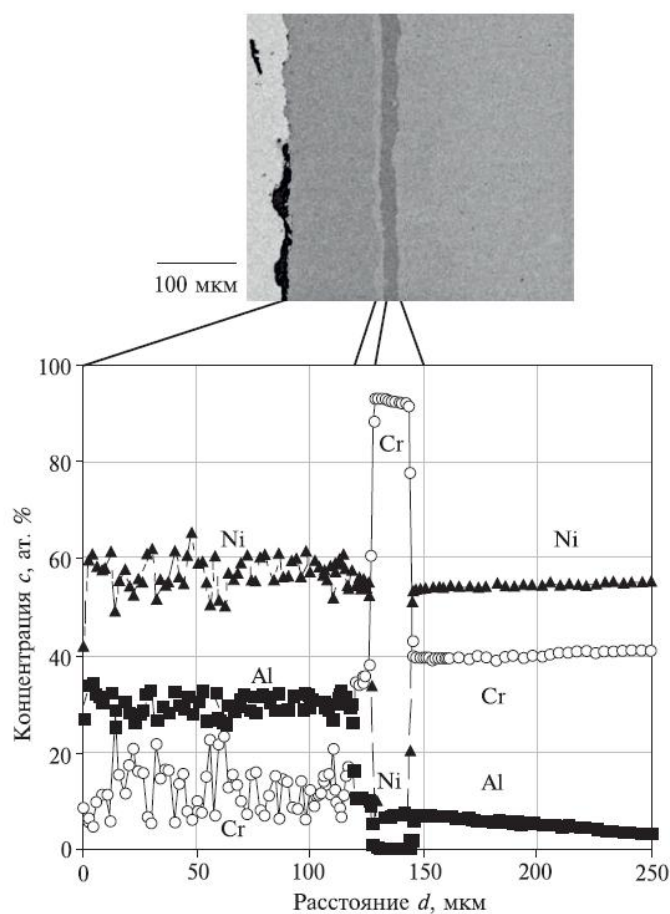


Рис. 1.27. СЭМ - изображение поперечного сечения и характер распределения химических элементов в β -NiAl покрытии [179]

Повышению жаростойкости сплавов способствуют элементы, которые увеличивают сцепление пленки Al_2O_3 с подложкой. Такими элементами являются, прежде всего, иттрий и гафний. Растворимость иттрия в сплавах Ni-Cr-Al составляет около 0,01 масс. %, гафния 1 масс. %. Способствуют улучшению жаростойкости сплавов добавки небольших количеств кремния. Поэтому в качестве покрытия для защиты от высокотемпературного окисления используют сплавы типа Ni-Cr-Al-Y-Si-Hf. Полезно ввести в жаростойкие сплавы для покрытий и тантал. Увеличить жаростойкость покрытия можно путем введения в покрытие платины или родия.

В работе [185] показано, что присутствие кремния в составе Al-Fe покрытия, полученного на поверхности армко-железа, оказывает значительное влияние на его фазовый состав. Термообработка покрытия сопровождается доминирующим ростом интерметаллида Fe_2Al_5 вплоть до полного растворения остаточного алюминия. Тройные Fe-Al-Si фазы присутствуют в покрытии до тех пор, пока в его составе сохраняется силуминовая матрица. Далее фаза Fe_2Al_5 трансформируется в богатые железом алюминиды с растворенным кремнием [186].

Многие исследования по алитированию сплавов на основе железа [187-189] указывают на то, что присутствие хрома в составе подложки не оказывает влияния на последовательность фазовой трансформации покрытия в сравнении нелегированными покрытиями. При этом наличие легирующих компонентов значительно снижает пористость конечного покрытия за счет снижения скорости диффузии алюминия в хромсодержащую подложку. В работе [190] авторами подробно рассмотрены особенности структуры и фазового состава алюминидного покрытия на поверхности стали, содержащей 25 масс. % Cr и 18 масс. % Ni. Основным отличием полученных алюминидных покрытий от покрытий, не содержащих Ni, является отсутствие фазы Fe_3Al , а также формирование пересыщенного никелем подслоя (40 ат. %), который соответствует фазе NiAl. Формирование богатого никелем слоя авторы объясняют восходящей диффузией алюминия и никеля к границе раздела фаз FeAl и α -Fe, где создаются благоприятные условия для трехфазной точки равновесия с фазой NiAl.

По структуре современные жаростойкие покрытия являются двухфазными либо многофазными. Основной фазой является β -NiAl (FeAl) с распределенными в ней включениями карбидов и интерметаллидов. Широко используются покрытия с основной структурой из $\beta + \gamma$ либо $\beta + \gamma'$ -фаз. Включения вторых фаз в покрытии должны быть достаточно дисперсными для того, чтобы они при высокой температуре покрывались сплошной пленкой Al_2O_3 .

Выводы по главе 1 и постановка цели и задач исследования

1. Решение проблемы повышения жаростойкости сплавов на железоникелевой основе может обеспечиваться как методами объемного легирования, так и формированием на их поверхности защитных покрытий. Первый вариант предусматривает введение в сплав добавок Y, Hf, Ce, La, Zr, Re и др., что неизбежно сказывается на стоимости готовых деталей и узлов. Более эффективным и экономичным способом является поверхностное насыщение сплавов алюминием (алитирование), приводящее в результате протекания диффузионных процессов к формированию в поверхностном слое изделия покрытия из алюминидов никеля и/или железа. Указанные диффузионные процессы в зависимости от метода получения покрытия могут реализовываться в твердой фазе или в присутствии жидкой фазы.

2. Причиной широкого применения алюминидов на основе никеля и железа в качестве жаростойких материалов и покрытий является их отличное сопротивление высокотемпературному окислению. На поверхности таких соединений, хотя они и являются хрупкими, легко образуется пленка α - Al_2O_3 , имеющая хорошее сцепление с основой и обеспечивающая защиту материала подложки от окисления. Достоинствами этих материалов являются их относительно низкая плотность, высокая температура плавления, высокие механические свойства при повышенных температурах, химическая стойкость в широком диапазоне температур.

3. Особенностью алюминидных покрытий, нанесенных непосредственно на изделие, является их низкая диффузионная стабильность: при рабочих

температурах покрытия интенсивно взаимодействуют с основой, т.к. химический состав поверхностных слоев существенно отличается от состава основы, обеспечивая тем самым движущую силу диффузии. Это приводит к уменьшению содержания алюминия в поверхностном слое покрытия ниже уровня, необходимого для формирования защитной пленки Al_2O_3 , а также формированию под покрытием вторичной реакционной зоны, состоящей из хрупких ТПУ-фаз, снижающих прочностные характеристики защищаемого сплава. Эффективным способом предотвращения указанных процессов является создание барьерного слоя на границе «защищаемый материал - покрытие» путем поверхностного насыщения сплава Co, Cr, C, Mo и др. перед нанесением алюминидного слоя. Альтернативным решением является легирование алюминидного покрытия такими элементами как Cr, Si, Ti, задерживающими диффузионные процессы и уменьшающими ликвационную неоднородность покрытия, а также улучшающими его жаростойкость, трещиностойкость и прочие свойства.

4. Для алюминидных покрытий в зависимости от их состава критическое содержание Al, необходимое для формирования защитного слоя $\alpha-Al_2O_3$, лежит в широких пределах 5-20 ат. %. Имеющиеся литературные данные, касающиеся этого вопроса, носят разрозненный, а в ряде случаев и противоречивый характер.

5. Основными методами получения алюминидных покрытий являются технологии напыления, СВС, различные варианты осаждения и насыщения. К главным недостаткам этих способов следует отнести высокую энергоемкость, сложность технологического оборудования, ограниченные возможности при формообразовании и переделах готового изделия. Наиболее простым и технологически доступным приемом алитирования является погружение в расплав алюминия. Метод взрывного плакирования является перспективным способом получения покрытий слоистого строения, в том числе с диффузионным барьером: применение в качестве исходных материалов чистых металлов и их сплавов различных классов позволяет варьировать химическим и фазовым составом образующейся при последующей термообработке диффузионной зоны на основе алюминидов и формировать покрытия с заданным комплексом свойств.

На основании проведенного анализа современного состояния в области разработки жаростойких материалов и покрытий, целенаправленного воздействия на их структуру и свойства, а также существующих технологических процессов по их получению была поставлена следующая **цель настоящего диссертационного исследования**, заключающаяся в повышении срока службы деталей и узлов металлургического и машиностроительного назначения из сплавов на основе никеля и железа созданием на их поверхности жаростойких бинарных и многокомпонентных алюминидных покрытий.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Раскрыть основные закономерности структурообразования диффузионных зон в соединениях алюминия со сплавами на основе никеля и железа во взаимосвязи с параметрами высокоскоростного и термического воздействия.

2. Выявить динамику изменения структуры и соотношения различных фаз в алюминидных покрытиях (бинарных и многокомпонентных) на их поверхности и на границе с защищаемой основой при длительных высокотемпературных нагревах.

3. На основе комплексного исследования структуры оксидных слоев на поверхности алюминидных покрытий различного состава развить и уточнить существующие представления о механизме и кинетике их формирования.

4. Выявить связь эксплуатационных свойств и структурно-фазового состояния бинарных и многокомпонентных алюминидных покрытий.

5. Разработать практические рекомендации по применению алюминидных покрытий в качестве защитных для конструкционных и функциональных сплавов на основе никеля и железа.

2.1 Исследуемые материалы

Для проведения исследований были использованы стали 20880, 08X18H10, никель марки НП2, сплавы X20H80, X15H60, X15Ю5, X23Ю5 и ХН32Т (ЭП670), чугуны СЧ20 и ЧХ3, технически чистый алюминий АД1. Химический состав используемых материалов представлен в табл. 2.1- 2.3.

Сталь 20880 – электротехническая нелегированная сталь, применяемая в магнитных цепях электрических аппаратов и приборов. Выбор стали 20880 обусловлен низким содержанием углерода ($<0,035\%$), который замедляет диффузию алюминия.

Сталь 08X18H10 – коррозионностойкая аустенитная легированная сталь. Нашла широкое применение для деталей печной арматуры, теплообменников, муфелей, роторов, патрубков и коллекторов выхлопных систем, электродов искровых зажигательных свечей и др. Рекомендуемая рабочая температура: от -196°C до 800°C с весьма длительным сроком службы, при наличии агрессивных сред до $+350^{\circ}\text{C}$; температура начала интенсивного окалинообразования в воздушной среде - 850°C .

Никель НП2 - нелегированный никель с высокой коррозионной стойкостью для изготовления полуфабрикатов (проволока, прутки, ленты, листы и полосы), применяемых в приборостроении и машиностроении. Сплав НП2 используется в производствах жидкого хлора, хлора, каустической соды и др. Устойчив против сухих газов при комнатной температуре.

Сплавы X20H80 и X15H60 - прецизионные хромоникелевые сплавы (нихромы) обладают высоким электрическим сопротивлением и высокой рабочей температурой, устойчивы при работе в окислительной среде, а также в зависимости от марки устойчивы при работе в вакууме, в атмосфере азота, аммиака, водорода. Неустойчивы в атмосфере, содержащей серу и сернистые соединения. Данные сплавы более жаропрочны, чем железохромоалюминиевые сплавы. Применяются для непрецизионных резисторов, нагревательных элементов электротермического

оборудования повышенной надежности и в изделиях электронной техники. Рабочая температура для марки Х20Н80 950-1200 °С, для нихрома марки Х15Н60 - 900-1100 °С.

Сплавы Х15Ю5 и Х23Ю5 – прецизионные железохромоалюминиевые сплавы с высоким электрическим сопротивлением. Обладают высокой жаростойкостью в окислительной атмосфере, содержащей серу и сернистые соединения. Применяются для изготовления резистивных элементов, нагревательных устройств, ответственных деталей внутри вакуумных приборов, соединителей в изделиях электронной техники. Склонны к провисанию при повышенных температурах, не выдерживают резких динамических нагрузок. Рекомендуемая рабочая температура 950-1380 °С.

Сплав ХН32Т(ЭП670) - жаропрочный сплав на железоникелевой основе. Применяется в нефтеперерабатывающей и газоперерабатывающей промышленности, нефтехимическом машиностроении для изготовления газоотводящих труб, листовых деталей высокотемпературных установок с длительным сроком службы при температурах 700-850 °С. Температура начала интенсивного окисления в воздушной среде 1000 °С.

СЧ20 - серый чугун с пластинчатым графитом, содержащий не менее 92,8% железа и регламентированное количество углерода, кремния, марганца и других элементов. Широко применяется в промышленности для изготовления ответственных, но не испытывающих высоких динамических и ударных нагрузок деталей.

ЧХ3 - чугун хромистый низколегированный. Используется для деталей с повышенной коррозионной стойкостью в газовой, воздушной, щелочной средах в условиях трения и износа. Обладает жаростойкостью в воздушной среде до 700 °С.

Алюминий АД1 – технический алюминиевый сплав с повышенной пластичностью и сопротивляемостью коррозии. Из-за низких прочностных характеристик редко применяется для конкретных изделий. Преимущественно используется в качестве плакирующего материала или для изготовления различных видов металлопроката.

Таблица 2.1. Химический состав сплавов на основе никеля, масс. % [191]

	НП2	X20H80	X15H60
Ni	> 99,5	72,65 – 79,1	55-61
Fe	<0,1	<1,5	17,3-29,2
C	<0,1	<0,1	<0,15
Cr	-	20-23	15-18
Al	-	<0,2	<0,2
Si	<0,15	0,9-1,5	0,8-1,5
Mn	<0,05	<0,7	<1,5
Cu	<0,1	-	-
S	<0,005	<0,02	<0,02
P	<0,002	<0,03	<0,03
Ti	-	<0,3	<0,3
As	<0,002	-	-
Pb	<0,002	-	-
Mg	<0,1	-	-
Zn	<0,007	-	-
Sb	<0,002	-	-
Bi	<0,002	-	-
Sn	<0,002	-	-
Cd	<0,002	-	-

Таблица 2.2. Химический состав сплавов на основе железа, масс. % [191]

	Сталь 20880	08X18H10	X15Ю5	X23Ю5	XH32Г	СЧ20	ЧХ3
Fe	~99	Ост.	~77	~70	41,4-50,75	Ост.	Ост.
C	<0,035	<0,08	<0,08	<0,05	<0,05	3,3-3,5	3,0-3,8
Cr	-	17 - 19	13,5-15,5	21,5 - 23,5	19-22	-	2,01 - 3,0
Ni	-	9 - 11	<0,6	<0,6	30-34	-	-
Al	-	-	4,5 - 5,5	4,6 - 5,3	<0,5	-	-
Si	<0,3	<0,8	<0,7	<0,6	<0,7	1,4 - 2,4	2,8 - 3,8
Mn	<0,3	<2	<0,7	<0,3	<0,7	0,7 - 1,0	<1,0
Cu	<0,3	<0,3	-	-	-	-	-
S	<0,03	<0,02	<0,015	<0,015	<0,02	<0,15	<0,12
P	<0,02	<0,035	<0,03	<0,02	<0,03	<0,2	<0,3
Ti	-	<0,5	0,2 - 0,6	0,15 - 0,4	0,25 - 0,6	-	-
Ce	-	-	<0,1	<0,1	-	-	-
Ca	-	-	<0,1	<0,1	-	-	-

Таблица 2.3. Химический состав алюминия АД1, масс. % [191]

Al	99,3
Si	<0,03
Mn	<0,025
Cu	<0,05
Mg	<0,05
Ti	<0,15
Zn	<0,1
Fe	<0,3
Zr	-

Выбор указанных материалов, с одной стороны, обусловлен довольно широким интервалом содержания в них никеля (железа) при различном содержании хрома, что позволило, изменяя систему и степень легирования алюминидных покрытий, оценить вклад каждого основного легирующего элемента в формирование их структуры и свойств (здесь и далее под легированием понимается введение элемента в состав покрытия из сплава-подложки). А с другой - продиктован доступностью сплавов такого типа, выпускаемых в настоящее время промышленностью.

2.2 Оборудование, методы получения и исследования материалов

2.2.1 Технология сварки взрывом

Сварка взрывом – процесс получения соединений металлов под действием энергии, выделяющейся при взрыве заряда взрывчатого вещества (ВВ), относится к разновидностям сварки давлением. Отличительными особенностями сварки взрывом являются: практически неограниченные размеры получаемых изделий; изготовление биметаллических соединений из разнообразных металлов и сплавов, в том числе тех, сварка которых другими способами невозможна; высокая экономическая эффективность метода, обусловленная отсутствием потребности в дорогостоящем оборудовании.

Поскольку одним из условий, обеспечивающих прочное соединение разнородных металлов при сварке взрывом, является состояние свариваемых поверхностей, то особое внимание уделяли их тщательной очистке от окалины и загрязнений. Во избежание упрочнения материалов, зачистку проводили вручную

с помощью металлических щеток, абразивных брусков и наждачной бумаги. Непосредственно перед сваркой свариваемые поверхности обезжиривали ацетоном и обезвоживали спиртом.

Для определения технологических параметров сварки взрывом использовали программу «Welding» [192]. Параметры сварки взрывом биметаллических пластин представлены в табл. 2.4.

Таблица 2.4. Параметры сварки взрывом

Материал	Толщина слоя, мм	Тип ВВ	Высота заряда, мм	Зазор, мм	Скорость детонации, D , м/с	Скорость соударения, V_c , м/с	Энергия W_2 , МДж/м ²
АД1 + НП2 (угловая схема)							
АД1	5	Аммонит 6ЖВ + кварцевый песок (50/50)	45	0,5–15 $\alpha=3,5^\circ$	2100	350-810	0,85-2,30
НП2	2,5						
АД1 + X20H80							
АД1	2	Аммонит 6ЖВ	10	1	2300	420	0,28
X20H80	2						
АД1	2	Аммонит 6ЖВ	10	4	2300	500	0,40
X20H80	2						
АД1	0,6	Аммонит 6ЖВ	10	0,3	2300	550	0,18
X20H80	3,5						
АД1 + X15H60							
АД1	2	Аммонит 6ЖВ	10	4	2300	500	0,40
X15H60	2						
АД1 + Сталь 20880							
АД1	2,5	Аммонит 6ЖВ	10	3	2300	430	0,32
Ст20880	1,6						
АД1 + Сталь 20880 (угловая схема)							
АД1	5	Аммонит 6ЖВ	20	1,3–12 $\alpha=3,3$ 5	2240	390 – 600	0,72 - 1,06
Ст20880	1,6						
АД1 + X15Ю5							
АД1	2,5	Аммонит 6ЖВ + кварцевый песок (80/20)	15	1	2250	470	0,37
X15Ю5	1,6						
АД1 + X23Ю5							
АД1	2,5	Аммонит 6ЖВ + кварцевый песок (80/20)	15	1	2250	470	0,43
X23Ю5	2,5						
АД1 + 08X18H10							
АД1	5	Аммонит 6ЖВ	10	3	2300	430	0,84
08X18H10	10						
АД1 + ХН32Т							
АД1	2	Аммонит 6ЖВ	10	1	2300	420	0,34
ХН32Т	6						

Для проведения сварки взрывом на земляной фундамент устанавливалась древесностружечная плита с размерами в плане, соответствующими размерам неподвижной пластины, которая устанавливалась поверх плиты. На поверхность неподвижной пластины по всему ее периметру на расстоянии 5 мм от края заготовки устанавливались фиксаторы зазора в количестве, исключающем провисание пластин. На фиксаторы зазора устанавливалась метаемая пластина свариваемой поверхностью вниз. На метаемую заготовку укладывалась буферная прокладка из резины. Сверху устанавливался короб для заряда взрывчатого вещества (ВВ). Засыпка ВВ производилась от центра к периферии до полного наполнения короба. В место инициирования основного заряда ВВ устанавливался электродетонатор, концы проводов которого подключались к магистральным проводам взрывного устройства. После выполнения требований по технике безопасности взрывных работ производили подрыв заряда взрывчатого вещества.

Специфической особенностью соединений, полученных сваркой взрывом, является выделение в локальных объемах материала, непосредственно примыкающих к границе раздела, большого количества тепловой энергии, а также протекание интенсивных пластических деформаций. Оба эти процесса приводят к появлению в околошовной зоне различных видов микронеоднородности. Появление интерметаллидов и участков локального оплавления рассматривается, прежде всего, как химическая микронеоднородность. При этом степень оплавления в свариваемых взрывом соединениях определяется уровнем пластической деформации поверхностных слоев металлов, а, следовательно, и долей кинетической энергии, затрачиваемой на его реализацию W_2 [193].

Необходимо учитывать, что оплавы могут изменять кинетику последующих диффузионных процессов на границах сваренных взрывом КМ, так как являются центрами формирования интерметаллидов при последующих термических воздействиях. В работе проводили как определение объема и составов образующихся локальных участков оплавленного металла при различных параметрах высокоэнергетического воздействия, так и исследовали влияние оплавов на кинетику и механизмы процессов реактивной диффузии.

2.2.2 Алитирование погружением в расплав

Для проведения алитирования из листового проката вырезали образцы размером 10×20 мм и просверливали в них отверстие для подвешивания на проволоке. Образцы предварительно были отшлифованы на наждачной бумаге зернистостью 320, обезжирены и дополнительно очищены в ультразвуковой ванне ПСБ-1328-05 Экотон. Для качественного протекания процесса алитирования применялся флюс на основе полиэфирной смолы. В керамических тиглях расплав алюминия АД1 нагревали в печи SNOL 8,2/1100 до температуры 700 - 780 °С, затем погружали в него образцы с выдержкой от 1 до 15 мин.

Температуру ванны с расплавом изменяли в диапазоне от 700 до 780 °С. Выбранный температурный диапазон был ограничен температурой плавления Al и температурой резкого повышения скорости окисления алюминиевого расплава (рис. 2.1) [194]. При этом при температуре ниже 700 °С значительно повышается вероятность расслаивания покрытия. Скорость погружения образца в расплав и последующего извлечения не оказывает влияния на толщину формируемого алюминиевого покрытия. Однако, слишком медленное 2-5 мм/с погружение образцов в расплав приводит к формированию оксидной пленки на поверхности непогруженной части образца, которая затрудняет смачиваемость образца и приводит к дефектности покрытия. Поэтому было решено проводить алитирование образцов со скоростью погружения 10 мм/с.

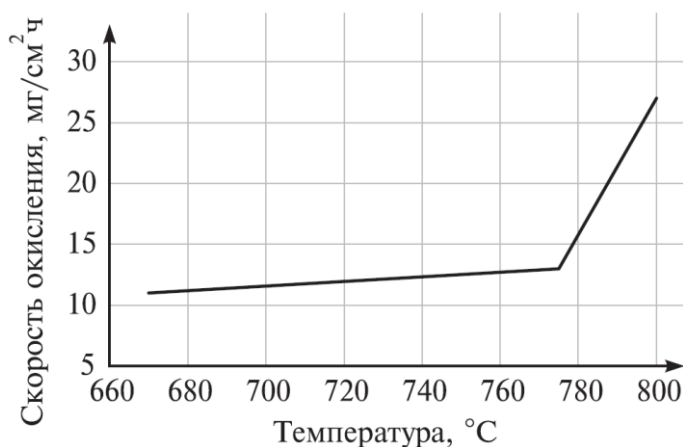


Рис. 2.1. Температурная зависимость скорости окисления алюминия [194]

Алитирование погружением в расплав под воздействием ультразвука проводилось с применением специально разработанных установок, позволяющих

передавать акустические колебания различной частоты не только на изделие из сплава на основе никеля или железа, но и непосредственно на расплав алюминия.

В первом случае схема установки включала генератор ультразвука УЗГИ-2, к которому был подключен пьезоэлектрический преобразователь в составе составного ступенчато-конического концентратора ультразвуковых колебаний с присоединенным к нему металлическим волноводом из нержавеющей стали. Входная мощность генератора, замеренная в процессе его работы, составила ~ 18 Вт. Частота колебаний, подаваемая генератором на пьезоэлектрический преобразователь и замеренная с помощью частотомера ЧЗ-34А, составила 20 кГц, а амплитуда – 5-7 мкм. Концентратор ультразвуковых колебаний с волноводом с жестко закрепленным на нем алитруемым образцом устанавливался на лабораторном штативе непосредственно возле печи. Подвергаемый ультразвуковому воздействию образец погружали в тигель с расплавом алюминия в печи SNOL 8,2/1100.

Во втором случае для генерации ультразвуковых колебаний использовали генератор УЗГ-5028-05 с комплектом электромеханических преобразователей, что позволило воздействовать ультразвуком частотой 28 кГц и мощностью 50 Вт непосредственно на тигель с расплавом алюминия (рис. 2.2).



Рис. 2.2. Стенд для алитрования образцов с передачей колебаний непосредственно на расплав алюминия

2.2.3 Проведение термической обработки

Для исследования кинетики роста, структуры и элементно-фазового состава зон диффузионного взаимодействия, формирующихся в условиях твердофазных реакций на межслойных границах исследуемых сваренных взрывом КМ, осуществляли термообработку (ТО) образцов при 580-630 °С. Выбор температурного диапазона ТО, обеспечивающей твердофазное взаимодействие, был обусловлен тем, что ниже температуры 550 °С диффузионные процессы в исследуемых системах протекают очень медленно, а ее повышение до 640 °С может приводить к образованию эвтектики, что не позволяет рассматривать механизм взаимодействия как твердофазный. Стабилизирующую пост-термообработку (пост-ТО) образцов после жидкостного алитирования осуществляли при 700-850 °С в присутствии жидкой фазы. Температура и время пост-ТО должны были с одной стороны обеспечить трансформацию алюминиевой металлической матрицы в интерметаллиды, а с другой стороны - быть минимальными с точки зрения высокотемпературного воздействия на защищаемую подложку. В обоих случаях образцы помещали в печь SNOL 8,2/1100 на керамической подложке и в последствии охлаждали на воздухе.

Для исследования механизмов и кинетики структурно-фазовых превращений в алюминидных покрытиях полученные на первом этапе ТО образцы нагревали при температуре 900-1300 °С в течение 2-1000 ч с охлаждением на воздухе. Использовали печи LOIP LF-7/13-G1 мощностью 3,3 кВт и СНОЛ 12/16 мощностью 8,0 кВт. Выбор температуры нагревов был обусловлен необходимостью имитации температур, близких к эксплуатационным. Образцы для испытаний на жаростойкость по методу изменения массы помещали в печь в отдельных керамических тиглях.

2.2.4 Приготовление шлифов

Приготовление шлифов предусматривало:

- обработку на SiC шлифовальной бумаге с постепенным уменьшением её зернистости от № P180 до № P2500;

- обработку на алмазных пастах АП28Н, АП14Н, АП5Н;
- полировку на сукне с водным охлаждением для удаления тонких рисок и загрязнений.

В случае необходимости для выявления всех элементов структуры металлов, диффузионной зоны и покрытий применяли химическое и электролитическое травление. Образцы из стали 20880 подвергали химическому травлению в 4 % спиртовом растворе HNO_3 . Выявление структуры никеля НП2 проводили с помощью химического травления в концентрированной азотной кислоте погружением на 5-10 с. Электролитическое травление проводили для образцов сплавов X20H80, X15H60, X15Ю5, X23Ю5, ХН32Т и 08Х18Н10 в растворе щавелевой кислоты.

2.2.5 Металлографические исследования

Металлографические исследования композиционных образцов проводили на модульном моторизованном оптическом микроскопе Olympus BX-61 с фиксацией микроструктур с помощью цифровой камеры DP12 при увеличениях $\times 50$ - $\times 500$, а также с применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Versa 3D. Обработку оптических цифровых фотографий и измерение различных параметров структуры осуществляли с использованием программного комплекса AnalySIS® фирмы Soft Imaging System GmbH.

Для исследования ранних этапов диффузионного взаимодействия и определения направления преимущественного массопереноса на границе сваренных взрывом композиций были проведены нагревы образцов непосредственно в колонне электронного микроскопа Versa 3D с помощью нагревательного устройства Heating Stage 1400 (FEI Company) при температурах наиболее интенсивной диффузии в среде Ar (in situ). In situ исследования процесса формирования структуры и морфологии оксидных пленок на поверхности алюминидных покрытий проводили при температурах до 1100 °С с использованием стандартного детектора Эверхарта-Торнли (ETD). Нагрев осуществлялся в среде водяного пара при давлении 500 Па для имитации условий окисления.

Для получения контрастных изображений структуры на электронном микроскопе исследования проводили также в отражённых электронах в режиме Z-контраста (CBS-детектор), в котором яркость изображения увеличивается с увеличением среднего атомного номера.

Наличие ионной колонны в электронном микроскопе Versa 3D позволило получать поперечные срезы в исследуемых объектах. Для этого с помощью газоинжекционной системы микроскопа на поверхность наносили слой платины, необходимый для защиты ее поверхности от воздействия ионного пучка. Далее проводили травление сфокусированным пучком ионов сверху и снизу платинового слоя, получая, таким образом, поперечные срезы на соответствующих образцах.

2.2.6 Рентгеновский энергодисперсионный анализ химического состава

Рентгеновский энергодисперсионный микроанализ (ЭДС анализ в режиме сканирования по точкам, линии или картирование) проводили на электронном микроскопе Versa 3D с использованием энергодисперсионного спектрометра EDAX Trident XM 4, позволяющего определять одновременно все элементы от бериллия до америция и получать информацию об элементном составе с пространственным разрешением в 1 мкм.

2.2.7 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ESO в геометрии Брегга - Брентано в излучении медного анода ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) с использованием никелевого K_{β} – фильтра. Напряжение на трубке - 40 кВ, ток трубки - 25мА. Время экспозиции и шаг сканирования подбирали в каждом случае экспериментально. Фокусировка на исследуемом участке и вывод поверхности образца в центр фокусирующей окружности осуществлялись с помощью системы лазерного наведения. Образцы исследовали на отражение, интенсивность дифракционной картины регистрировали с помощью позиционно-чувствительного детектора SSD160 линейного типа с числом каналов 160. Фазы идентифицировали с использованием порошковой базы ICDD PDF-2 (2016).

Расшифровку дифрактограмм осуществляли с помощью программного обеспечения Diffrac.EVA (version 4.2.1).

В некоторых случаях съемку вели послойно в нескольких сечениях, расположенных на различной глубине покрытия или зон диффузионного взаимодействия. Для этого применяли шлифовку металлографических образцов на абразивной бумаге, контроль глубины шлифовки осуществляли на инструментальном микроскопе ММИ-2. С целью исключения интенсивных рефлексов алюминия на дифрактограммах и получения более детальной картины фазового состава при необходимости осуществляли травление образцов в растворе едкого натра.

Дифракционные исследования также осуществляли в параллельно-лучевой геометрии (преимущественно в случае образцов с выраженным рельефом поверхности и при необходимости коллимации рентгеновского излучения). Для ее реализации на первичном пучке при использовании линейного фокуса рентгеновской трубки устанавливалось зеркало Гёбеля – многослойная гетероструктура на параболически изогнутой подложке, превращающая расходящийся пучок в параллельный квазимонохроматический с углом расходимости $0,03^\circ$. Для усечения «пятна» рентгеновского излучения использовались коллиматоры диаметром 0,5 - 1,0 мм.

Для анализа тонких поверхностных оксидных пленок рентгеноструктурный анализ проводили по методу скользящего пучка с фиксированным углом скольжения от $0,5^\circ$ до 2° . Метод основан на уменьшении глубины зондирования приповерхностного слоя образца при уменьшении угла скольжения рентгеновского луча. При этом информативный объем образца остается большим, что позволяет послойно исследовать тонкие пленки. Принципиальная схема реализации метода приведена на рис. 2.3.

Таким образом, задача эксперимента сводится к определению такого угла скольжения, при котором дифракционные рефлексы фаз, составляющих покрытие, исчезают, а рефлексы от оксидов все еще присутствуют. Обработку полученных

данных по критическим углам скольжения и расчет толщины пленки выполняли в приложении AbsorbDX (Bruker AXS).

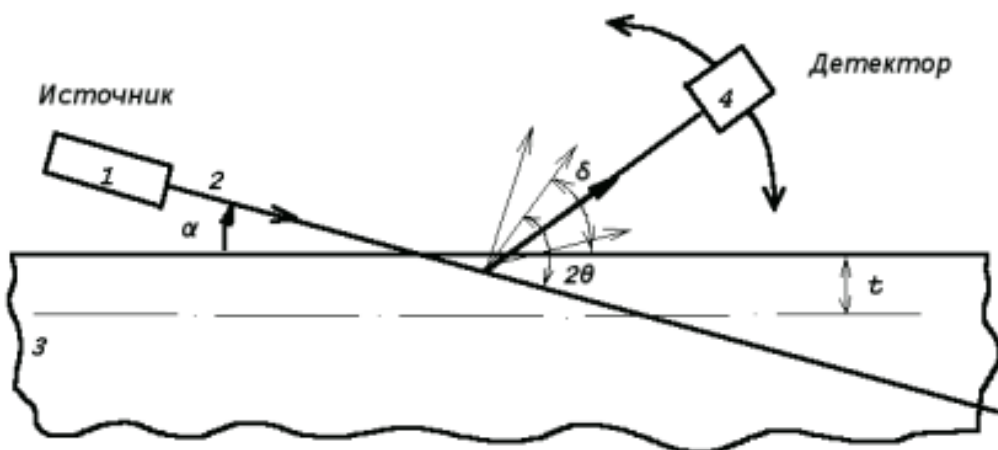


Рис. 2.3. Принципиальная схема дифракционного эксперимента при скользящих углах наклона первичного рентгеновского пучка:

1 – источник рентгеновского излучения; 2 – первичный пучок; 3 – исследуемый образец; 4 – детектор

Исследования процессов окисления также проводили в режиме *in situ* с использованием монтируемой на дифрактометр высокотемпературной камеры МТС-HIGHTEMP с резистивным PtRh ленточным нагревателем (рис. 2.4). Контроль температуры образца осуществлялся с помощью контроллера и PtRh термопары, приваренной к нижней части нагревателя. Для наиболее равномерного распределения температуры по толщине образцов их предварительно утоняли со стороны подложки путем шлифования. Испытания проводили в воздушной атмосфере камеры при температурах 1100-1300 °С.



а



б

Рис. 2.4. Место установки камеры МТС-HIGHTEMP на гониометр дифрактометра Bruker D8 ADVANCE ECO (*а*) и ее внутреннее исполнение (*б*)

2.2.8 Измерение микротвердости

В настоящей работе замеры микротвердости осуществляли на микротвердомере ПМТ-3М. Измерения проводили методом восстановленного отпечатка (ГОСТ 9450-76), который заключается в нанесении на испытуемую поверхность изделия (образца) отпечатка под действием статической нагрузки, приложенной к алмазному наконечнику в течение определенного времени.

Отпечатки наносили четырехгранной алмазной пирамидой Виккерса с углом при вершине 136° под нагрузками 0,5-1 Н. Шаг измерений устанавливали в пределах от 50 до 200 мкм в зависимости от твердости материала, величины прилагаемой нагрузки и расстояния от границы соединения. Настройку прибора на касание исследуемого образца осуществляли при нагрузке $F = 0,1$ Н.

При измерении микротвердости поликристаллических материалов наблюдается разброс получаемых значений, который может быть обусловлен случайными причинами, погрешностью измерительного оборудования, анизотропией свойств отдельных зерен и материала в целом. Для снижения влияния внешних и внутренних факторов на каждом исследуемом участке проводились многократные (3÷5 раз) измерения микротвердости с последующим усреднением полученных значений. Число микротвердости определяли после измерения параметров отпечатков по формуле:

$$H = \frac{F}{S} = \frac{0,102 \times 2F \sin(d/2)}{d^2} = 0,189 \frac{F}{d^2}, \quad (2.1)$$

где F – нормальная нагрузка, приложенная к наконечнику, Н; d – среднее арифметическое длин обеих диагоналей квадратного отпечатка, мм.

2.2.9 Оценка адгезионных свойств покрытий методом царапания

Изучение процессов адгезионного/когезионного разрушения покрытий, а также определение их твердости царапанием (ГОСТ 21318–75) производили на базе микротвердомера ПМТ-3М. В качестве индентора использовали четырехгранную алмазную пирамиду Виккерса с углом при вершине 136° . Горизонтальная движущая сила прикладывалась через микровинт к вращающейся платформе микротвердомера. Нанесение царапин длиной 500 мкм проводили в

плоскости металлографического шлифа из подложки через покрытие с выходом за его пределы. Скорость равномерного перемещения столика составляла 20 мкм/с. Вертикальная нагрузка на индентор варьировалась в пределах 0,1-5 Н. Определение геометрических параметров царапины (рис. 2.5) проводилось с помощью оптической микроскопии (Olympus BX61).

В качестве параметра, характеризующего когезионное разрушение покрытия, использовали критическое расстояние (L_K) – расстояние от начала конического уширения царапины, формирующегося при выходе индентора из покрытия, до поверхности покрытия (рис. 2.5).

Значение твердости (МПа) при царапании, характеризующее истинное сопротивление разрушению, определяли по формуле:

$$H=(0,3782 \times F)/b^2, \quad (2.2)$$

где F – сила вдавливания, Н; b – ширина царапины, мм.

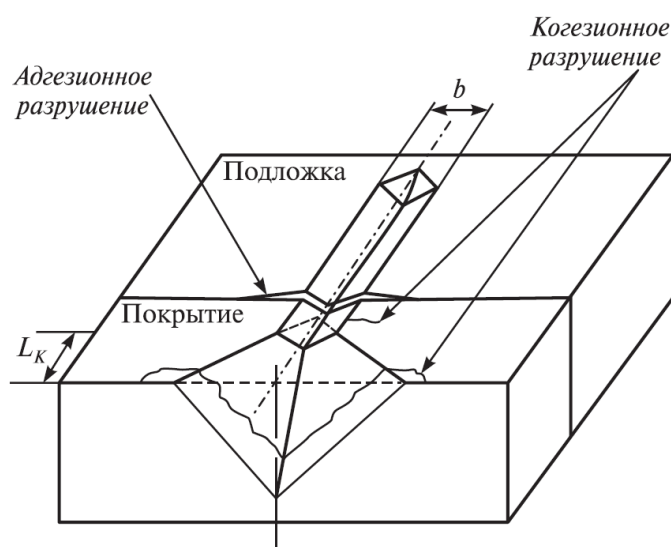


Рис. 2.5. Схематическое изображение определения ширины царапины и критического расстояния

Адгезионную прочность покрытий дополнительно оценивали скретч-тестированием на трибометре UST-2 (Rtec-Instruments, США) с интегрированным оптическим 3D профилометром и конфокальным микроскопом при параметрах, указанных в табл. 2.5. Образцы с покрытиями предварительно помещали в отверждаемый эпоксидный компаунд и готовили микрошлифы. В ходе

эксперимента фиксировали глубину проседания индентора и значения критических нагрузок (L_c), при которых покрытие показывало признаки разрушения (рис. 2.6).

Таблица 2.5. Параметры скретч-тестирования

Параметр	Значение
Длина царапины	1,5 мм
Тип приложения нагрузки	Постоянная
Нормальная нагрузка	10 Н
Скорость нагружения	200 Н/мин
Скорость царапания	0,1 мм/сек
Тип индентора	алмазный наконечник Роквелла (радиус закругления 200 мкм)
Температура, влажность	20 °С, 40%

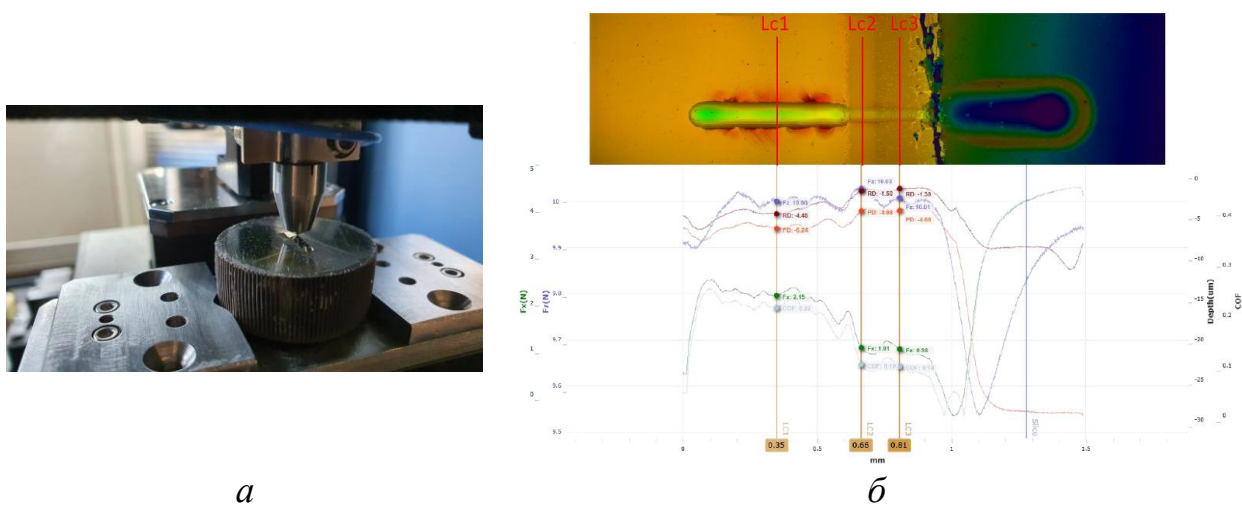


Рис. 2.6. Схема установки образца и фиксируемые параметры при скретч-тестировании на трибометре UST-2

2.2.10 Исследование жаростойкости

Жаростойкость покрытий оценивали по привесу массы в соответствии с ГОСТ 6130-71 «Металлы. Методы определения жаростойкости». Испытания проводили на образцах размером 10×20×2 мм. Образцы помещали в печь в отдельных керамических тиглях. Взвешивание образцов проводили в тиглях перед испытаниями и в процессе испытаний, извлекая их из печи через определенные промежутки времени. Для сравнения испытывали образцы сплавов без покрытий. При необходимости на боковые поверхности образцов КМ, не защищенные покрытием, наносили эмалевое покрытие, которое возобновляли после каждой проверки образцов. Оценку жаростойкости в соответствии с ГОСТ 6130-71 осуществляли в циклическом режиме по потере массы – путем взвешивания

образцов через каждые 50 ч испытаний и определения удельного изменения их массы без учета массы осыпавшейся с их поверхности окалины. Длительность одного цикла составляла 10 ч (выдержка при заданной температуре в течение 9 ч 30 мин и охлаждение на воздухе до комнатной температуры в течение 30 мин). Количество циклов для температуры 1100 °С – 50.

На основании данных об изменении массы рассчитывали толщину слоя покрытия, подвергшегося коррозии (глубину проникновения коррозии):

$$h = \frac{\Delta m}{S \cdot \rho}, \quad (2.3)$$

где Δm – изменение массы образца, кг, S – площадь поверхности образца, м², ρ – плотность материала, кг/м³.

Взвешивание образцов проводили на весах «Shinko VIBRA HT-220CE» с точностью 0,0001 г.

Для оценки времени сохранения жаростойких свойств покрытий проводили испытания в соответствии с ГОСТ 9.312–89 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия защитные. Методы определения жаростойкости».

Для испытаний использовали печи LOIP LF-7/13-G1 и СНОЛ 12/16.

2.2.11 Исследование теплофизических свойств

Регистрация изменения температуропроводности осуществлялась на приборе NETZSCH LFA 427. Измерения проводили на образцах цилиндрической формы диаметром 12,7 мм и высотой 2-4 мм. Температурная зависимость измеренной температуропроводности в совокупности с данными по удельной теплоемкости (DSC 404 F1 *Pegasus*[®]) и плотности (DIL 402 C) использовалась для расчета теплопроводности. Подбор оптимальных условий измерения различных образцов происходил за счет регулировки мощности лазера, длительности импульса, состава газовой среды и давления в камере при работе в вакууме.

При проведении измерений методом лазерной вспышки нижняя поверхность образца нагревается коротким лазерным импульсом (рис. 2.7). В результате происходит изменение температуры на верхней поверхности образца, которое регистрируется с помощью инфракрасного детектора.

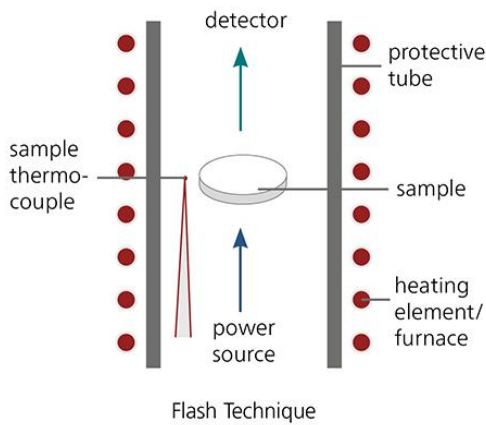


Рис. 2.7. Схема метода лазерной вспышки

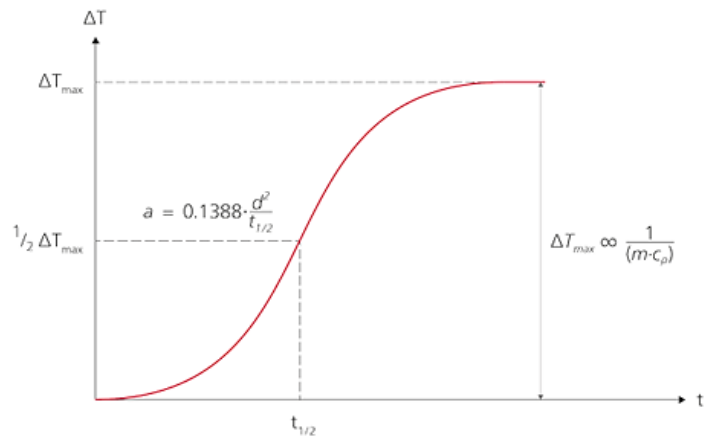


Рис. 2.8. Кривая зависимости температуропроводности от времени

Типичный вид регистрируемого сигнала представлен на рис. 2.8 (красная кривая). Чем выше температуропроводность образца, тем больше увеличение сигнала. Используя значение половины времени $t_{1/2}$ ($t_{1/2}$ - значение времени, взятое от половины ΔT_{\max}) и толщины образца (d) можно рассчитать температуропроводность (a), а потом коэффициент теплопроводности (λ) по формуле:

$$\lambda = a \times C_p \times \rho, \quad (2.4)$$

где a - температуропроводность, ρ - плотность, C_p - удельная теплоемкость.

Кроме того, методом лазерной вспышки может быть определена удельная теплоемкость (C_p) твердых веществ с использованием сигнала образца $\Delta T(t)$ и сигнала эталона.

Коэффициент теплопроводности покрытий, полученных жидкостным алитированием, оценивали по формуле:

$$\lambda_{\text{покр}} = \frac{\delta_{\text{покр}}}{\frac{\delta_{\text{KM}}}{\lambda_{\text{KM}}} \frac{\delta_{\text{осн}}}{\lambda_{\text{осн}}}} \quad (2.5)$$

где $\delta_{\text{покр}}$ - толщина покрытия; δ_{KM} - толщина всего образца; $\delta_{\text{осн}}$ - толщина алитированного сплава; λ_{KM} , $\lambda_{\text{осн}}$ - экспериментальные значения коэффициентов теплопроводности алитированных образцов и чистых сплавов соответственно.

2.2.12 Исследование удельного электросопротивления

Удельное электрическое сопротивление композитов оценивали путем измерения на приборе Миллиомметр Еб-18/1 сопротивления образца на фиксированном расстоянии (l) с последующим расчетом по формуле:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l}, \quad (2.6)$$

где R – сопротивление проводника, Ом, l – длина проводника, м, S – площадь сечения, м².

2.2.13 Исследование эрозионной стойкости покрытий

Оценку эрозионной стойкости интерметаллидных покрытий в условиях газоабразивного изнашивания при нормальной и повышенных до 600 °С температурах осуществляли на испытательной установке (рис. 2.9), разработанной в Волгоградском государственном техническом университете (пат. РФ № 2688879).



а



б

1 – герметичная испытательная камера; 2 – система подачи абразивного материала; 3 – блок управления плазмотроном; 4 – система подачи плазмообразующих газов; 5 – система воздухоочистки; 6 – станина; 7 – образец; 8 – водоохлаждаемые токоподводы; 9 – устройство позиционирования образца; 10 – абразивоструйное сопло; 11 – устройство позиционирования сопла; 12 – плазмотрон. Компрессор, источники постоянного тока для нагрева образца и питания плазмотрона не показаны.

Рис. 2.9. Общий вид установки (а) и испытательной камеры (б)

Методика экспресс-испытаний, реализованная на установке, позволяет в широких пределах варьировать температурными условиями испытаний, компонентным и гранулометрическим составом абразивных частиц, величиной их кинетической энергии и углом их соударения с поверхностью испытуемого образца. Во время испытаний моделируются условия работы деталей турбин газоперекачивающих агрегатов, лопаток эксгаустеров котлов и агломерационных машин, деталей засыпных устройств доменных печей и другого оборудования энергетического и металлургического производств.

Совместный нагрев образца проходящим током, а газоабразивного потока плазменной струей позволяет обеспечить практически равные температурные условия изнашивания поверхностных микрообъемов образца с покрытием по всей площади его контакта с газоабразивным потоком (рис. 2.10).

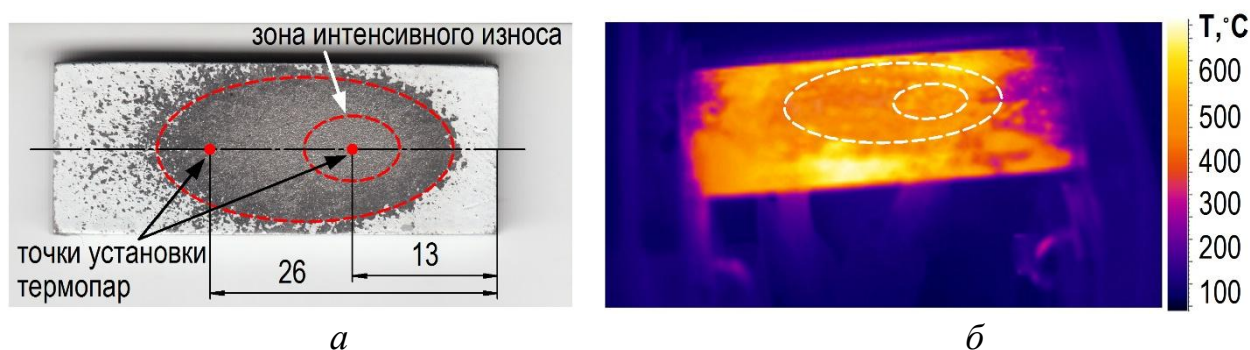


Рис. 2.10. Пятно износа (а) и топология теплового поля (б) на поверхности испытуемого образца при угле атаки газоабразивной струи 30°.

Параметры режима испытаний образцов на газоабразивное изнашивание приведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6. Параметры режима испытаний.

Параметр	Значение
Давление воздуха в системе, МПа	0,15
Время испытаний, с	60
Угол атаки образца газоабразивным потоком, град	30
Средний размер абразива (кварцевый песок), мкм	260
Температура, °С	20; 600

Контроль температуры образца в процессе испытания обеспечивали с использованием термопары ВР5/20, подключенной к аналого-цифровому

преобразователю ЛА-20 USB. Спай термопары устанавливали в глухое отверстие в образце на глубине 0,8 мм от его изнашиваемой поверхности.

В качестве критерия износостойкости использовали величину удельного износа f (мм³/кг), определяемую по формуле:

$$f = \frac{\Delta m}{m_a \rho}, \quad (2.7)$$

где Δm – потеря массы образца (г); m_a – масса затраченного в процессе испытания абразива (кг); ρ – плотность образца или покрытия (г/мм³). Потерю массы испытанных образцов измеряли на аналитических весах VIBRA HT-124RCE с точностью до 0,1 мг.

Оценку износостойкости алюминидных покрытий осуществляли в сравнении с абразивостойким наплавленным металлом состава 500X23ГС2Б7М7ФВ2 (для наплавки использовались электроды ESAB ОК Weartrode 65Т).

2.3 Методики моделирования процессов

2.3.1 Оценка времени существования оплавленного металла в жидком состоянии

Расчетную оценку времени существования локального оплава в жидком состоянии, как критерий формирования их различной структуры, осуществляли по методике сосредоточенных источников [195]. Для оплавов, моделируемых цилиндрами, вытянутыми в направлении, перпендикулярном направлению процесса сварки взрывом, применимо уравнение мгновенного линейного источника

$$T(r, \tau) = \frac{Q_1}{4\pi\lambda\tau} \exp\left(-\frac{r^2}{4a\tau} - b\tau\right), \quad (2.8)$$

где T – температура в локальной точке; Q_1 – линейная интенсивность источника, равная теплосодержанию единицы длины оплавленного участка; r – расстояние от источника до точки тела с определяемой температурой; τ – промежуток времени от окончания действия источника; λ , a , b – коэффициенты теплопроводности, температуропроводности и поверхностной теплоотдачи соответственно.

Если же оплавление представляет сплошную прослойку толщиной δ на границе раздела металлов сварного соединения, то для расчета применимо уравнение мгновенного плоского источника

$$T(r, \tau) = \frac{Q_2}{c\rho(4\pi a\tau)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a\tau} - b\tau\right), \quad (2.9)$$

где Q_2 – поверхностная интенсивность источника, равная теплосодержанию единицы площади расплавленной прослойки; x – расстояние от источника до точки тела с определяемой температурой; τ – промежуток времени от окончания действия источника; c – теплоемкость, ρ – плотность.

Формулу для расчета мгновенной скорости охлаждения оплавов, образующихся при заданной температуре, получили, приравняв в уравнении (2.8) r и b к нулю и продифференцировав по времени

$$V = \frac{4\pi\lambda T^2}{Q_1}. \quad (2.10)$$

Таким же образом, решая уравнение (2.9), получим скорость охлаждения сплошной прослойки

$$V = \frac{2\pi\lambda\rho c T^3}{Q_2^2}. \quad (2.11)$$

Тепловую интенсивность мгновенного линейного источника определим как теплоту, аккумулированную единицей длины оплыва площадью поперечного сечения S

$$Q_1 = S \times \rho \times (c \times T_{\text{пл}} + E_{\text{пл}}), \quad (2.12)$$

а мгновенного плоского источника – как тепло, аккумулированное единицей площади сплошной оплавленной прослойки толщиной δ .

$$Q_2 = \delta \times \rho \times (c \times T_{\text{пл}} + E_{\text{пл}}), \quad (2.13)$$

где $T_{\text{пл}}$ и $E_{\text{пл}}$ – температура плавления и удельная теплота плавления оплавленного металла соответственно.

При расчетах были приняты следующие допущения:

- величины ρ , c , и $E_{\text{пл}}$ для оплавленного металла определены по правилу аддитивности, исходя из средневзвешенных массовых долей в них соответственно

никеля, железа и алюминия (в совокупности с другими легирующими элементами) в соответствии с полученными концентрационными кривыми;

- использованы величины констант металлов, составляющих оплав, при нормальной температуре;

- максимальная температура оплава $T_{пл}$ принималась равной температуре ликвидус сплава аналогичного химического состава согласно диаграммам состояния (см. главу 1);

- средние площадь локального оплава и толщина сплошной прослойки оплавленного металла определялись как среднее арифметическое десяти измеренных площадей (толщин) (база замера 100 мм), характерных для композита соответствующей системы;

- температура солидус T_c в условиях высоких скоростей охлаждения равна 0,5 абсолютной температуры плавления сплава на основе Ni или Fe;

- средняя скорость охлаждения оплава V_{cp} в интервале кристаллизации равна среднему арифметическому скоростей охлаждения на граничных точках интервала ликвидус ($V_{T_{пл}}$) и солидус (V_{T_c});

- учитывая теплопередачу в две полубесконечные пластины алюминия и соответствующего сплава, использовали эффективный коэффициент теплопроводности $\lambda = (\lambda_{Al} + \lambda_{Сплав})/2$.

Время существования расплава оценивалось как

$$\tau_{рас} = (T_{пл} - T_c)/V_{cp}. \quad (2.14)$$

2.3.2 Моделирование кинетики диффузионного взаимодействия

Как было показано выше, диффузионные процессы, протекающие в твердой фазе, подчиняются параболическому закону и описываются уравнением [196, 197]:

$$h^2 = K(\tau - \tau_l), \quad (2.15)$$

где h – толщина диффузионной прослойки, мкм; τ – время термообработки, с; τ_l – время инкубационного периода, с; K – скорость роста диффузионной прослойки, мкм²/с.

Время латентного периода τ_l является интегральной величиной, складывающейся из времени образования на границе соединения локальных объемов твердого раствора с повышенной концентрацией и времени образования в этих участках зародышей новой фазы [196, 197]. Общий латентный период определяется экспериментально и имеет экспоненциальную зависимость от температуры согласно уравнению:

$$\tau_l = \tau_0 \times \exp\left(\frac{E_3}{RT}\right), \quad (2.16)$$

где τ_0 – предэкспоненциальный множитель, с; E_3 – энергия активации зарождения диффузионной прослойки, Дж/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль×К).

Скорость роста диффузионной прослойки является величиной пропорциональной коэффициенту диффузии D и, имея существенную зависимость от температуры, подчиняется уравнению Аррениуса, которое в данном случае принимает вид [197]:

$$K = K_0 \times \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right), \quad (2.17)$$

где K_0 – предэкспоненциальный множитель; E_p – энергия активации роста диффузионной прослойки, Дж/моль.

Энергии активации зарождения и роста интерметаллидной прослойки могут быть определены по формулам [197]:

$$E_3 = \frac{R[\ln(\tau_{l1}) - \ln(\tau_{l2})]}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (2.18)$$

$$E_p = \frac{R [\ln(K_2) - \ln(K_1)]}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (2.19)$$

где T_1 и T_2 температура ТО, К; τ_{l1} и τ_{l2} – латентный период образования интерметаллидов при температурах T_1 и T_2 соответственно, с; K_1 и K_2 – скорость роста интерметаллидной прослойки при температурах T_1 и T_2 соответственно, мкм²/с.

Выше обсуждалось, что одним из способов влияния на кинетику и результат твердофазных реакций при диффузии в металлах является добавление третьего компонента, в результате чего может быть подавлен рост одних фаз и ускорен рост

других. Влияние третьего компонента может быть связано или с его ограниченной растворимостью в промежуточных фазах, или с изменением коэффициента диффузии основного компонента из-за сегрегации примеси на границах зерен, или с изменением баланса потоков на межфазных границах. При этом условия баланса потоков на движущейся межфазной границе могут приводить к искривлению фронта диффузионного превращения. Межфазная граница может размываться и становится возможным образование двухфазных зон. Поэтому является важным рассмотрение вопросов, касающихся выявления механизма диффузии в системах Ni-Al и Fe-Al при добавлении в них третьего компонента – Cr (Fe или Ni), а также нахождение температурно-временных зависимостей параметров ДЗ и ее составляющих.

В литературе [20, 198] описан механизм образования двухфазной зоны при диффузионном взаимодействии в квазибинарной системе типа $A-(B_xC_{1-x})$. Показано, что в случае, когда взаимодействие происходит с образованием промежуточных фаз, важен факт возникающей между ними конкуренции, которая зависит от скорости диффузии компонентов B и C в A и от начальных концентраций компонентов в системе BC . Наличие медленно диффундирующего компонента (т.е. с меньшим коэффициентом диффузии) при определенных условиях может замедлить и даже воспрепятствовать росту сплошного слоя фазы, образованной более быстрым компонентом.

Ляшенко Ю. А. [20] при рассмотрении влияния легирования бинарной системы третьим компонентом на формирование диффузионной зоны в тройной системе в качестве модели использует диаграмму (рис. 2.11), содержащую два твердых раствора: η (раствор B и C в A) и α (раствор B и C друг в друге с незначительным количеством растворенного A). Также на диаграмме существуют две промежуточные фазы: β (с пределами растворимости c_{BL}^β и c_{BR}^β) и γ (с пределами растворимости c_{BL}^γ и c_{BR}^γ).

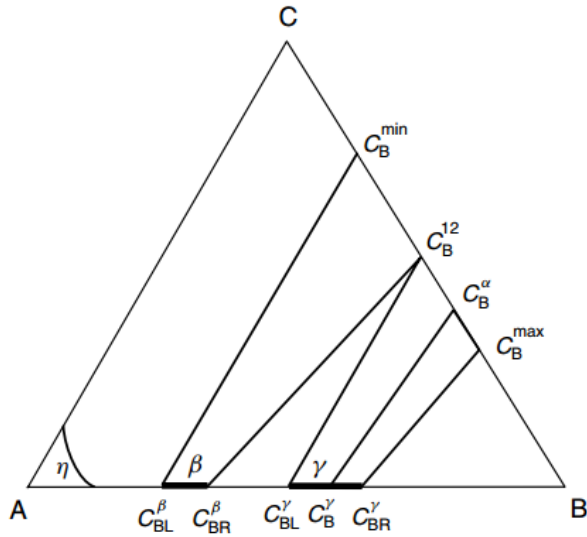


Рис. 2.11. Модельная диаграмма состояния системы А-В-С [20]

Исходя из уравнений баланса потока на границах η - β , β - γ и γ - α получены уравнения (2.20-2.23):

$$c_{BL}^{\beta} \frac{d\gamma_L}{dt} = - \frac{D^{\beta} \Delta c_1}{\Delta_1 \gamma}, \quad (2.20)$$

$$(c_{BL}^{\gamma} - c_{BL}^{\beta}) \frac{d\gamma}{dt} = \frac{D^{\beta} \Delta c_1}{\Delta_1 \gamma} - \frac{D^{\gamma} \Delta c'_2}{\Delta_2 \gamma}, \quad (2.21)$$

$$(c_B^{\alpha} - c_B^{\gamma}) \frac{d\gamma_R}{dt} \frac{D^{\gamma} \Delta c'_2}{\Delta_2 \gamma} = J_B^{\alpha} \Big|_{\gamma R}, \quad (2.22)$$

$$(1 - c_B^{\alpha}) \frac{d\gamma_R}{dt} = J_B^{\alpha} \Big|_{\gamma R}, \quad (2.23)$$

где $D^{\beta} \Delta c_1$ и $D^{\gamma} \Delta c'_2$ – эффективные коэффициенты диффузии фаз β и γ ; $\Delta c_1 = c_{BR}^{\beta} - c_{BL}^{\beta}$ – область концентрации β -фазы.

Величина Δc_2 – область концентрации γ -фазы не входит в уравнения, а вместо нее используется частичная величина $\Delta c'_2 = c_B^{\gamma} - c_{BL}^{\gamma}$, определяемая степенью легирования (т.е. начальной концентрацией компонента С на стороне ВС концентрационного треугольника).

Из рисунка 2.10 следует, что

$$\frac{\Delta c'_2}{\Delta c_2} = \frac{c_B^{\alpha} - c_B^{12}}{c_B^{max} - c_B^{12}}. \quad (2.24)$$

Объединяя уравнения (2.20-2.23), получены выражения скоростей роста β - и γ -фаз:

$$\frac{d\Delta_1\gamma}{dt} = \frac{d\gamma}{dt} - \frac{d\gamma_L}{dt} = \left[\frac{1}{c_{BL}^\gamma - c_{BL}^\beta} + \frac{1}{c_{BL}^\beta} \right] \frac{D^\beta \Delta c_1}{\Delta_1\gamma} - \frac{1}{c_{BL}^\gamma - c_{BL}^\beta} \frac{D^\gamma \Delta c_2}{\Delta_2\gamma}, \quad (2.25)$$

$$\frac{d\Delta_2\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_R}{dt} - \frac{d\gamma}{dt} = \frac{-1}{c_{BL}^\gamma - c_{BL}^\beta} \frac{D^\beta \Delta c_1}{\Delta_1\gamma} + \left[\frac{1}{c_{BL}^\gamma - c_{BL}^\beta} + \frac{1}{1 - c_{BL}^\gamma} \right] \frac{D^\gamma \Delta c_2}{\Delta_2\gamma}. \quad (2.26)$$

Уравнение (2.25) по $d\gamma$ для случая роста первой фазы:

$$\frac{d\Delta_1\gamma}{d\gamma} = \frac{1}{c_{BL}^\beta (1 - c_{BL}^\beta)} \frac{D^\beta \Delta c_1}{\Delta_1\gamma}, \quad (2.27)$$

где

$$\Delta c'_1 = \frac{\Delta c_1 (c_B^\alpha - c_B^{min})}{c_{BL}^\beta (1 - c_{BL}^\beta) (c_B^{12} - c_B^{min})}, \quad (2.28)$$

что, с учетом параболического уравнения роста $\Delta_1\gamma = k_1\sqrt{t}$, позволило автору получить в итоге уравнение (2.29) для константы роста β -фазы:

$$k_1 = \sqrt{2D^\beta \frac{\Delta c_1 (c_B^\alpha - c_B^{min})}{c_{BL}^\beta (1 - c_{BL}^\beta) (c_B^{12} - c_B^{min})}}. \quad (2.29)$$

Из уравнения 2.29 следует, что возможно эффективно влиять на кинетику роста β -фазы, изменяя граничный состав фазы α , т.е. величину концентрации c_B^α . Если c_B^α находится в диапазоне $c_B^{min} - c_B^{12}$, в ДЗ происходит рост только β -фазы. Однако если c_B^α находится в диапазоне $c_B^{12} - c_B^{max}$, мы получим случай подавления роста фазы γ .

Таким образом, варьируя составом исходного твердого раствора BC (концентрацией B в C) в пределах $c_B^{min} - c_B^{max}$, возможно получать как однофазную, так и двухфазную ДЗ.

Однако численный расчет по данной методике затруднителен, т.к. в литературе отсутствуют диаграммы состояния Al-Cr-Ni, Al-Cr-Fe и Al-Ni-Fe при температурах, ниже которых не происходит структурно-фазовых изменений, что не позволяет получить значения концентраций, входящих в уравнение (2.29).

Многочисленные экспериментальные данные подтверждают в широком диапазоне температур теоретически установленную зависимость коэффициента диффузии от температуры:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.30)$$

где D - коэффициент диффузии; D_0 – предэкспоненциальный множитель; Q – энергия активации диффузии; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура. Множитель D_0 почти не зависит от температуры и является коэффициентом диффузии при ее бесконечно большой величине. Значения Q определяются энергией, затрачиваемой на перемещение атомов вещества из одного положения равновесия в другое. Величины D_0 и Q связаны с физическими характеристиками и дефектами кристаллической решетки металла.

В табл. 2.7 приведены литературные данные [199] о диффузионной подвижности Ni, Fe и Cr в алюминии. Особенности диффузии обусловлены преобладающей диффузией по дислокациям, что связано с малой растворимостью этих элементов в алюминии.

Таблица 2.7. Коэффициенты диффузии различных металлов в алюминий

Диффундирующий элемент	$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	$Q, \text{кДж/моль}$	Температурный интервал, °С
Ni	$2,09 \times 10^{-8}$	83,2	350-630
Fe	$4,1 \times 10^{-9}$	58,1	
Cr	$3,01 \times 10^{-7}$	64,4	

Из табл. 2.7 следует, что при прочих равных условиях $D_{Cr} > D_{Ni} > D_{Fe}$. Следовательно, в исследуемых системах Cr является наиболее диффузионно-подвижным элементом, а рост образующейся на его основе сплошной прослойки, подавляется за счет диффузии более медленных Ni и Fe.

Единого закона для описания кинетики такого рода взаимодействия в общем виде не существует ввиду сложности условий его протекания, т.к. диффузионное взаимодействие между частицами фаз в двухфазной зоне происходит на фоне общего массопереноса между исходными слоями диффузионной пары. Однако подобное явление известно, на него влияет множество факторов (коэффициенты диффузии легирующих элементов, состав частиц фаз и их стехиометрия, концентрации элементов, геометрия частиц и т.д.).

В работе изучена кинетика образования и роста диффузионной прослойки на границе раздела сваренных взрывом КМ различных сочетаний.

Экспериментальные данные о толщинах интерметаллидных прослоек с учетом времени и температуры термообработки были использованы для получения аналитической зависимости на основе уравнения (2.15), описывающей закон роста диффузионной зоны при нагревах сваренных взрывом композиций.

Еще большую сложность представляет кинетическое описание процессов, происходящих в присутствии жидкой фазы (см. главу 1) в многокомпонентных системах, например, при жидкостном алитировании. В работе [200] был сделан неоднократно подтверждавшийся впоследствии вывод о большом многообразии вариантов структурных превращений на границе твердого и жидкого металлов и об отсутствии однозначной связи этих превращений с типом диаграммы равновесия. В частности, отмечалось, что взаимодействие двух металлов в общем случае может происходить двумя путями - диффузионным (растворение тугоплавкого в легкоплавком) и «реактивным» путем, когда могут образовываться различные фазы в зависимости от условий реакции. Вполне возможно также одновременное протекание двух типов процессов - растворения и химической реакции на поверхности.

Выше уже говорилось, что процесс растворения твердого металла в жидком состоит из двух стадий (рис. 2.12). Во-первых, происходит разрыв связей атома в кристаллической решетке твердого металла и образование новых связей с атомами жидкого металла и другими атомами, находящимися уже в растворе. Эта стадия процесса протекает в пограничном слое жидкого металла. Во-вторых, происходит диффузия растворенных атомов в объем раствора через пограничный слой жидкого металла. Первую стадию процесса растворения называют кинетической, а вторую – диффузионной. Скорость протекания процесса растворения в целом определяется или скоростью перехода атомов в пограничный слой, или их скоростью диффузии в жидком металле в зависимости от того, какая из скоростей меньше.

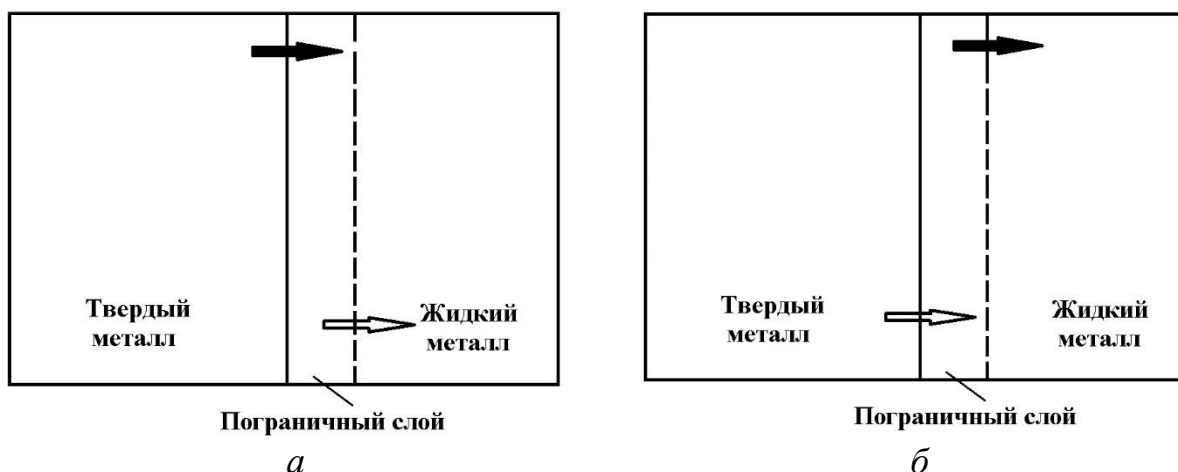


Рис. 2.12. Схема, поясняющая кинетику растворения твердого металла в жидком: *а* - скорость растворения определяется скоростью перехода атомов твердого металла в пограничный слой жидкого; *б* - скорость растворения определяется скоростью диффузии растворенных атомов в пограничном слое. Темная стрелка – медленная стадия процесса, светлая стрелка – быстрая стадия.

Суммарную скорость процесса растворения твердых тел в расплавах обычно описывают уравнением Нернста-Цукарера

$$c = c_n \left(1 - e^{-\frac{KS\tau}{V}} \right) \quad (2.31)$$

где c_n – растворимость металла; S – площадь поверхности растворяющегося металла; V – объем расплава; K – константа скорости растворения.

Для кинетического режима растворения скорость растворения определяется разрывом связей атома в решетке твердого металла и образованием связи с атомами жидкого металла. Для диффузионного режима растворения скорость процесса лимитируется скоростью диффузионного отвода растворенных атомов от границы контакта. Может реализоваться также смешанный режим растворения, когда скорость растворения лимитируется как скоростью перехода атомов твердого металла в расплав, так и их диффузионным отводом от границы контакта [201].

Критерии, позволяющие оценить какой из названных выше факторов является лимитирующим для процесса растворения, согласно [202], сводятся к следующему: если растворение поверхности равномерное, то определяющую роль играет диффузионный отвод продуктов растворения; если наблюдается опережение фронта растворения по границам зерен металла, то лимитирующей является процесс разрыва связей атомов в твердом металле. К признакам

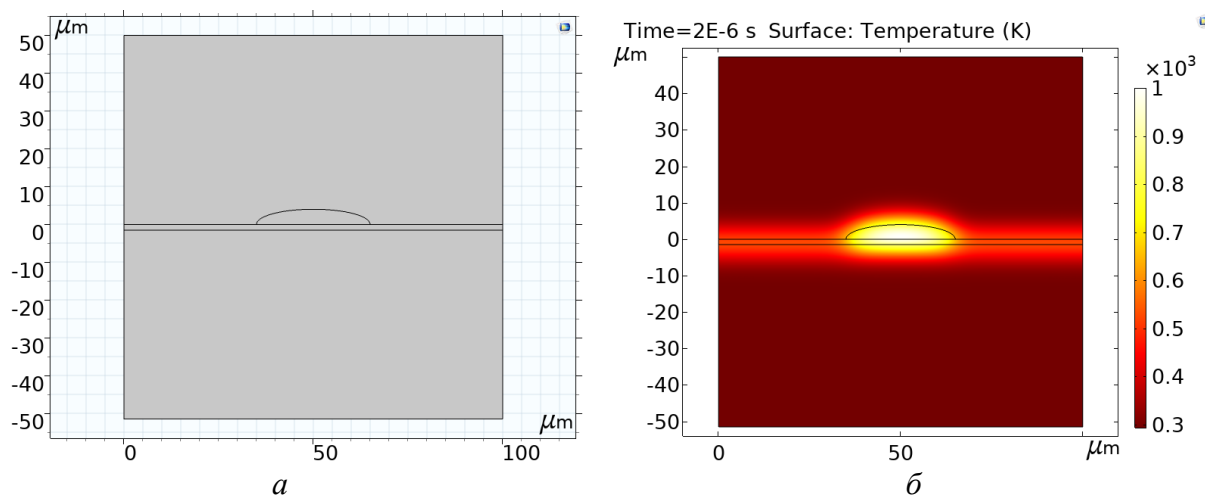
кинетического режима относятся: отсутствие градиента концентрации в объемах реагирующих фаз; независимость скорости процесса от перемешивания расплава; отсутствие равновесия между фазами; большие значения энергии активации процесса. Признаки диффузионного режима фактически противоположны: наличие градиента концентрации в фазе, скорость массопереноса в которой лимитирует процесс; равновесное распределение растворяемого элемента вблизи поверхности раздела фаз; ускорение процесса растворения при перемешивании фазы с наибольшим диффузионным сопротивлением; меньшее значение энергии активации. Из приведенных рассуждений видно, что для четкого разделения лимитирующих этапов следовало бы полностью исключить любые конвективные процессы в зоне контакта, что на практике трудноосуществимо.

В настоящей работе изучали процессы формирования структуры и элементно-фазового состава зон диффузионного взаимодействия при жидкостном алитировании сплавов на основе Ni и Fe погружением в расплав алюминия, а также в процессе последующей пост-ТО полученных КМ при температуре, превышающей точку ликвидус алюминия.

2.3.3 Моделирование покрытий методом конечных элементов

Метод конечных элементов позволяет производить расчеты самых сложных материалов и конструкций, с его помощью можно более полно учесть (увеличивая число неизвестных) геометрические факторы и реальные условия работы материалов, в том числе композиционных. При этом метод отличают достаточная простота, физическая наглядность, высокая логичность и универсальность.

С использованием пакета программ COMSOL Multiphysics дополнительно к расчетной методике, изложенной выше, проводили оценку времени существования оплавов в жидком состоянии. Геометрия расчётной области задавалась в виде блока, состоящего из слоев свариваемых металлов, сплошной прослойки оплава, расположенной на границе соединения и локального участка оплавленного металла в форме полуэллипса (рис. 2.13). Ширина полуэллипса соответствовала средней протяженности участка оплава, а высота – средней толщине оплава.



a - геометрия модели; *б* - визуализация процесса охлаждения
 Рис. 2.13. МКЭ-модель оплавленного металла на межслойной границе сваренного взрывом КМ

Для оценки температурных напряжений, возникающих при термообработке слоистых композитов, использовали пакет SIMULIA Abaqus.

Моделирование распределения температурного поля по сечению композиций подложка + покрытие на основе алюминидов никеля и железа в условиях выхода образцов на стационарный режим при нагреве покрытия и постоянном отводе тепла со стороны подложки в окружающую среду проводили в COMSOL Multiphysics с использованием модуля Heat Transfer in Solids.

Конечно-элементное моделирование поведения покрытия различной толщины на основе алюминидов никеля и железа при склерометрировании проводили с использованием пакета программ MSC.Marc. В качестве индентора использовали конус с углом при вершине 136° и радиусом закругления 0,05 мм, заданный как абсолютно твердое тело. В качестве модельного материала подложки для покрытий системы Ni-Al использовали никель НП2, для покрытий системы Fe-Al - сталь Ст20880. Толщина интерметаллидного покрытия на подложке задавалась равной 0, 50, 100, 150 мкм. Расчет проводился с использованием модели Мизеса, по которой деформирование ячеек происходит в том случае, если эквивалентные напряжения превышают предел текучести. Материалы слоев трехмерного деформируемого тела задавались изотропными с повышающимися пределами текучести при росте локальной пластической деформации.

Выводы по главе 2

1. Выбраны типы и марки исходных металлов и сплавов, применяемых для получения металлических композиционных материалов. Адаптированы для решения задач диссертационного исследования методики световой и сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгенофазового анализа, измерения микротвердости, оценки адгезионной прочности, тепло- и электропроводности. Отработаны оригинальные методики высокотемпературной рентгенографии и электронной микроскопии, выполняющиеся в режиме *in situ*.

2. Обоснованы условия и режимы применяемых в работе технологических операций по получению композитов и покрытий (сварка взрывом, алитирование методом погружения в расплав, термическая обработка). Разработаны установки для ультразвукового алитирования, позволяющие передавать акустические колебания различной частоты не только на изделие из сплава на основе никеля или железа, но и непосредственно на расплав алюминия. Выбрана математическая модель для описания кинетики диффузионных процессов на границе раздела слоистых композиций. Освоены программные пакеты для моделирования композитов и покрытий при их нагружении и термообработке.

3. Использование комплекса методик высокотемпературных испытаний, обеспечивающего определение жаростойкости покрытий, их сопротивления газообразному износу, в сочетании с многомасштабным конечно-элементным моделированием дает возможность прогнозировать эксплуатационные свойства и надежность изделий, работающих при повышенных температурах. Достоверность получаемых результатов подтверждается возможностью воспроизведения всех основных положений диссертационной работы другими исследователями и их непротиворечивостью существующим научным представлениям.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОН ДИФФУЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СОЕДИНЕНИЯХ АЛЮМИНИЯ СО СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ Ni И Fe

Большинство технологических приемов получения интерметаллидных покрытий на основе алюминидов Ni и Fe (см. главу 1) обладает рядом общих недостатков, связанных с их энергоемкостью, сложностью применяемого технологического оборудования (уникальные гидро- и газостаты), ограниченными возможностями при формировании беспористых покрытий, а также трудностью получения покрытий требуемой толщины из-за низких скоростей граничных реакций. Из всего многообразия наиболее перспективными технологическими приемами, позволяющими создавать на поверхности никелевых (железоникелевых) сплавов функционально-градиентные (слоистые) металло-интерметаллидные покрытия, представляются сварка взрывом и/или жидкостное алитирование в сочетании с термообработкой.

Для их практической реализации в рамках настоящей главы исследованы процессы формирования структуры и фазового состава зон диффузионного взаимодействия на межслойных границах металлических композитов при сварке взрывом и последующей термообработке, а также при жидкостном алитировании.

3.1 Исследование процесса эволюции химической микронеоднородности на границе сваренных взрывом композитов

Как было отмечено ранее, специфической особенностью сваренных взрывом соединений является образование на границе раздела слоев локальных участков оплавленного металла или сплошных прослоек.

Металлографические исследования сваренного взрывом композита никель НП2 + алюминий АД1 показали, что если граница соединения имеет слабо развитый волновой профиль ($350 < V_c < 470$ м/с), то образующиеся оплавы имеют округлую форму, а их структура травлением не выявляется (рис. 3.1, а, б). Микротвёрдость оплавов составляет 3,8-4,7 ГПа, а площадь единичного оплава –

0,007-0,018 мм². Согласно результатам ЭДС анализа (рис. 3.1, в), оплавленный металл имеет практически постоянный химический состав (~24,3 масс. % Ni).

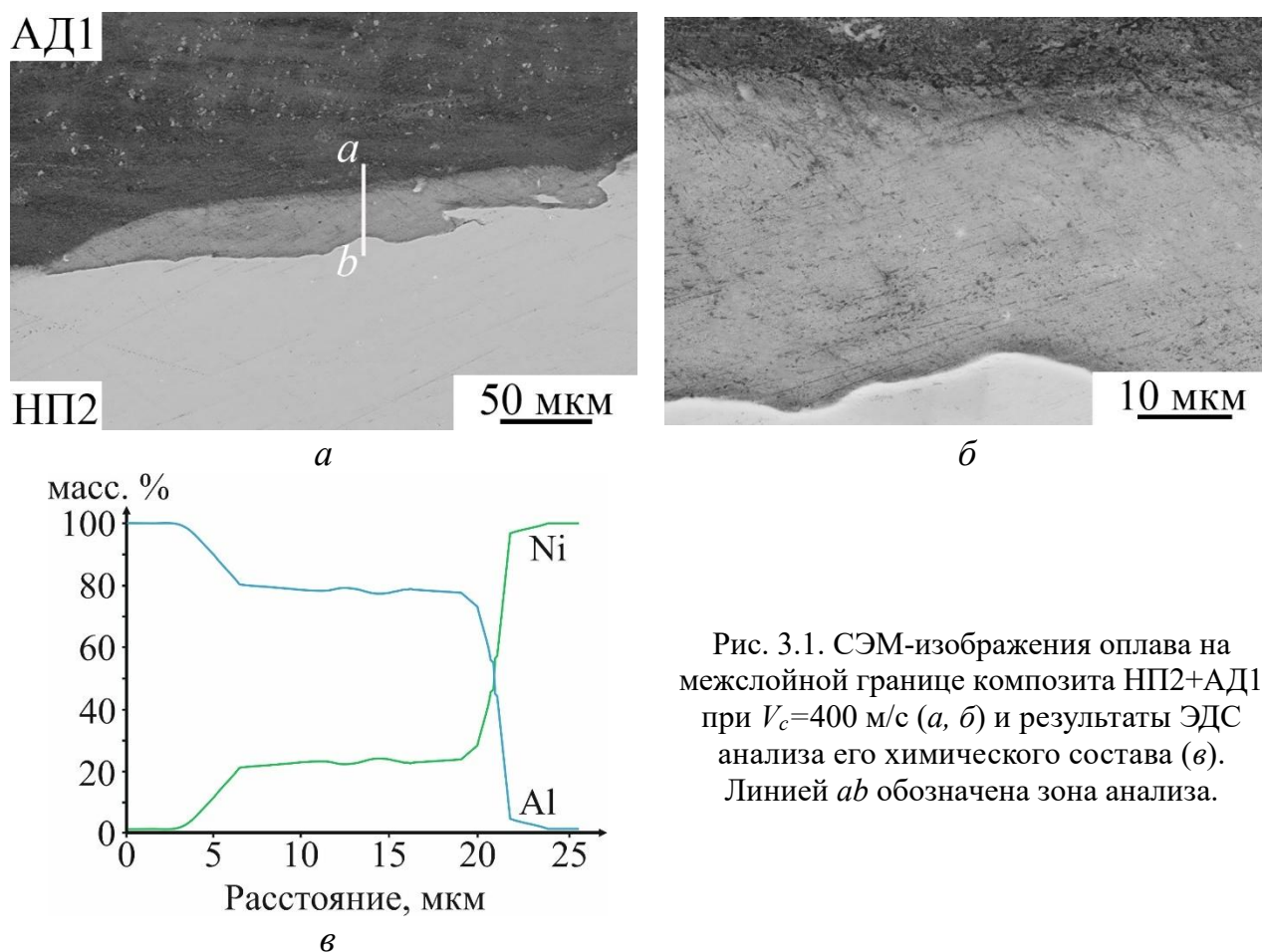
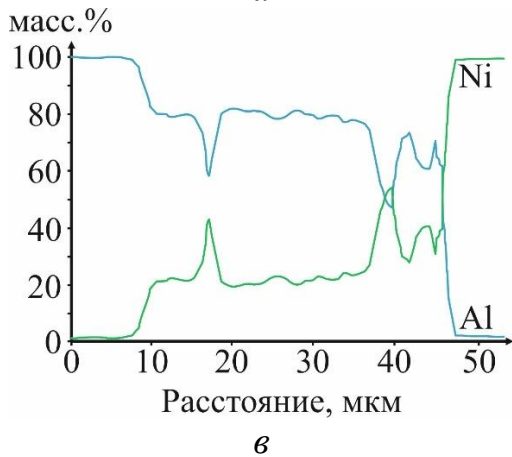
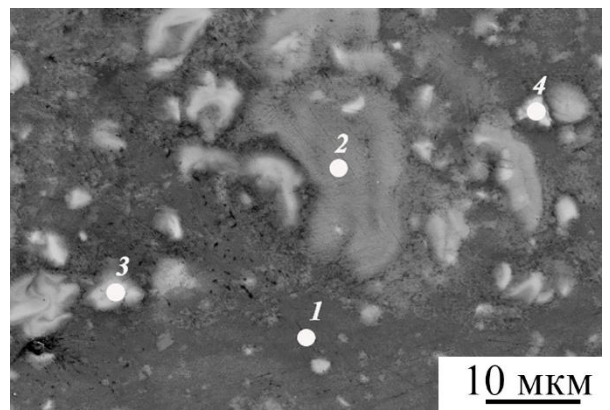
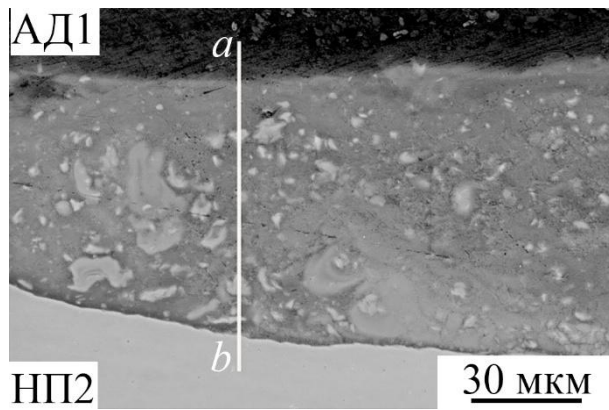


Рис. 3.1. СЭМ-изображения оплава на межслойной границе композита НП2+АД1 при $V_c=400$ м/с (а, б) и результаты ЭДС анализа его химического состава (в). Линией *ab* обозначена зона анализа.

Интенсификация режимов сварки ($500 < V_c < 620$ м/с) приводит к образованию структурно неоднородных (рис. 3.2, а, б) локальных оплавов площадью 0,032-0,041 мм². В них, наряду с участками, близкими по составу (~11,1 ат. % Ni) к выше описанным (точка 1), наблюдаются участки с повышенным содержанием никеля ~21,5 - 27,7 ат. % (точки 2, 3) и ~35,3 ат. % (точка 4), которые по составу соответствуют твердым растворам на базе алюминидов никеля NiAl₃ и Ni₂Al₃. Анализ результатов микродюрометрических испытаний показал, что микротвердость участков алюминида Ni₂Al₃ в 1,3-1,5 раза выше, чем NiAl₃, и составляет 8,3-9,1 ГПа.



Содержание элемента, ат. %		
№	Ni	Al
1	11,1	88,9
2	21,5	78,5
3	27,7	72,3
4	35,3	64,7

Рис. 3.2. СЭМ-изображения оплава на межслойной границе композита НП2+ АД1 при $V_c=600$ м/с (а, б) и результаты ЭДС анализа его химического состава (в, г). Линией *ab* и точками (1, 2, 3, 4) обозначены зоны анализа.

Увеличение V_c с 620 до 700 м/с приводит к росту площади локальных участков оплавленного металла до 0,042-0,048 мм², а также объемного содержания в них фазы Ni_2Al_3 . При $V_c > 700$ м/с структура оплавов преимущественно дендритная, в большинстве из них имеются дефекты кристаллизационного характера (поры, трещины).

В композите сплав Х20Н80 + алюминий АД1 влияние параметров сварки на структуру сварного соединения изучали в интервале скоростей соударения V_c 400 - 550 м/с (при $V_k = 2300$ м/с). Результаты ЭДС анализа показали, что образовавшиеся при $V_c = 420$ м/с оплавы имеют практически постоянный химический состав (~62 масс. % Al, 30 масс. % Ni и 8 масс. % Cr) (рис. 3.3, а), соответствующий смеси фаз $NiAl_3(Cr)+Al(Cr)$. Интенсификация режима сварки ($V_c = 500$ м/с) приводит к появлению в их структуре включений, соответствующих по химическому составу сплаву Х20Н80. При $V_c=550$ м/с в структуре оплава, наряду с включениями 80 масс.

% Ni и 20 масс. % Cr (рис. 3.3, б), выявляются две области с различным химическим составом. Химический состав со стороны алюминия соответствует составу, полученному на предыдущих режимах сварки. Со стороны сплава X20H80 оплав имеет состав ~44 масс. % Al, 45 масс. % Ni и 11 масс. % Cr. Вероятно, он представляет собой смесь фаз $NiAl_3 + Ni_2Al_3 + Cr(Al)$.

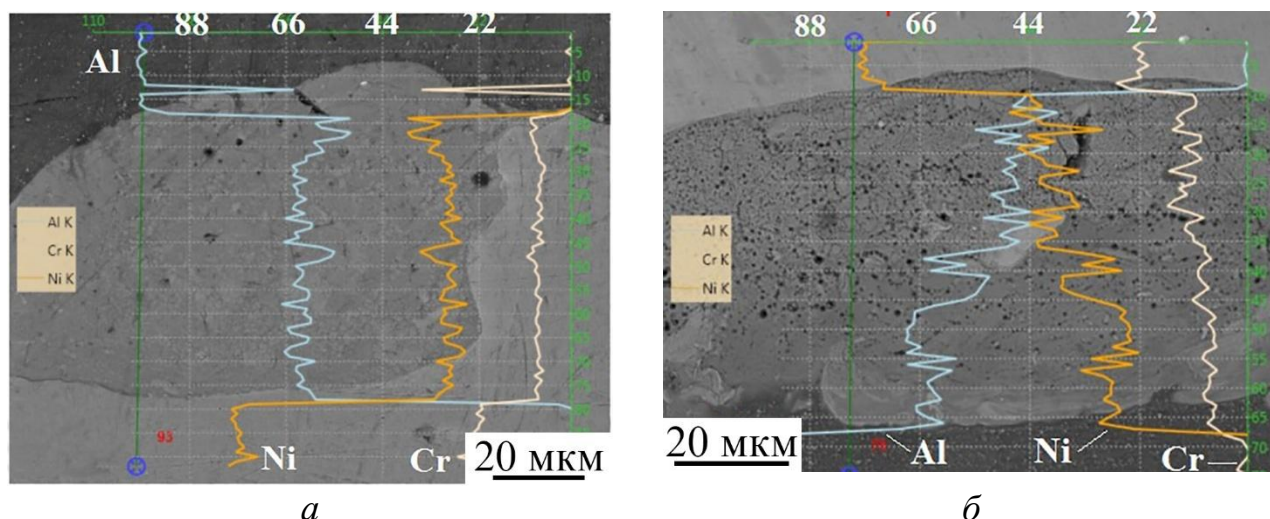


Рис. 3.3. СЭМ-изображения участка оплавленного металла на межслойной границе композита X20H80+АД1 после сварки при $V_c = 420$ м/с (а) и 550 м/с (б) с результатами ЭДС анализа химического состава

Микротвёрдость оплавленных участков составляет 6,5–9 ГПа. При изменении V_c от 420 до 550 м/с их площадь и относительная протяженность увеличиваются от 0,012 до 0,08 мм² и от 15 до 75 % соответственно.

Структуру межслойной границы в композите сталь Ст20880 + алюминий АД1 изучали в интервале $V_c = 390-600$ м/с (при $V_k = 2240$ м/с). При $V_c = 400$ м/с (рис. 3.4, а) оплавленный металл представляет собой тонкие (~10-15 мкм) локальные участки, относительная протяженность которых не превышает 80 %, а площадь единичного оплава составляет 0,014 мм². Микротвердость оплавленных участков находится на уровне ~3 ГПа. Результаты ЭДС анализа (рис. 3.4, б) показали, что при $V_c = 400$ м/с состав оплавленного металла, вероятно, соответствует мелкодисперсной механической смеси алюминия с интерметаллидами $FeAl_3$ и Fe_2Al_5 . При $V_c = 600$ м/с происходит образование оплавов с более выраженной гетерогенной структурой значительно большей площади (0,06 мм²) и относительной протяженности, достигающей 90 %. Их микротвердость составляет ~6 ГПа. В составе оплавов, наряду

с механической смесью $Al+FeAl_3$, присутствует большое количество включений интерметаллидов Fe_2Al_5 и $FeAl_2$, а также $FeAl$.

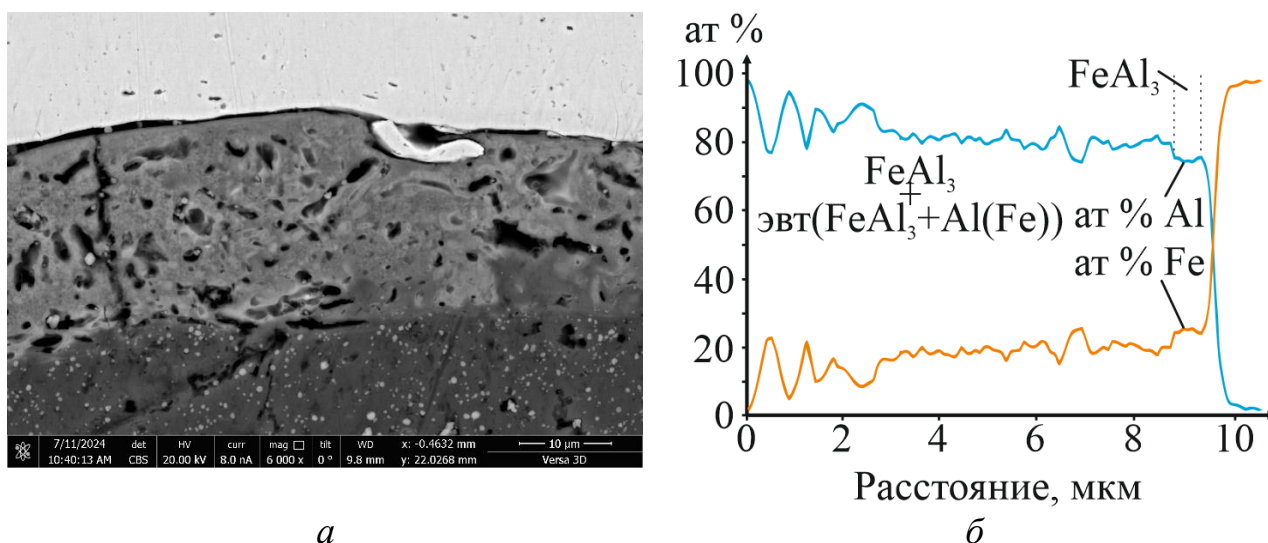
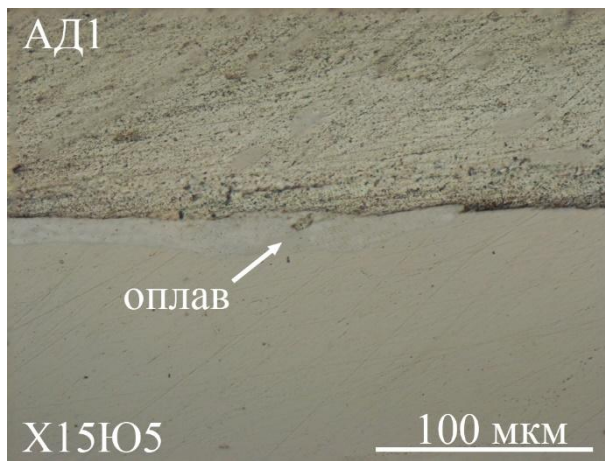
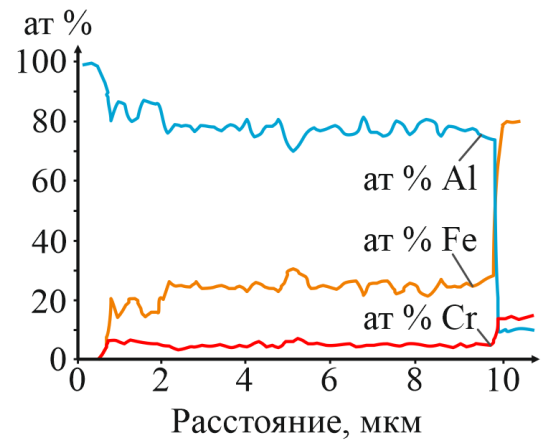


Рис. 3.4. СЭМ-изображения оплавленного металла, образовавшегося на межслойной границе композита Ст20880 + АД1 после сварки по угловой схеме при $V_c = 400$ м/с (а) соответствующие результаты ЭДС анализа химического состава (б)

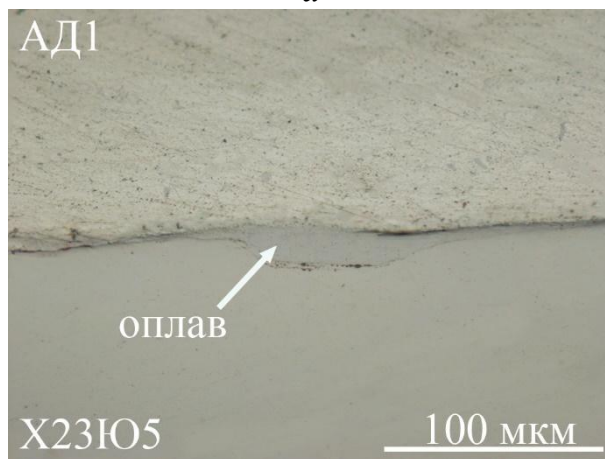
Замена стали 20880 на сплавы X15Ю5 и X23Ю5 в составе слоистого композита не приводит к качественным изменениям формируемых участков оплавленного металла. Металлографические исследования межслойной границы сваренных взрывом композиций X15Ю5 + АД1 и X23Ю5 + АД1 (рис. 3.5) показали, что формирующиеся оплавы имеют гетерогенную структуру, их относительная протяженность при $V_c = 470$ м/с превышает 90 % при толщине, достигающей 15 мкм для X15Ю5 + АД1 и 20 мкм для X23Ю5 + АД1. Микротвердость оплавленных участков находится в диапазоне 5-7 ГПа для X15Ю5 + АД1 и 7-8 ГПа для X23Ю5 + АД1. По результатам ЭДС анализа (рис. 3.5, б, в) установлено, что оплавы имеют практически постоянный химический состав с равномерно распределенным содержанием хрома на уровне 6 ат. % Cr для X15Ю5 + АД1 и 10 ат. % Cr для X23Ю5 + АД1, что соответствует смеси фаз $FeAl_3(Cr) + Al(Fe,Cr)$.



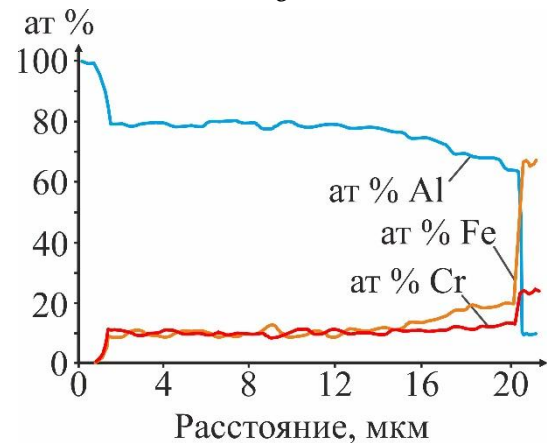
a



б



в

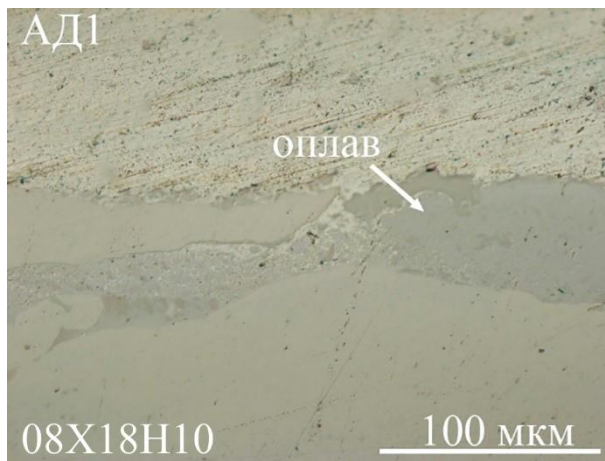


г

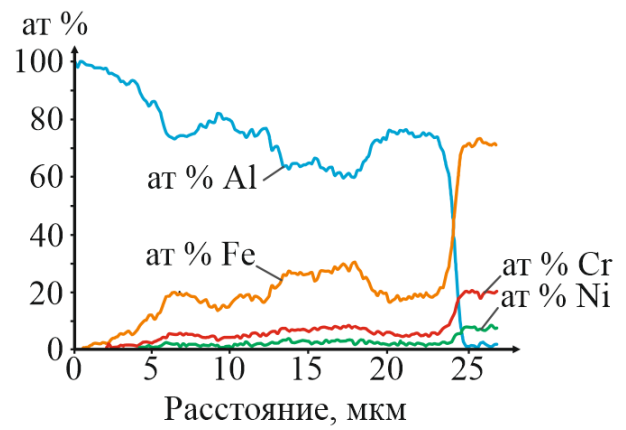
Рис. 3.5. Микроструктура участка оплавленного металла на межслойной границе композитов X15Ю5 + АД1 (*a*) и X23Ю5 + АД1 (*в*) и распределение химических элементов по его толщине (*б*) и (*г*) соответственно

В композиции 08X18Н10 + АД1 при $V_c = 430$ м/с (рис. 3.6) формируется сплошная прослойка оплавленного металла переменной толщины (10 - 80 мкм). Согласно ЭДС анализу, оплавленный металл состоит из смеси фаз $FeAl_3(Cr, Ni)$ + $Al(Fe, Cr, Ni)$ с включениями $FeAl_2$, Fe_2Al_5 и квазикристаллической фазы $Al_8(Fe, Cr)_5$ [203]. Микротвердость оплавов составляет ~9 ГПа.

В композите ХН32Т + АД1 при $V_c = 420$ м/с (рис. 3.7) происходит формирование сплошной прослойки оплавленного металла толщиной 20-110 мкм. Структура оплава преимущественно гомогенная, имеются отдельные светлые включения. По составу оплава, как и в случае композита 08X18Н10 + АД1, представлены смесью фаз $FeAl_3(Cr, Ni)$ + $Al(Fe, Cr, Ni)$ с включениями $FeAl_2(Cr, Ni)$. Титан в оплавах практически не обнаруживается.

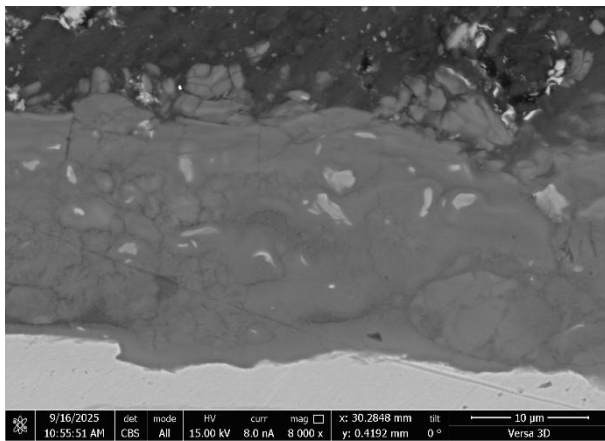


a

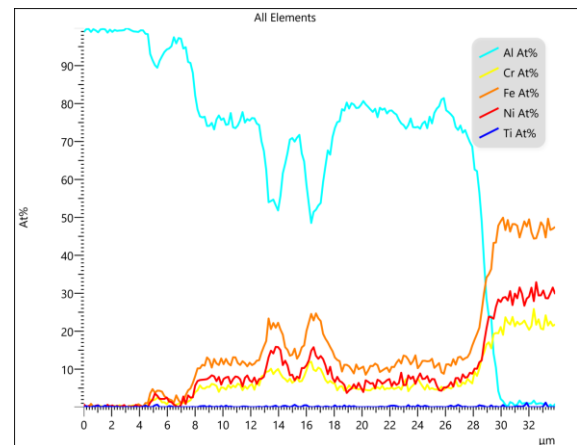


б

Рис. 3.6. Микроструктура оплавленного металла на межслойной границе композита 08X18H10 + АД1 (*a*) и распределение химических элементов по его толщине (*б*)



a



б

Рис. 3.7. СЭМ-изображение оплавленного металла на межслойной границе композита ХН32Т+АД1 (*a*) и распределение химических элементов по его толщине (*б*)

Анализ результатов расчета времени существования оплава в жидком состоянии, выполненный согласно методике, изложенной в главе 2, показал (табл. 3.1-3.3), что независимо от системы легирования связанное с ростом скорости соударения увеличение площади оплавов в условиях эксперимента приводит к уменьшению скорости охлаждения и росту времени существования расплава и, как следствие, формированию неоднородной структуры оплава, приближающейся к квазиравновесному фазовому составу. При этом расчетные скорости охлаждения экстремально высоки (10^{10} - 10^{14} К/с) и соответствуют значениям, характерным для получения металлических стекол. В таких условиях кристаллизации в оплавах возможно формирование аморфных структур, характеризующихся отсутствием дальнего порядка расположения атомов, а также неравновесных фаз.

Таблица 3.1. Скорость охлаждения и длительность существования оплава различной площади в жидком состоянии в композите НП2 + АД1

Скорость соударения	Площадь локального оплава	Средневзвешенное содержание никеля в оплаве	Скорость охлаждения	Время существования оплава
$V_c, \text{ м/с}$	$S, \text{ мм}^2$	$m_{\text{Ni}}, \text{ масс. \%}$	$V_{\text{ср}} \times 10^7, \text{ К/с}$	$\tau_{\text{рас}}, \text{ с}$
400	0,0143	24	3,05	$1,2 \cdot 10^{-5}$
600	0,0394	29	1,15	$3,5 \cdot 10^{-5}$
720	0,0457	30	1,0	$4,3 \cdot 10^{-5}$

Таблица 3.2. Скорость охлаждения и длительность существования оплава различной площади в жидком состоянии в композите Х20Н80 + АД1

Скорость соударения	Площадь локального оплава	Средневзвешенное содержание никеля в оплаве	Скорость охлаждения	Время существования оплава
$V_c, \text{ м/с}$	$S, \text{ мм}^2$	$m_{\text{Ni}}, \text{ масс. \%}$	$V_{\text{ср}} \times 10^7, \text{ К/с}$	$\tau_{\text{рас}}, \text{ с}$
420	0,012	30	2,7	$1,3 \cdot 10^{-5}$
500	0,059	40	1,0	$4,0 \cdot 10^{-5}$
550	0,080	44	0,8	$5,4 \cdot 10^{-5}$

Таблица 3.3. Скорость охлаждения и длительность существования оплава различной площади в жидком состоянии в композите Ст20880 + АД1

Скорость соударения	Площадь локального оплава	Средневзвешенное содержание железа в оплаве	Скорость охлаждения	Время существования оплава
$V_c, \text{ м/с}$	$S, \text{ мм}^2$	$m_{\text{Fe}}, \text{ масс. \%}$	$V_{\text{ср}} \times 10^7, \text{ К/с}$	$\tau_{\text{рас}}, \text{ с}$
390	0,014	18	2,4	$2,1 \cdot 10^{-5}$
600	0,06	23	1,5	$8,5 \cdot 10^{-5}$

3.2 Исследование процесса диффузионного взаимодействия на межслойных границах сваренных взрывом композитов в условиях твердофазных реакций

3.2.1 Влияние нагревов на процессы формирования зон диффузионного взаимодействия на основе алюминидов Ni

Влияние нагревов на процессы формирования зон диффузионного взаимодействия на основе алюминидов Ni на межслойной границе сваренного взрывом композита НП2 + АД1 изучали при температурах 580-630 °С, не превышающих температуру плавления алюминия.

Количественные результаты опытов представлены на рис. 3.8, из которого следует, что температурно-временная зависимость периода до образования интерметаллидов следует экспоненциальному закону, характерному для взаимной концентрационной диффузии.

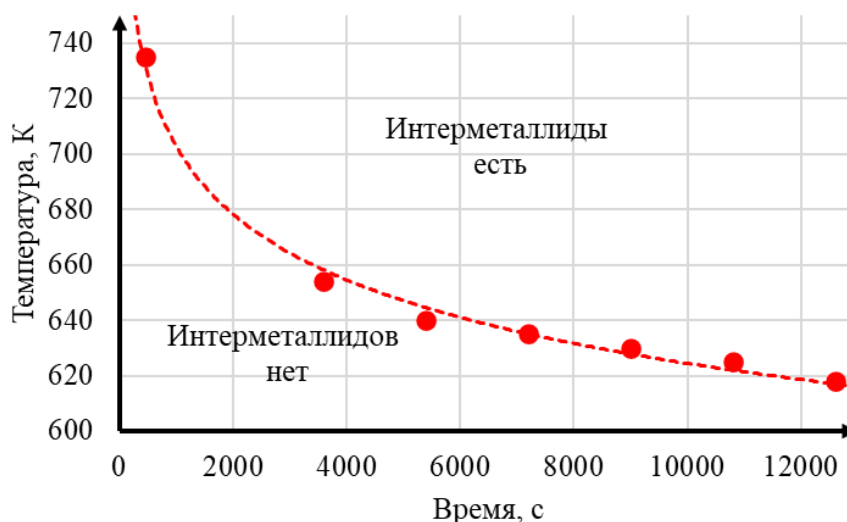
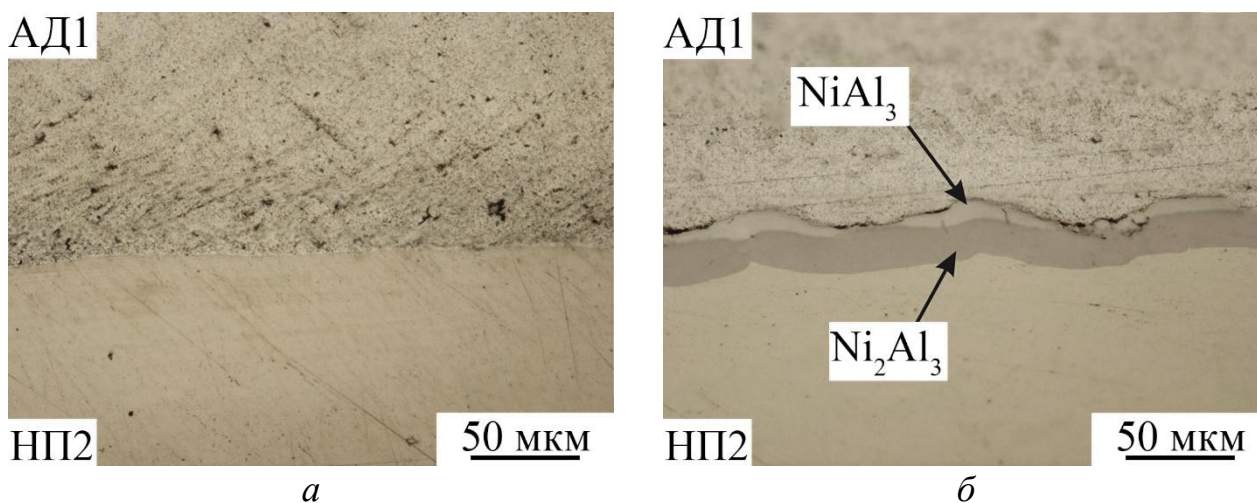


Рис. 3.8. Температурно-временные условия зарождения ДЗ в композите НП2 + АД1

Известно, что при достижении диффундирующими элементами концентраций, соответствующих пределу растворимости при данной температуре, на границе раздела происходит зарождение и рост интерметаллидных фаз. Металлографические исследования показали, что образующаяся диффузионная зона включает в себя две прослойки: со стороны никеля образуется фаза Ni_2Al_3 , а со стороны алюминия – фаза $NiAl_3$ (рис. 3.9). Фронт реакции между Al и Ni преимущественно мигрирует в никель. Микротвердость прослоек практически не зависит от режимов ТО и составляет $\sim 9,4$ ГПа у прослойки со стороны никеля и $\sim 6,5$ ГПа - со стороны алюминия. На рис. 3.10 представлены графики зависимости толщины диффузионной зоны от времени выдержки.



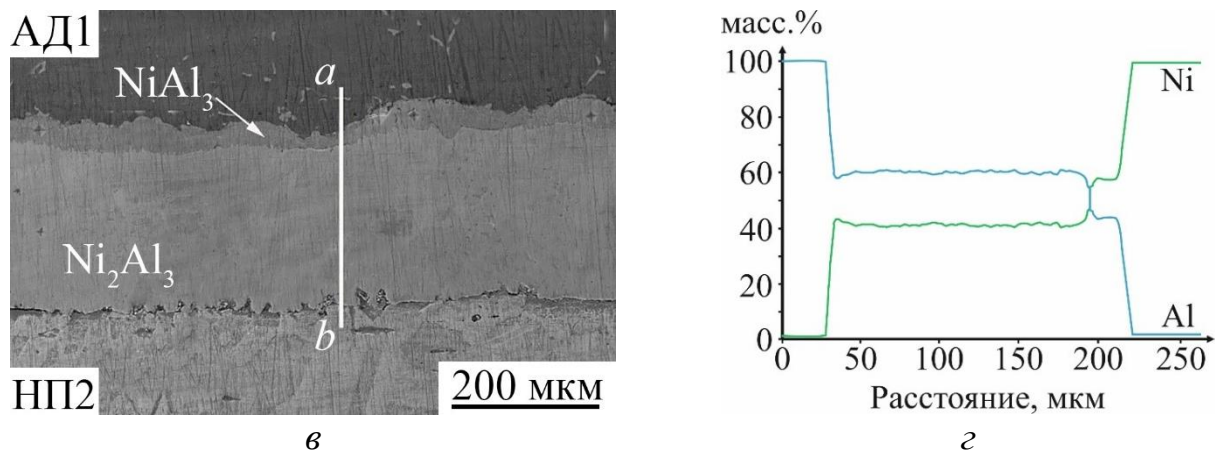


Рис. 3.9. Микроструктуры зоны соединения НП2 + АД1 после сварки (а) и ТО при 600 °С в течение 1 и 50 ч (б, в) ($\times 500$) и результаты ЭДС анализа химического состава

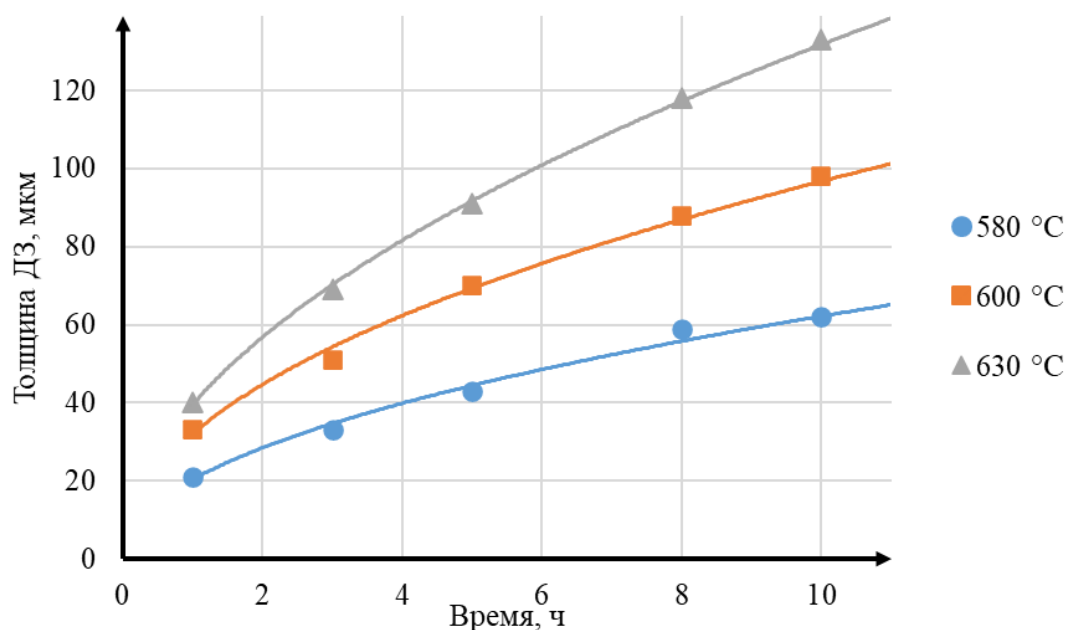


Рис. 3.10. Кинетика роста ДЗ на межслойной границе композита НП2 + АД1

Термическая обработка образцов с участками оплавленного металла на границе соединения позволила выявить особенности взаимодействия оплавов с формирующейся диффузионной прослойкой. На начальных этапах ТО диффузионные прослойки Ni_2Al_3 и $NiAl_3$ повторяют контур оплава, а затем, по мере увеличения времени выдержки, «поглощают» его (рис. 3.11), выравнивая свой стехиометрический состав. Для «поглощения» диффузионной зоной участков оплавленного металла, полученного на режимах сварки большей интенсивности, требуется более длительная выдержка.

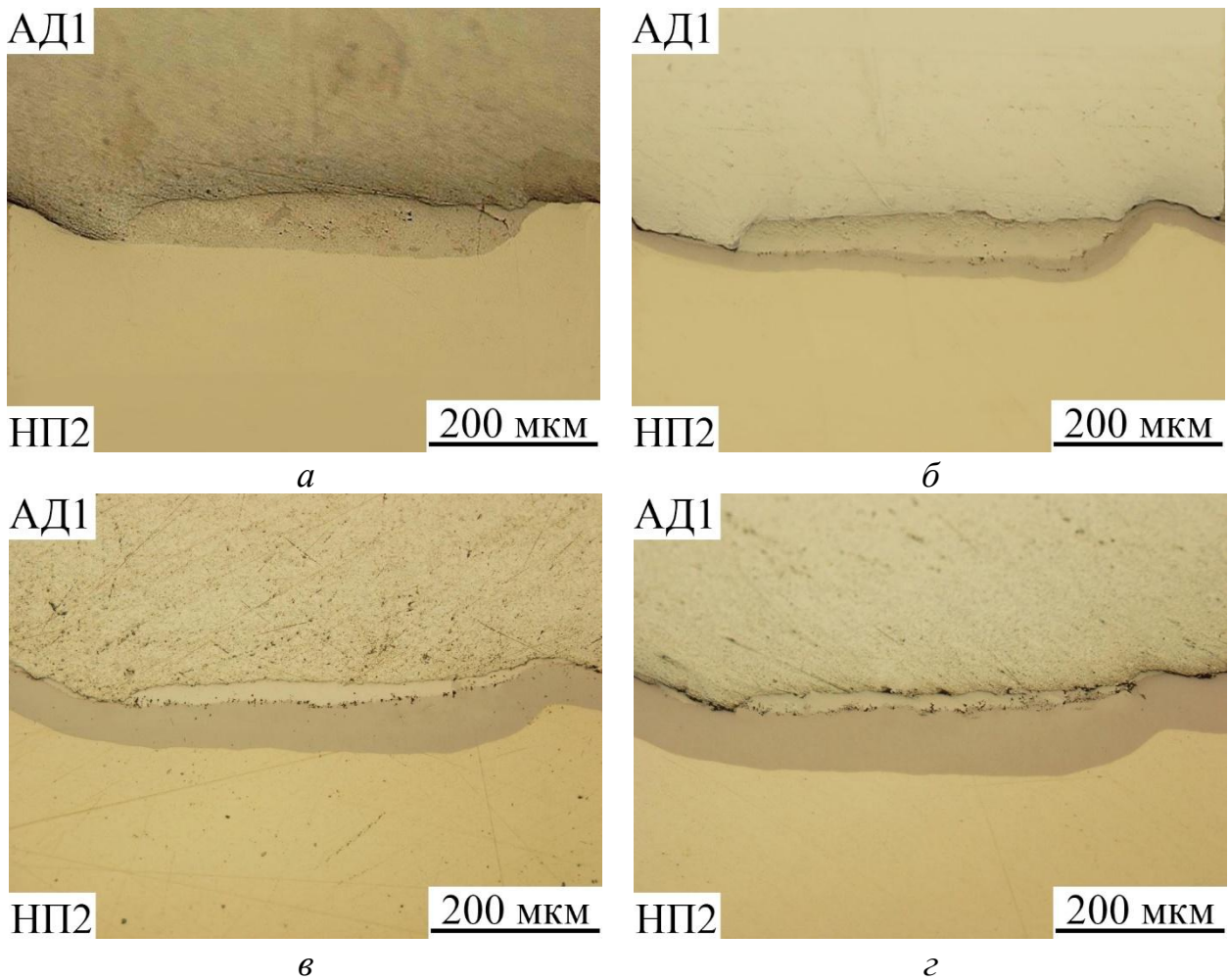


Рис. 3.11. Микроструктура зоны соединения НП2 + АД1 после СВ (а) и ее трансформация после нагрева при 600 °С в течение 0,5 ч (б), 5 ч (в) и 10 ч (г) (×200)

В легированных композициях X20H80 (X15H60) + АД1, как и в НП2 + АД1, повышение температуры и времени нагревов приводит к зарождению и росту сплошных прослоек интерметаллидных фаз. Температурно-временные условия зарождения диффузионной зоны представлены на рис. 3.12.

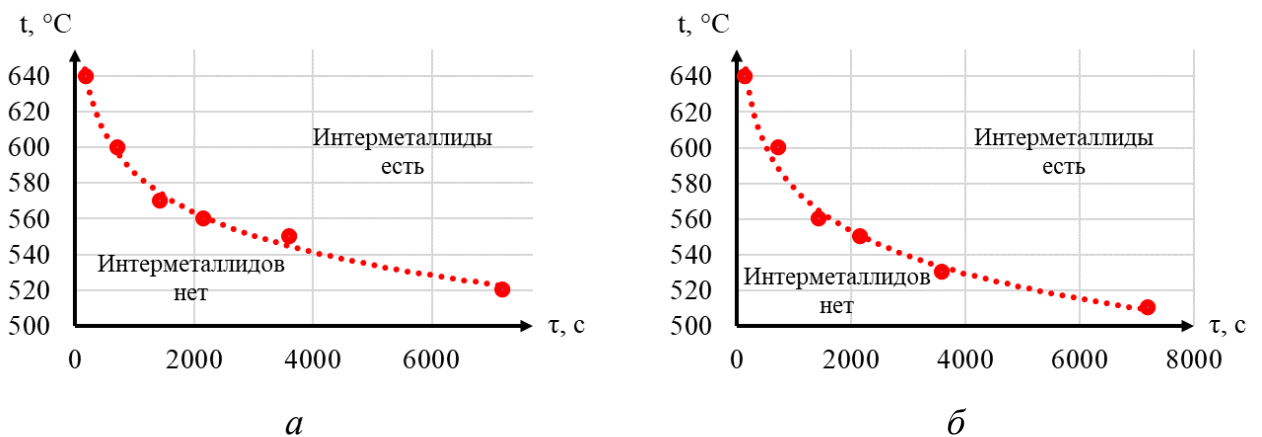
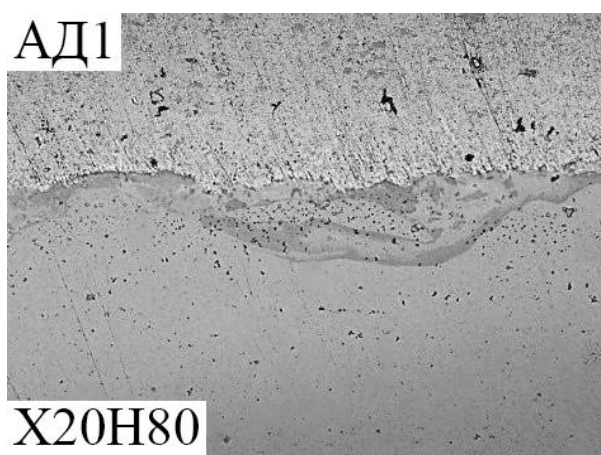
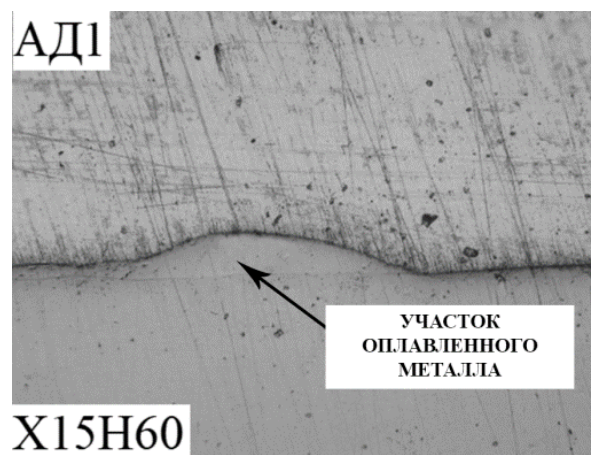


Рис. 3.12. Температурно-временные условия зарождения ДЗ в композитах X20H80 + АД1 (а) и X15H60 + АД1 (б)

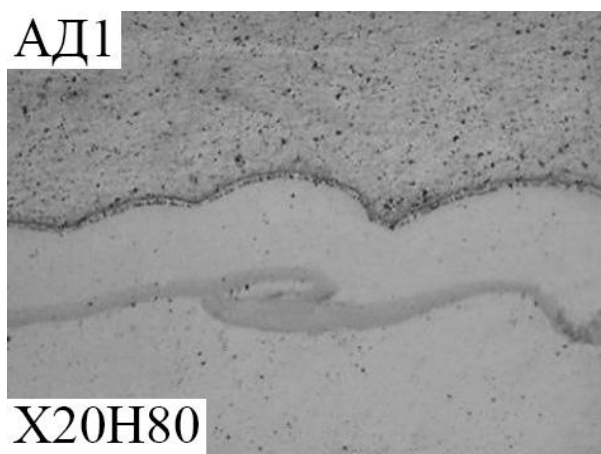
С повышением температуры и времени выдержки диффузионная зона увеличивается по толщине. Визуально ее можно разделить на две прослойки: «светлую» со стороны алюминия и «темную» со стороны сплава X20H80 (X15H60) (рис. 3.13). Микротвердость прослоек составляет, соответственно, ~4,3-6,5 и ~9,4-11,7 ГПа. Как и в бинарной композиции, наличие химической микронеоднородности сварного соединения в виде участков оплавленного металла не оказывает качественного влияния на кинетику процесса диффузионного взаимодействия: на первом этапе диффузионные прослойки повторяют контур оплава, а затем, по мере увеличения времени ТО, «поглощают» его (рис. 3.13).



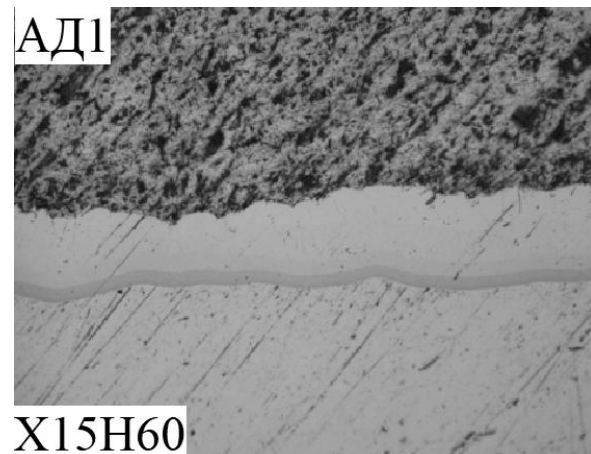
a



б



в



г

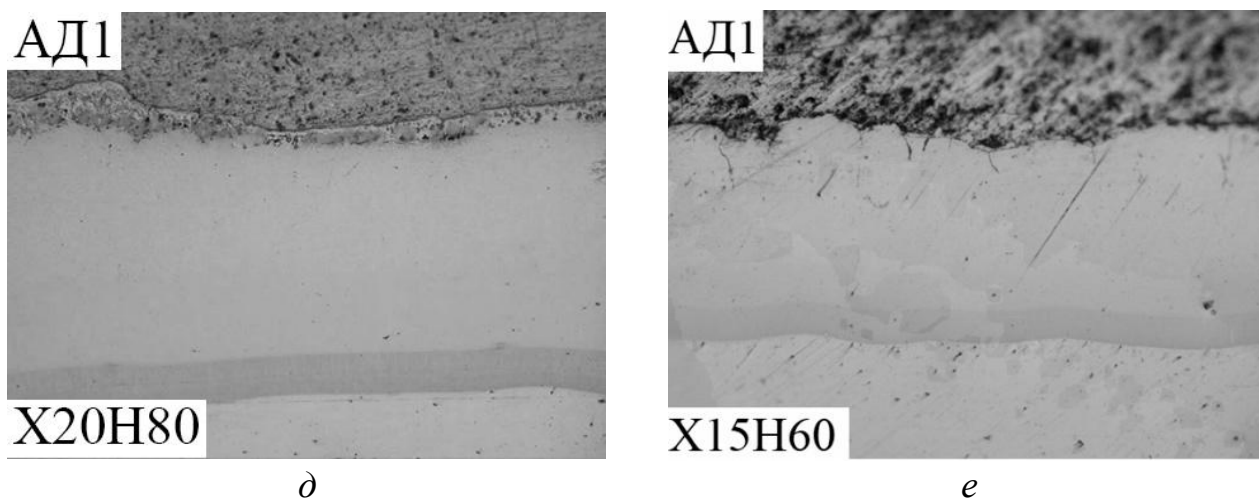


Рис. 3.13. Микроструктуры зоны соединения X20H80 + АД1 (а-б) и X15H60 + АД1 (в-г) после сварки (а, б) и нагрева при 630 °С в течение 50 ч (в, г) и 100 ч (д, е), $\times 200$

Интенсивность роста диффузионной зоны определяется в основном температурой нагрева, а зависимость ее толщины h от времени выдержки τ подчиняется параболическому закону (рис. 3.14). Из рис. 3.14 видно, что после выдержки 100 ч суммарная толщина диффузионной зоны в композите X20H80 + АД1 достигает 310 мкм, в то время как в композите X15H60 + АД1 – 250 мкм. Таким образом, введение четвертого компонента (Fe) в систему Ni-Cr-Al приводит к снижению скорости диффузионного взаимодействия.

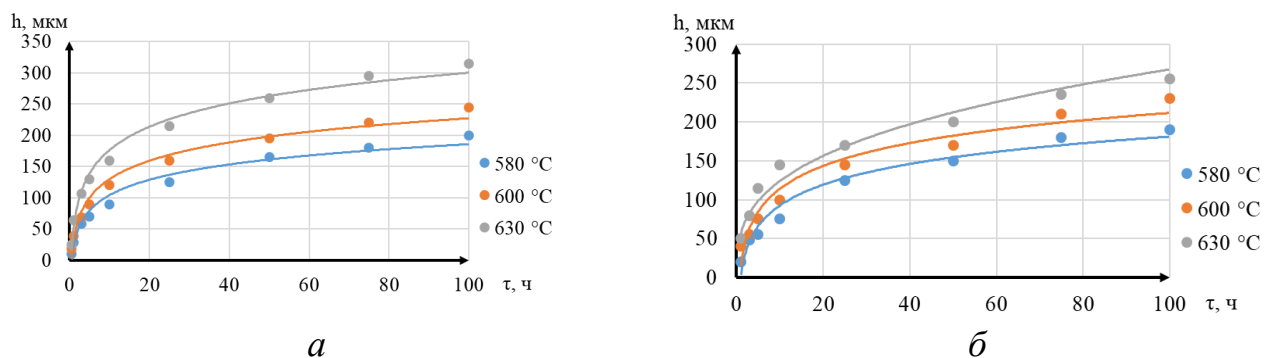


Рис. 3.14. Кинетика роста ДЗ на межслойной границе композитов X20H80 + АД1 (а) и X15H60 + АД1 (б)

Металлографический анализ показал, что рост диффузионной зоны происходит как в сторону АД1 («светлая» прослойка), так и в сторону X20H80 («темная» прослойка). Аналогичные результаты были получены и для композиции X15H60 + АД1.

Анализ данных сканирующей электронной микроскопии границы соединения сваренного взрывом композита X20H80 + АД1 показал, что после

нагрева при 630 °С в течение 100 ч диффузионную зону толщиной ~310 мкм визуально можно разделить на три области (рис. 3.15).

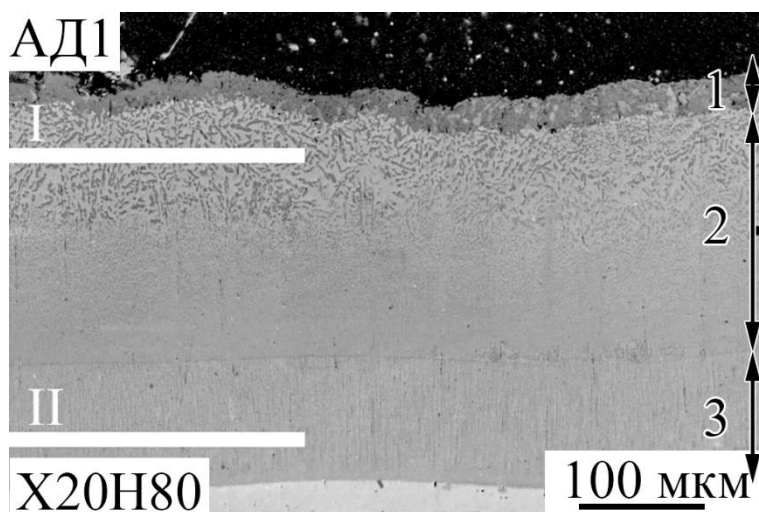
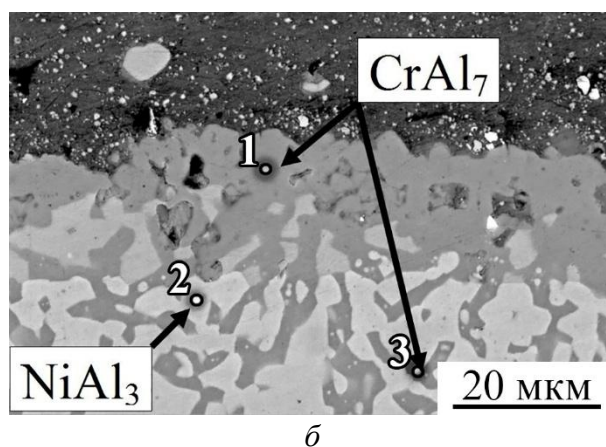
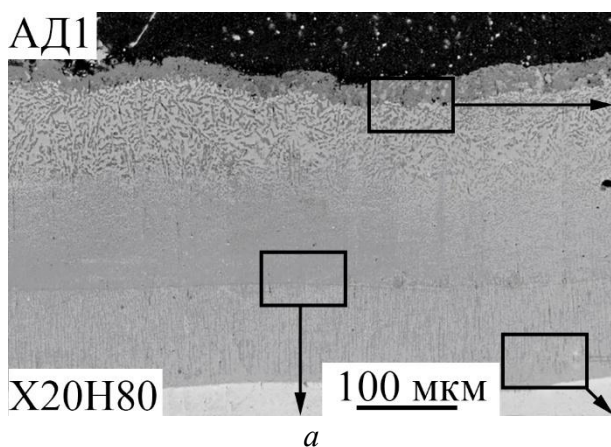
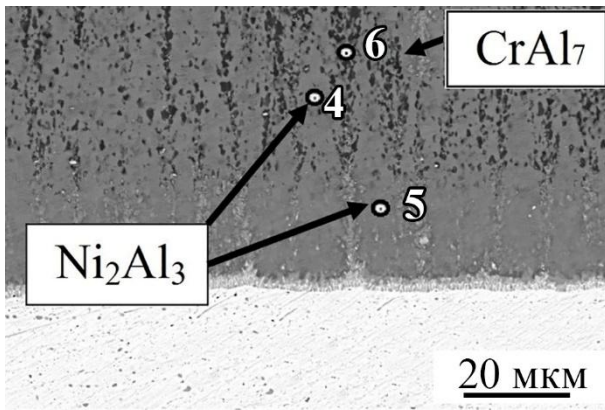
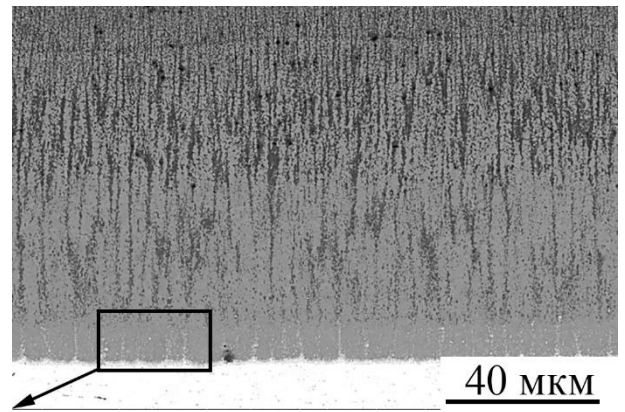
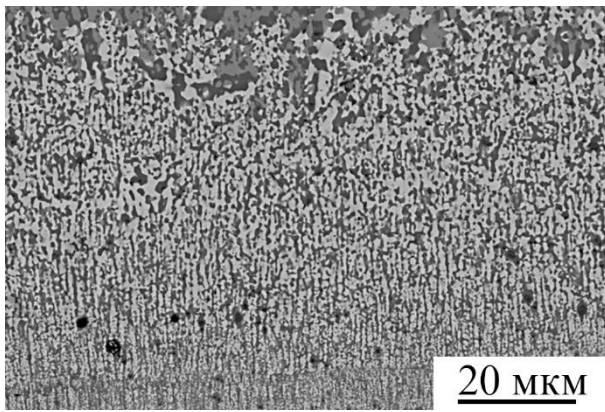


Рис. 3.15. СЭМ-изображение ДЗ в композите X20H80 + АД1 после нагрева при 630 °С в течение 100 ч. Римскими цифрами обозначены сечения ДЗ, в которых проводился рентгенофазовый анализ

Согласно данным рентгеноспектрального анализа первая, находящаяся на поверхности, состоит преимущественно из CrAl_7 (рис. 3.16, а, б, точка 1). Вторая - представляет собой механическую смесь двух интерметаллидов NiAl_3 и CrAl_7 (рис. 3.16, в, г, точки 2 и 3 соответственно), причем дисперсность включений CrAl_7 по мере удаления от первой области к границе с X20H80 уменьшается (рис. 3.16, г). Третья - имеет столбчатую структуру, ориентированную перпендикулярно границе раздела «ДЗ-X20H80» (рис. 3.16, д, е). Третья область состоит из Ni_2Al_3 (рис. 3.16, д, точки 4, 5) и мелкодисперсных включений CrAl_7 (рис. 3.16, д, точка б).





Содержание элемента, ат. %				
№	Ni	Cr	Al	Фаза
1	-	87,2-	12,8	CrAl ₇
2	25,5	-	74,5	NiAl ₃
3	-	13,9	86,1	CrAl ₇
4	35,3	-	64,7	Ni ₂ Al ₃
5	36,4	-	63,6	Ni ₂ Al ₃
6	-	13,6	86,4	CrAl ₇

Рис. 3.16. СЭМ-изображения ДЗ в композите X20H80 + АД1 после нагрева по режиму 630 °С, 100 ч (а), ее увеличенные фрагменты (б, в, г, д) и результаты ЭДС анализа (е)

Результаты РФА представлены на рис. 3.17. Достоверно идентифицированы следующие фазы: CrAl₇, NiAl₃ и Ni₂Al₃. Следует отметить, что большинство фаз, образование которых возможно в системе Ni-Cr-Al, имеют близкие углы отражения 2θ, что приводит к возможному наложению соответствующих рефлексов на дифрактограммах.

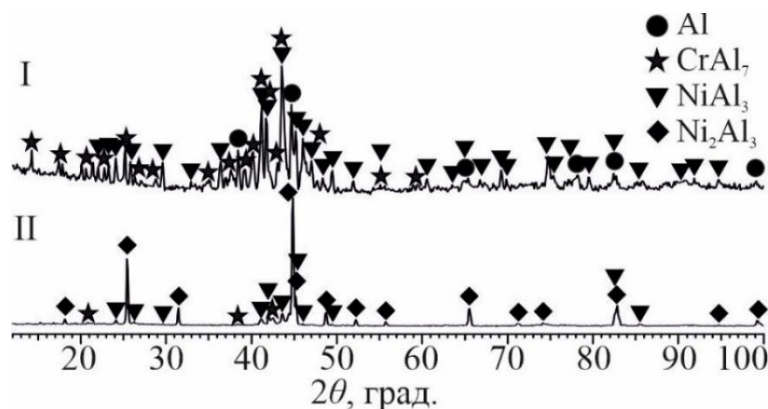


Рис. 3.17. Дифрактограммы, снятые на различной глубине ДЗ (см. рис. 3.15), сформированной в композите X20H80 + АД1 после нагрева при 630 °С в течение 100 ч

Исследования образца X15H60 + АД1 после нагрева по режиму 630 °С-100 ч (рис. 3.18) показали, что диффузионная зона толщиной 230-250 мкм,

сформированная в результате взаимодействия в твердой фазе, имеет сложное мелкодисперсное строение, характеризующееся неоднородностью химического состава.

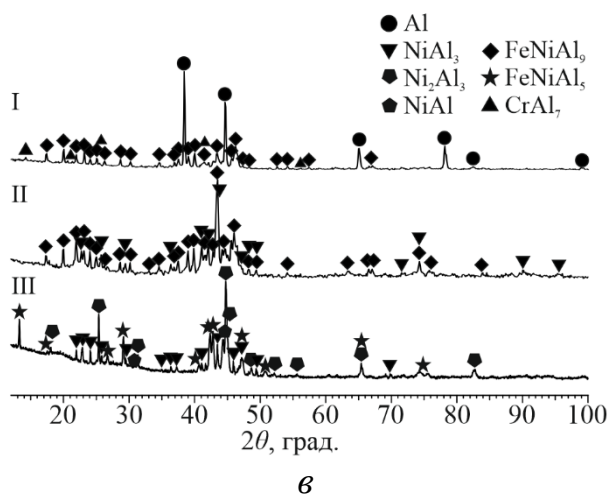
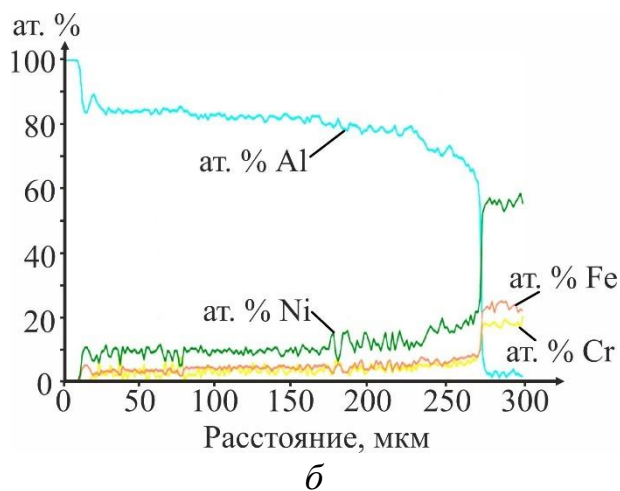
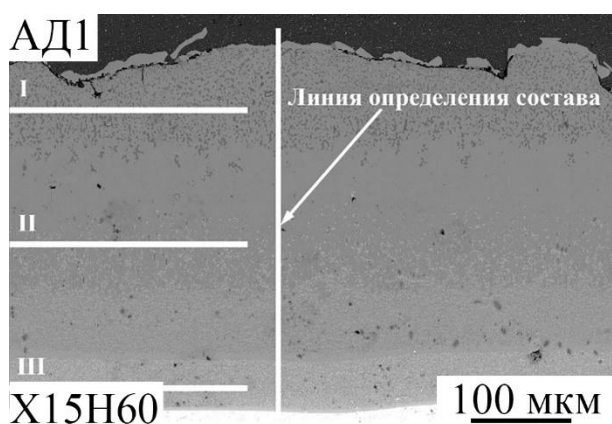


Рис. 3.18. СЭМ-изображение ДЗ на границе композита X15H60 + АД1 после нагрева при 630 °С в течение 100 ч (а), распределение химических элементов по толщине ДЗ (б) и дифрактограммы, снятые на различной глубине ДЗ (в)

Цветовой градиент изображения при работе на электронном микроскопе в режиме Z –контраста позволил косвенно судить о степени «насыщенности» диффузионной зоны более легкими (Al) и более тяжелыми (Fe, Ni, Cr) элементами и визуально разделить ее на пять областей (рис. 3.19). Более детальные металлографические исследования показали, что первая область диффузионной зоны, примыкающая к слою АД1 (рис. 3.19, б), представляет собой светлую матрицу состава ~85 ат. % Al, ~11 ат. % Ni, ~4 ат. % Fe, внутри которой расположены дисперсные темные округлые включения, содержащие ~87,5 ат. % Al, ~12,5 ат. % Cr. По составу указанные «светлые» участки наиболее соответствуют тройному интерметаллиду FeNiAl₉ (фаза τ₁), а «темные» участки - соединению CrAl₇ (фаза θ). В некоторых источниках θ-фаза обозначается как Cr₂Al₁₃ (Cr₇Al₄₅). Результаты

рентгенофазового анализа данной области диффузионной зоны приведены на рис. 3.18, в.

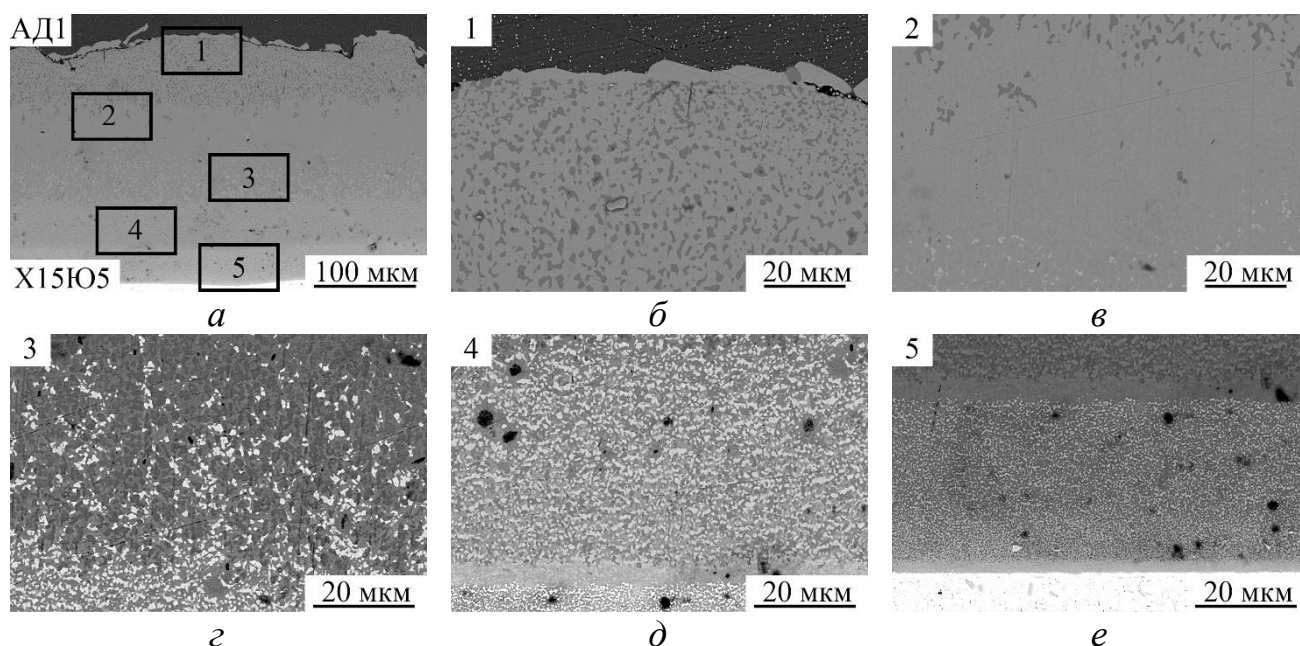


Рис. 3.19. СЭМ-изображения различных областей ДЗ (1, 2, 3, 4 и 5) на границе композита X15H60 + АД1 после нагрева при 630 °С в течение 100 ч

Во второй области (рис. 3.19, в) более темные участки соответствуют интерметаллиду FeNiAl_9 , а светлые, состоящие из ~82 ат. % Al, ~8 ат. % Ni, ~2,5 ат. % Fe и ~7,5 ат. % Cr, представляют собой то же соединение, в котором, однако, часть атомов железа и никеля замещена атомами хрома. Выше отмечалось, что в бинарной системе Al-Ni образуется единственное соединение, являющееся дальтони́дом — это π -фаза или соединение NiAl_3 (75 ат. % Al, 25 ат. % Ni). В некоторых работах отмечается, что в нем путем замещения может растворяться до 4 ат. % Fe. С другой стороны, в системе Ni-Cr-Al возможно образование фазы $(\text{Ni,Cr})\text{Al}_3$, в которой часть атомов никеля замещена атомами хрома. Некоторое смещение наблюдаемых на дифрактограмме рефлексов (рис. 3.18, в) относительно табличных положений для фазы FeNiAl_9 позволяет говорить об образовании соединения типа $(\text{Fe,Ni,Cr})\text{Al}_9$.

На равном удалении от слоя АД1 и X15H60 расположена третья область диффузионной зоны (рис. 3.19, г), характеризующаяся мелкодисперсным строением. В ней, помимо ранее обнаруженных включений фаз FeNiAl_9 и $(\text{Fe,Ni,Cr})\text{Al}_9$, присутствуют светлые включения состава ~77 ат. % Al, ~23 ат. % Ni,

соответствующие интерметаллиду NiAl_3 . Рентгеновские рефлексы последнего имеются на дифрактограмме данной области диффузионной зоны (рис. 3.18, в).

Четвертая область диффузионной зоны (рис. 3.19, д) при идентичном составе с третьей характеризуется еще более мелкодисперсным строением с ярко выраженной увеличенной долей включений NiAl_3 .

В структуре пятой области диффузионной зоны (рис. 3.19, е) имеется темная матрица без ранее наблюдавшейся цветовой дифференциации, ее состав ~ 76 ат. % Al, $\sim 8,5$ ат. % Ni, ~ 5 ат. % Fe и ~ 10 ат. % Cr. Наиболее вероятно указанный состав соответствует соединению FeNiAl_5 с растворенными в нем железом и хромом. Данный факт находит отражение и на соответствующей дифрактограмме (рис. 3.18, в). Обозначим обнаруженную фазу как $(\text{Fe,Ni,Cr})\text{Al}_5$. В матричной фазе равномерно распределены светлые включения интерметаллида NiAl_3 .

К сплаву X15H60 примыкает сплошная прослойка (рис. 3.20), которая, в среднем, содержит ~ 50 ат. % Al, ~ 30 ат. % Ni, ~ 12 ат. % Fe и ~ 8 ат. % Cr и, в совокупности с результатами рентгенофазового анализа (рис. 3.18, в), наиболее вероятно соответствует интерметаллиду NiAl (β -фаза). Известно, что β -фаза имеет весьма широкую область гомогенности и, согласно литературным данным, может в значительных количествах растворять железо Fe и до 8-12 % Cr. Обозначим обнаруженную фазу как $(\text{Ni,Fe,Cr})\text{Al}$.

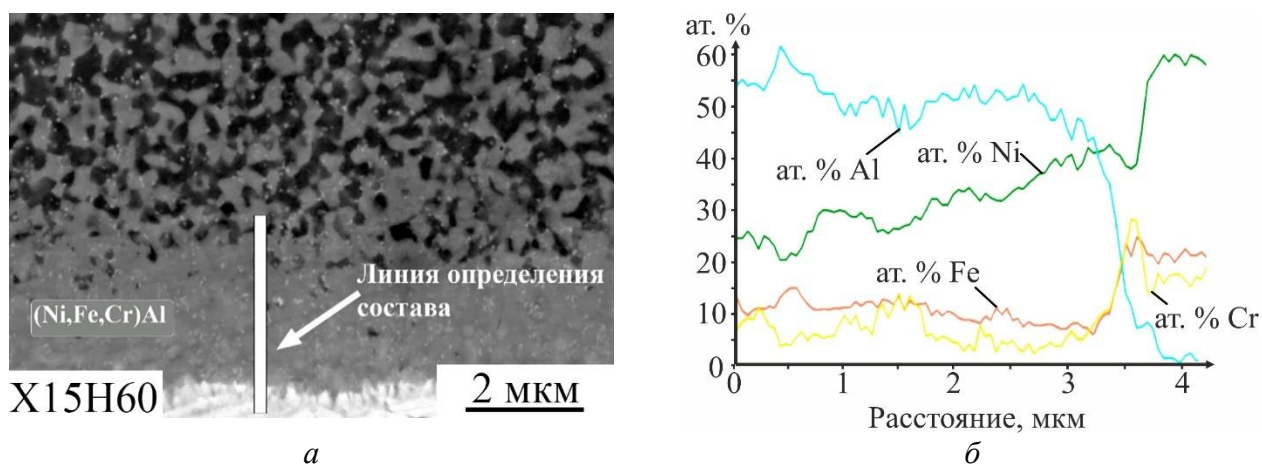


Рис. 3.20. СЭМ-изображение (а) сплошной прослойки на границе «ДЗ- сплав X15H60» после нагрева при $630\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 100 ч и распределение элементов по ее толщине (б)

3.2.2 Влияние нагревов на процессы формирования зон диффузионного взаимодействия на основе алюминидов Fe

Для формирования диффузионной зоны на основе бинарных и легированных алюминидов Fe проводили нагревы сваренных взрывом композитов Ст20880 + АД1, Х15Ю5 + АД1, Х23Ю5 + АД1, 08Х18Н10 + АД1 и ХН32Т + АД1 при температурах 580-630 °С в течение 0,5-20 ч. Количественные результаты исследования зарождения и формирования диффузионной зоны представлены на рис. 3.21.

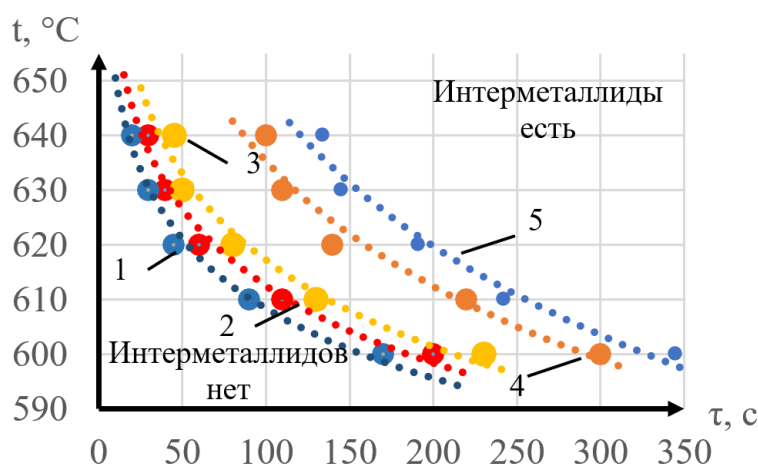


Рис. 3.21. Температурно-временная зависимость зарождения интерметаллидов в сваренных взрывом композициях Ст20880 + АД1 (1), Х15Ю5 + АД1 (2), Х23Ю5 + АД1 (3), 08Х18Н10 + АД1 (4) и ХН32Т + АД1 (5)

В композите Ст20880 + АД1 при малых временах выдержки со стороны стали вдоль границы с оплавом начинает формироваться тонкая интерметаллидная прослойка Fe_2Al_5 . После полного «поглощения» оплавов (рис. 3.22) формируется сплошная диффузионная зона, состоящая из двух прослоек: интерметаллида Fe_2Al_5 , расположенного со стороны стали и составляющего основную часть диффузионной зоны, и тонкой (до 10 мкм) прослойки интерметаллида $FeAl_3$ со стороны алюминия. Микротвердость слоя Fe_2Al_5 ~12 ГПа.

На межслойных границах композитов Х15Ю5 + АД1 и Х23Ю5 + АД1 формирование диффузионной зоны происходит в той же последовательности, как было описано выше. После нагрева наблюдается значительная неоднородность структуры по толщине диффузионной зоны, которая состоит из двух визуально различимых прослоек, соответствующих интерметаллидам Fe_2Al_5 со стороны сплавов и $FeAl_3$ со стороны алюминия (до 7 мкм) (рис. 3.23 и 3.24).

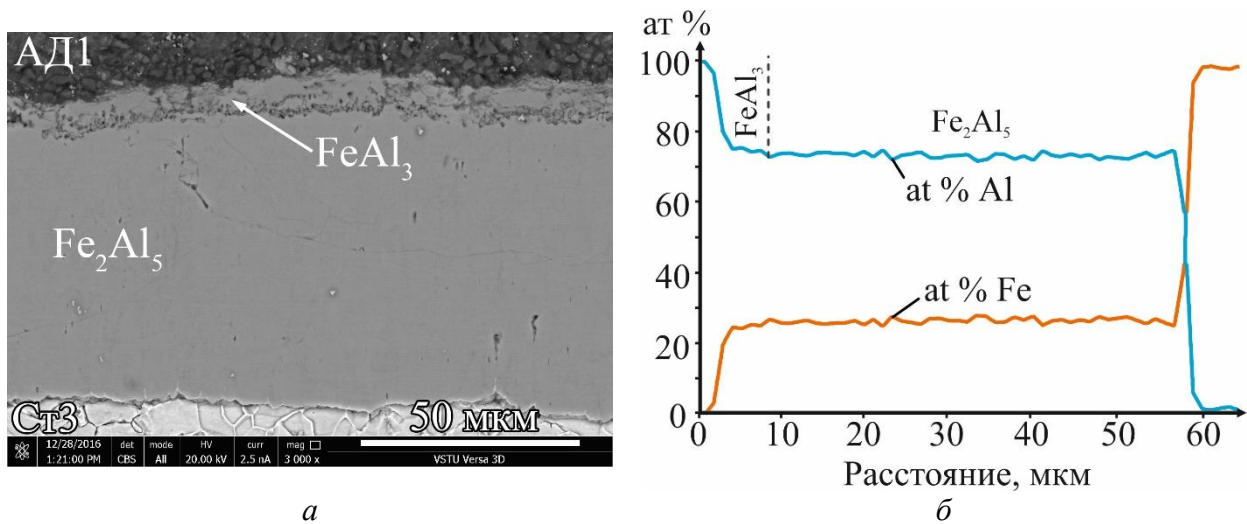
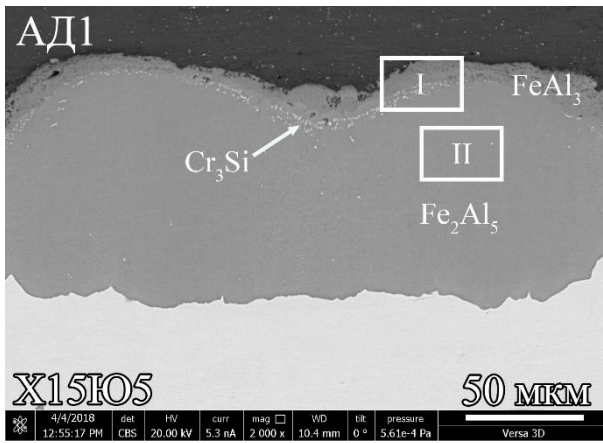
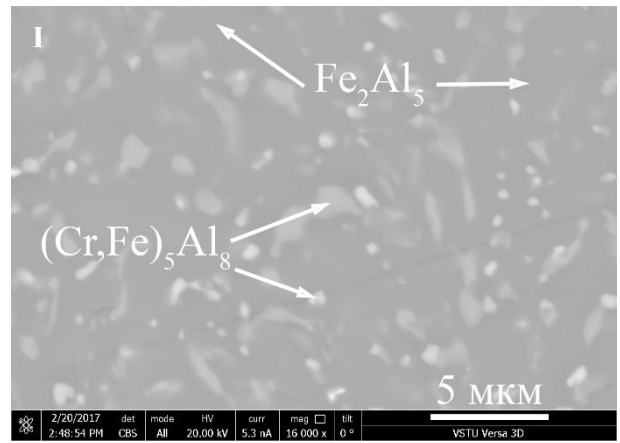


Рис. 3.22. СЭМ-изображение структуры ДЗ с участком оплавленного металла в композите Ст20880+АД1 после нагрева при 630 °С в течение 1 ч (а) и распределение химических элементов по ее толщине (б)

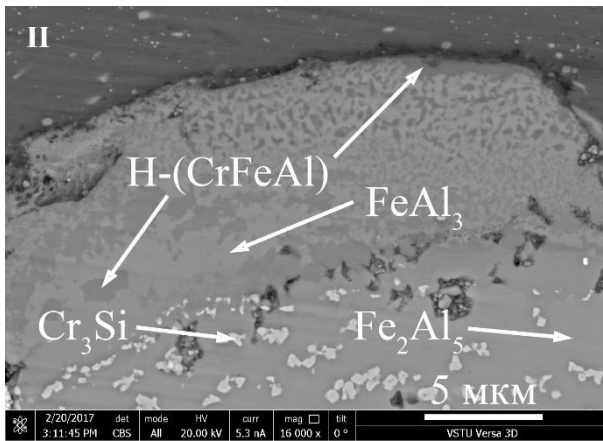
Более детальное изучение структуры диффузионной зоны позволило установить присутствие в составе прослойки Fe_2Al_5 равномерно распределенных включений малых размеров (0,5-2,5 мкм), содержащих 59 ат. % Al и 22 ат. % Cr и 19 ат. % Fe, и соответствующих интерметаллиду $(\text{Cr,Fe})_5\text{Al}_8$ (рис. 3.23, в) с большой областью гомогенности. Формирование включений фазы $(\text{Cr,Fe})_5\text{Al}_8$ обусловлено ограниченной растворимостью Cr в Fe_2Al_5 (до 3 ат. %). В составе прослойки FeAl_3 (рис. 3.23, г) отмечено присутствие включений фазы, содержащей 80 ат. % Al, 7 ат. % Fe и 13 ат. % Cr, что стехиометрически соответствует метастабильной фазе $\text{H}(\text{CrFeAl})$ (P63/m) [204]. На границе интерметаллидных прослоек идентифицировано скопление включений силицида хрома Cr_3Si (состава 24 ат. % Si и 76 ат. % Cr), образовавшихся за счет выделения избыточного хрома из интерметаллидных фаз в процессе охлаждения и его взаимодействия с Si, содержащимся в алюминии (<0,3 %) и фехралаи (<0,7 %). Несмотря на малые размеры включений рентгенофазовый анализ (рис. 3.25) позволил идентифицировать фазы Fe_2Al_5 , FeAl_3 , Cr_3Si и Cr_5Al_8 . Микротвердость диффузионной зоны снизилась до 10 ГПа в сравнении с бинарной системой, что связано со снижением дефектности интерметаллида Fe_2Al_5 при его легировании Cr.



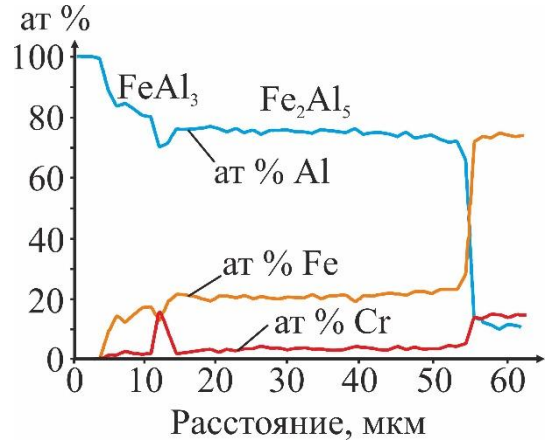
a



б

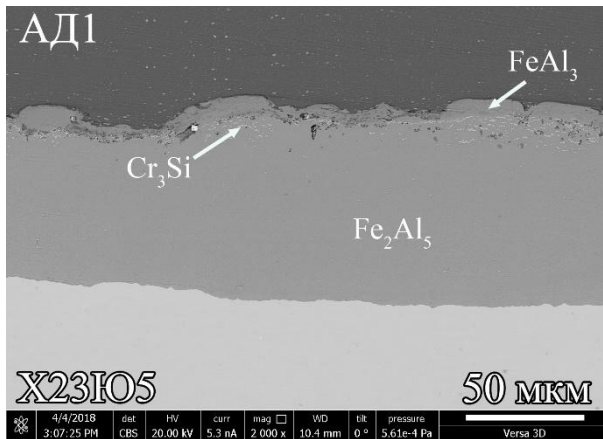


в

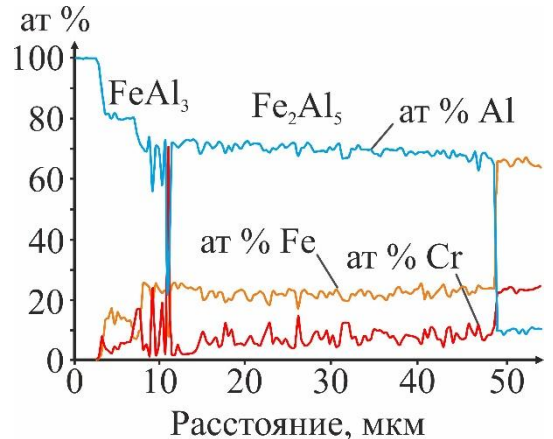


г

Рис. 3.23. СЭМ-изображения ДЗ на границе композита X15Ю5 + АД1 после нагрева при 630 °С в течение 1 ч (*a-в*) и распределение химических элементов по ее толщине (*г*)



a



б

Рис. 3.24. СЭМ-изображение ДЗ на границе композита X23Ю5 + АД1 после нагрева при 630 °С в течение 1 ч (*a*) и распределение химических элементов по ее толщине (*б*)

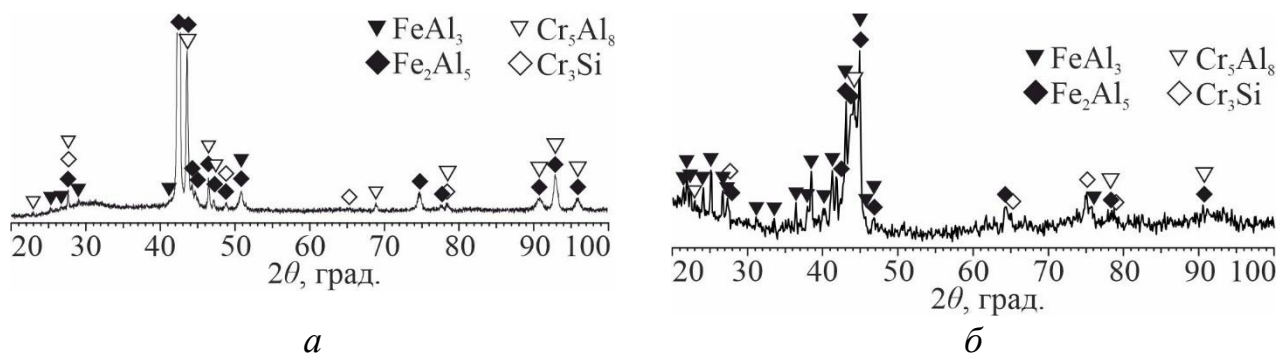


Рис. 3.25. Дифрактограммы ДЗ на границе композитов X15Ю5 + АД1 (а) и X23Ю5 + АД1 (б) после нагрева при 630 °С в течение 1 ч

На межслойной границе 08X18H10 + АД1 (рис. 3.26) после растворения оплавленного металла диффузионная зона состоит, как и в ранее рассмотренных случаях, из двух прослоек с растворенными в них до 6 ат. % Cr и до 8 ат. % Ni (рис. 3.23, в, г). Сопоставление данных ЭДС (рис. 3.26) и РФА (рис. 3.27) позволило установить, что со стороны алюминия формируется интерметаллид $FeAl_3$, а со стороны стали прослойка представляет собой смесь интерметаллидов Fe_2Al_5 и $FeNiAl_5$. Рост прослойки со стороны стали не имеет доминирующий характер (как в рассмотренных выше композициях), а прослойка $FeAl_3$ достигает значительной толщины (40 мкм за 1 ч). Микротвердость прослоек значительно меньше, чем в бинарной (Fe-Al) и тройной (Fe-Cr-Al) системах, и составляет 7,5 ГПа.

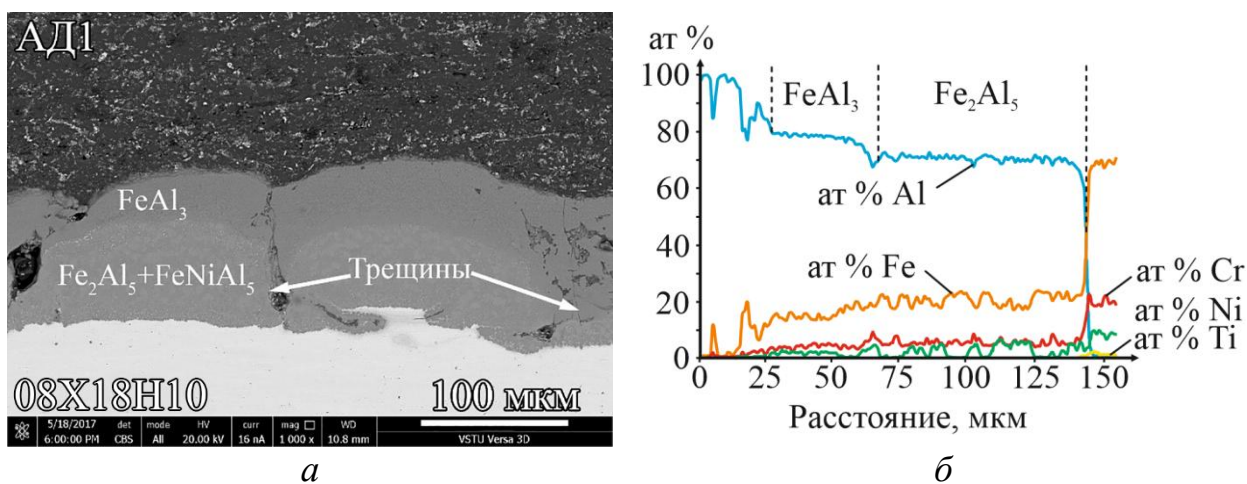


Рис. 3.26. СЭМ-изображение ДЗ на границе композита 08X18H10 + АД1 с участком оплавленного металла после нагрева при 630 °С в течение 1 ч (а) и распределение химических элементов по ее толщине (б)

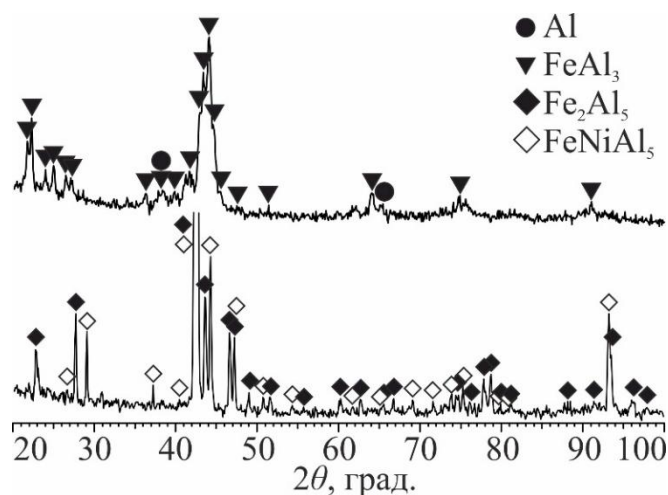
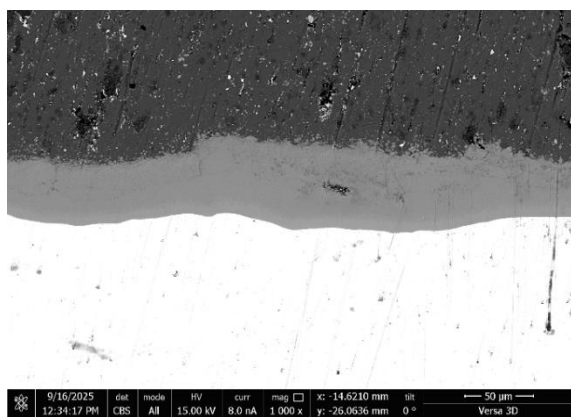
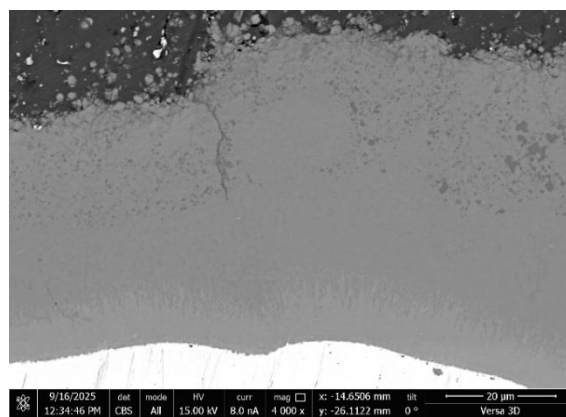


Рис. 3.27. Дифрактограммы, снятые в двух сечениях ДЗ на границе композита 08X18Н10 + АД1 после нагрева при 630 °С в течение 1 ч

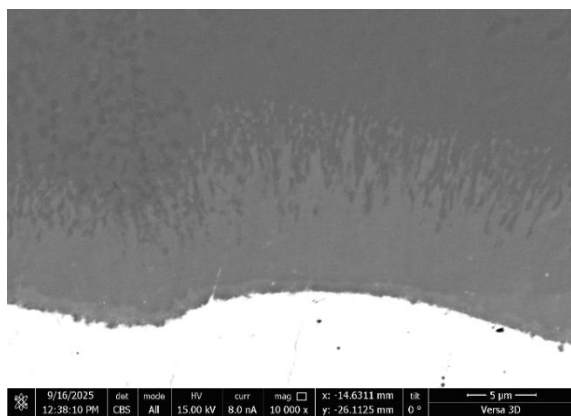
Аналогичные процессы наблюдаются и в композите ХН32Т+АД1 (рис. 3.28). После поглощения оплавленного металла на границе раздела формируются две прослойки: более толстая прослойка со стороны алюминия, состав которой соответствует смеси интерметаллидов FeAl_3 и, вероятно, α -фазы $\text{Al}_{26,33}\text{Cr}_{7,8}\text{Ni}_{3,2}$ (карточка базы данных PDF – 2 № 00-066-0700) и более тонкая прослойка со стороны сплава ХН32Т. Согласно результатам ЭДС и РФА, состав последней приближается к интерметаллиду FeNiAl_9 .



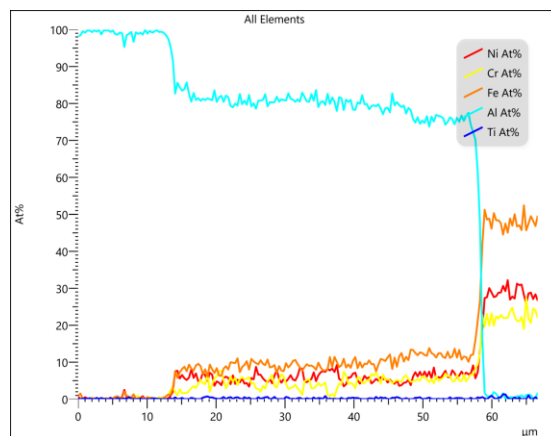
а



б

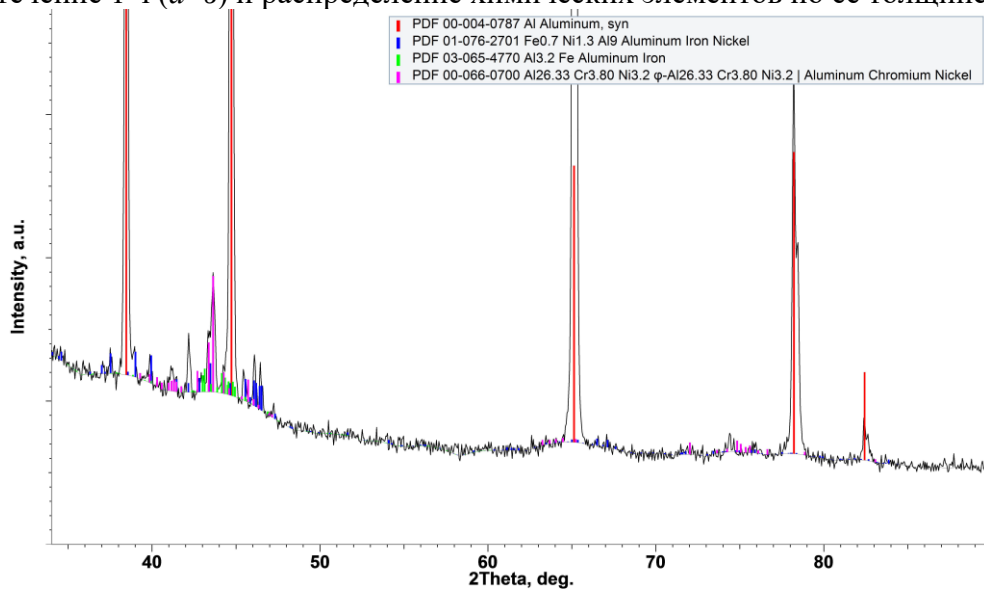


б

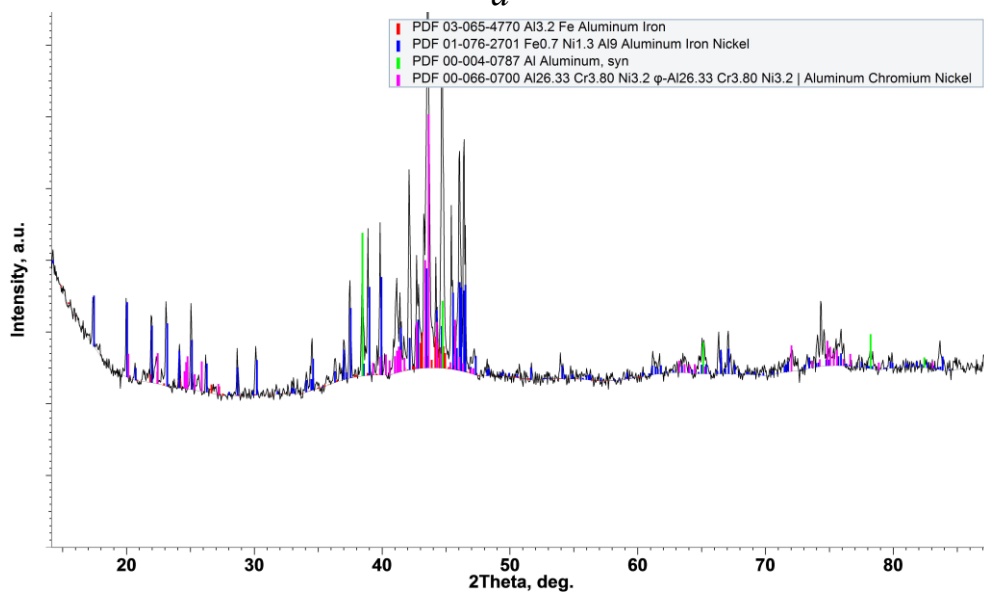


з

Рис. 3.28. СЭМ-изображения ДЗ на границе композита ХН32Т + АД1 после нагрева при 630 °С в течение 1 ч (а- в) и распределение химических элементов по ее толщине (з)



а



б

Рис. 3.29. Дифрактограммы, снятые в двух сечениях ДЗ на границе композита ХН32Т + АД1 после нагрева при 630 °С в течение 1 ч

Анализ полученных экспериментальных данных (рис. 3.30) показал, что интенсивность роста диффузионной зоны в системе Fe-Cr-Al, содержащей 15 ат. % Cr, выше, чем в бинарной Fe-Al. Увеличение содержания Cr до 23 ат. % приводит к значительному снижению интенсивности диффузионных процессов. В композициях 08X18H10 + АД1 и ХН32Т + АД1 замедление роста диффузионной зоны обусловлено сложным легированием и ГЦК-решеткой (в отличие от ОЦК-решетки в Ст20880 и Х15Ю5).

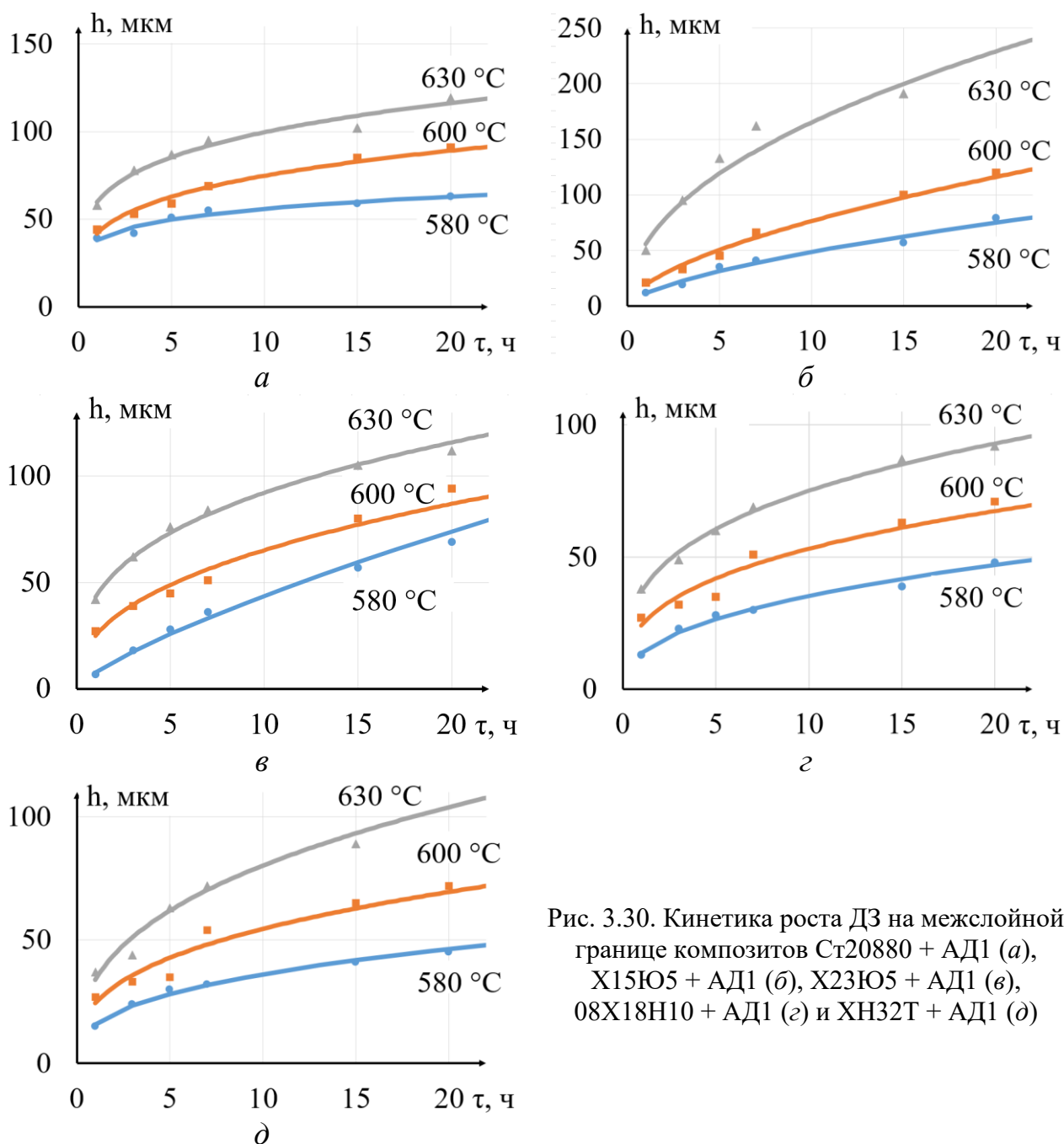


Рис. 3.30. Кинетика роста ДЗ на межслойной границе композитов Ст20880 + АД1 (а), Х15Ю5 + АД1 (б), Х23Ю5 + АД1 (в), 08X18H10 + АД1 (г) и ХН32Т + АД1 (д)

Преобразование уравнения (2.15) путем подстановки в него вычисленных по экспериментальным данным значений энергии зарождения и роста диффузионной зоны в условиях твердофазного взаимодействия, позволило получить эмпирические зависимости, позволяющие рассчитывать толщину диффузионных слоев, для контроля кинетики фазовых превращений на границе сваренных взрывом сплавов (табл. 3.4).

Таблица 3.4. Эмпирические зависимости, описывающие кинетику роста диффузионной зоны при нагревах сваренных взрывом композитов

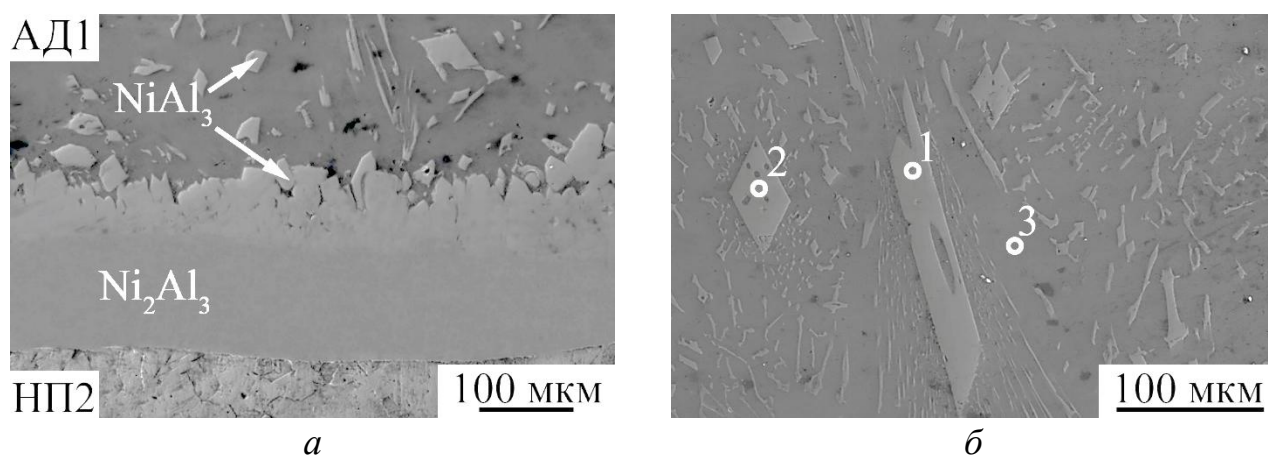
Композит	Уравнение роста ДЗ
НП2+ АД1	$h^2 = 0,38 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{176110}{RT}\right) \cdot \left[\tau - 0,786 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{120950}{RT}\right)\right]$
X20H80+ АД1	$h^2 = 9,3 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{113807}{RT}\right) \cdot \left[\tau - 2,0 \cdot 10^{-10} \cdot \exp\left(\frac{208216}{RT}\right)\right]$
X15H60+ АД1	$h^2 = 3,8 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(-\frac{58655}{RT}\right) \cdot \left[\tau - 3,2 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(\frac{178894}{RT}\right)\right]$
Ст20880+ АД1	$h^2 = 1,29 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{222398}{RT}\right) \cdot \left[\tau - 9,6 \cdot 10^{-20} \cdot \exp\left(\frac{355139}{RT}\right)\right]$
X15Ю5+ АД1	$h^2 = 3,21 \cdot 10^{18} \cdot \exp\left(-\frac{326565}{RT}\right) \cdot \left[\tau - 2,9 \cdot 10^{-16} \cdot \exp\left(\frac{297303}{RT}\right)\right]$
X23Ю5+ АД1	$h^2 = 5,11 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{197903}{RT}\right) \cdot \left[\tau - 1,6 \cdot 10^{-17} \cdot \exp\left(\frac{317955}{RT}\right)\right]$
08X18H10+ АД1	$h^2 = 5,62 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{219073}{RT}\right) \cdot \left[\tau - 3,6 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(\frac{164926}{RT}\right)\right]$
XH32T+АД1	$h^2 = 3,17 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{195874}{RT}\right) \cdot \left[\tau - 4,62 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(\frac{157641}{RT}\right)\right]$

3.3 Исследование процесса диффузионного взаимодействия на межслойных границах сваренных взрывом композитов в присутствии жидкой фазы

Как показали проведенные исследования, в сваренных взрывом соединениях, даже с учетом очистки соединяемых поверхностей кумулятивной струей, процессы твердофазной диффузии протекают довольно медленно, что ведёт к излишним энергозатратам при производстве диффузионных покрытий. В связи с этим для повышения интенсивности диффузионного взаимодействия термообработку сваренных взрывом композитов также осуществляли в присутствии жидкой фазы (при температурах, превышающих точку эвтектического превращения в системе и точку ликвидус более легкоплавкой составляющей).

3.3.1 Влияние нагревов на процессы формирования зон диффузионного взаимодействия на основе алюминидов Ni

На первом этапе проводили исследования межслойной границы композита НП2+АД1 после его нагрева в условиях контактного плавления (640 °С) и выше температуры плавления алюминия (670 – 700 °С). Исследования показали, что термообработка, как первом случае, так и во втором, приводит к образованию на межслойной границе сплошной диффузионной зоны, состоящей из двух прослоек, разделенных четкой границей (рис. 3.31). Более светлая фаза $NiAl_3$ со стороны алюминия формировалась как в виде вытянутых вдоль границы ячеистых образований, так и в виде образований игольчатой и округлой формы твердостью около 7,5 ГПа, объемное содержание которых в алюминиевой матрице увеличивалось с ростом температуры термообработки. Фаза Ni_2Al_3 со стороны никеля формировалась в виде сплошной прослойки постоянной толщины твердостью 9,7 ГПа. К сплошной прослойке со стороны алюминия примыкает зона закристаллизовавшегося расплава с включениями интерметаллида $NiAl_3$ (рис. 3.31).



Содержание элемента, ат. %			
№	Ni	Al	Фаза
1	24,88	75,12	$NiAl_3$
2	24,23	75,77	$NiAl_3$
3	-	100	Al

в

Рис. 3.31. СЭМ-изображения сплошной ДЗ (а) и закристаллизовавшегося расплава (б) в композите НП2+АД1 после нагрева при 700 °С в течение 5 ч с результатами ЭДС анализа химического состава (в)

Формирование ее структуры по аналогии с рассуждениями, изложенными в работе [205], можно объяснить ростом и разрушением интерметаллида $NiAl_3$ при

нагреве под действием напряжений, возникающих вследствие различий в объемах прореагировавшего никеля и интерметаллида.

Концентрация (рис. 3.32, 3.33) включений интерметаллида $NiAl_3$ меняется с увеличением времени выдержки. Так, например, после нагрева при $700\text{ }^\circ\text{C}$ и 15-минутной выдержке концентрация включений в общем объеме закристаллизовавшегося алюминиевого слоя составляет около 8-10 %, при часовой выдержке – 15-17 %, при 10 ч – 23-25 %, а при 50 ч – 62-65 %. При длительных временах выдержки наблюдается и значительное порообразование.

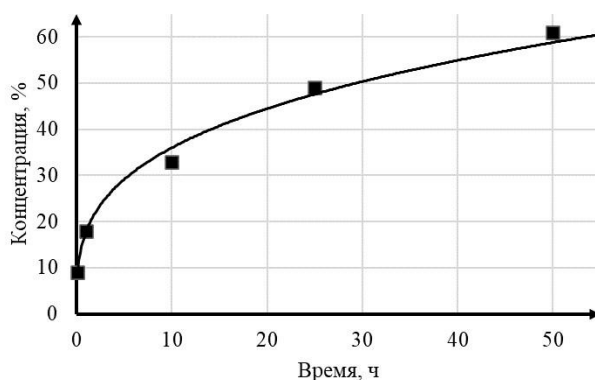


Рис. 3.32. Влияние времени выдержки при $700\text{ }^\circ\text{C}$ на концентрацию фрагментов $NiAl_3$ в закристаллизовавшемся алюминиевом слое.

Суммарная толщина сплошной диффузионной зоны увеличивалась с ростом температуры нагрева и времени выдержки. Так, например, если после нагрева при $640\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч она составляла 140 мкм, то при 670 и $700\text{ }^\circ\text{C}$ - 220 мкм и 245 мкм соответственно (рис. 3.34).

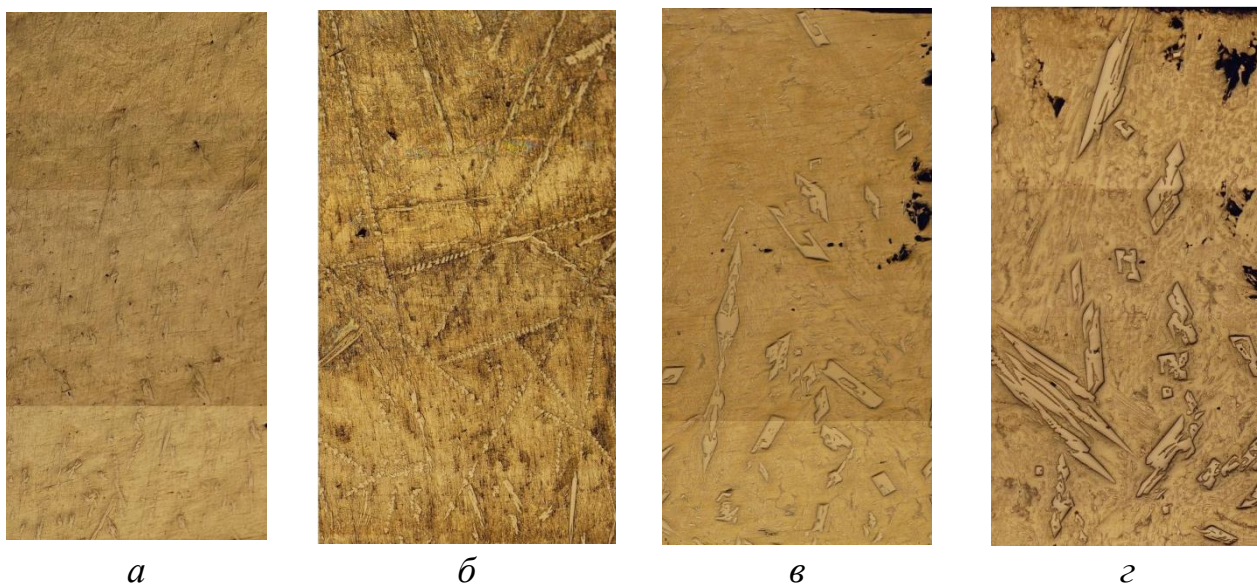


Рис. 3.33. Микроструктура закристаллизовавшегося расплава алюминия после нагрева при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение: а – 15 мин; б – 1 ч; в – 10 ч; г – 50 ч

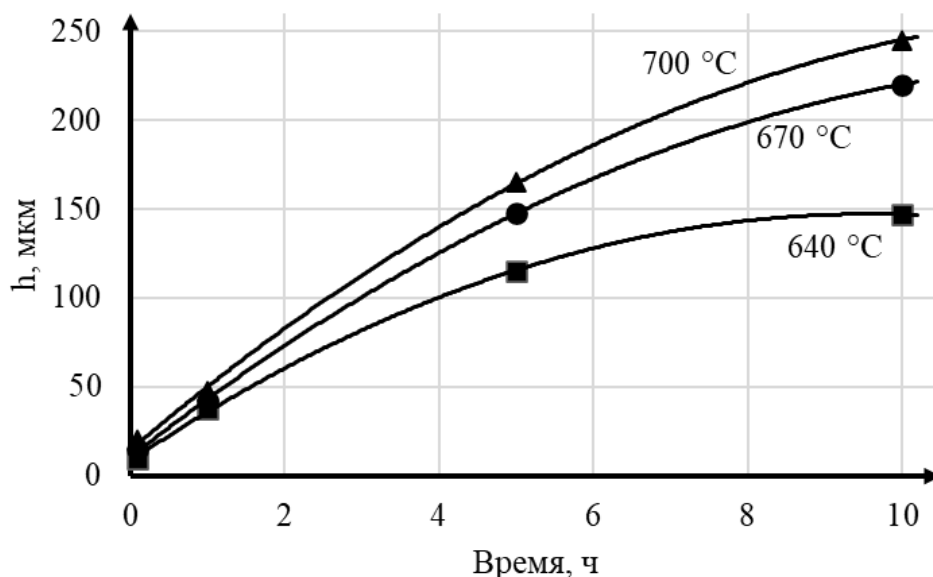


Рис. 3.34. Кинетика роста сплошной ДЗ в композите НП2 + АД1

Исследования сваренного взрывом композита состава Х20Н80 + АД1 после нагрева по режиму 700 °С, 5 ч показали, что процессы взаимодействия в присутствии жидкой фазы протекают по всей глубине алюминиевого слоя. Формирующаяся структура диффузионной зоны (рис. 3.35, а) визуально практически идентична получаемой при твердофазном взаимодействии и ее можно условно разделить на три основных области: темную сплошную прослойку состава ~78,5 ат. % Al, ~12 ат. % Ni и ~10,5 ат. % Cr на поверхности закристаллизовавшегося расплава; область с темными дисперсными включениями того же состава что и сплошная прослойка в светлой матрице (~74,3 ат. % Al, ~25,7 ат. % Ni) (рис. 3.35, б); мелкодисперсную область на границе со сплавом Х20Н80 (рис. 3.35, в). Из сопоставления данных ЭДС и РФА (рис. 3.36) в различных сечениях диффузионной зоны можно сделать вывод о том, что сплошная прослойка и включения темного цвета представляют собой φ -фазу $Al_{26,33}Cr_{7,8}Ni_{3,2}$ – фазу, образовавшуюся в результате высокой скорости охлаждения, а светлая матрица – алюминид $NiAl_3$. В мелкодисперсной области идентифицируются алюминиды Ni_2Al_3 и $NiAl_3$, а также, возможно, присутствуют следы φ -фазы.

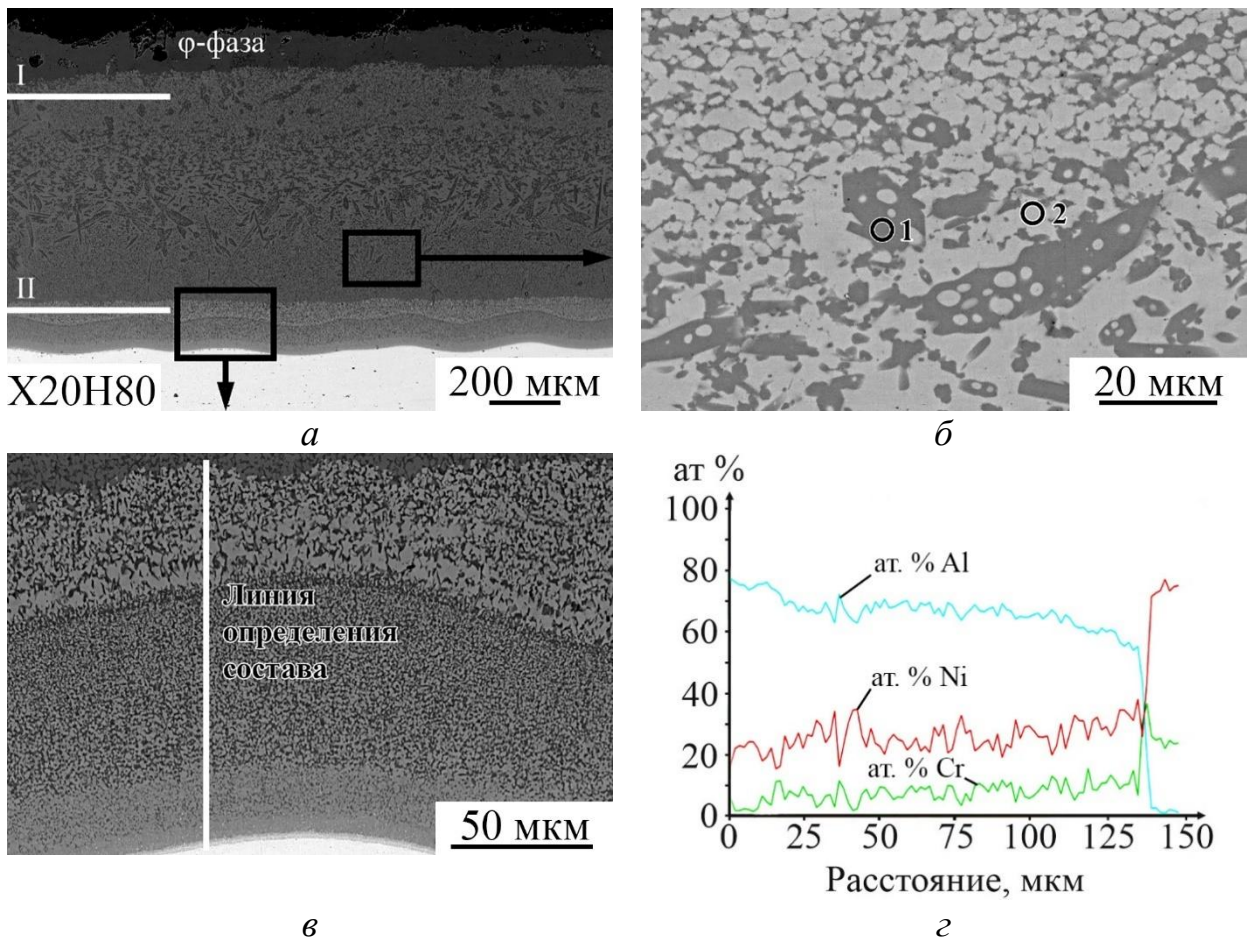


Рис. 3.35. СЭМ-изображения различных областей ДЗ в композите X20H80 + АД1 после нагрева по режиму 700 °С, 5 ч (а - в) и распределение элементов по глубине мелкодисперсной области (г). Римскими цифрами показаны сечения ДЗ, в которых проводился рентгенофазовый анализ

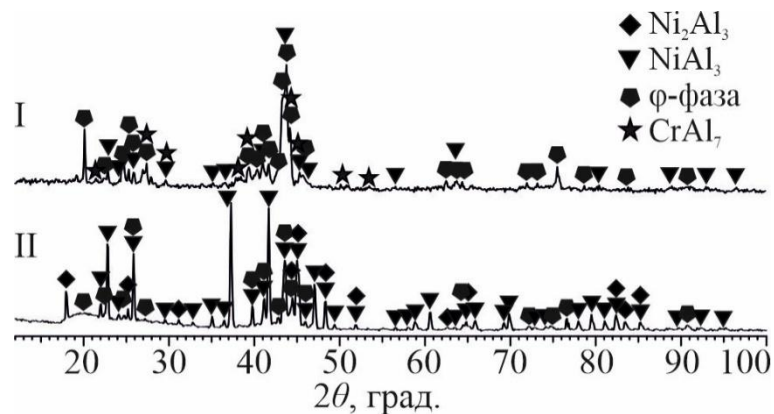


Рис. 3.36. Дифрактограммы, снятые на различной глубине ДЗ (см. рис. 3.35, а) в композите X20H80 + АД1 после нагрева по режиму 700 °С, 5 ч

Металлографические исследования композита X15H60 + АД1 после нагрева по режиму 700 °С, 5 ч показали, что сформировавшаяся диффузионная зона толщиной ~ 500 мкм имеет преимущественно игольчатое строение с характерными

для продуктов неравновесной кристаллизации неоднородными по химическому составу крупными фрагментами структуры (рис. 3.37).

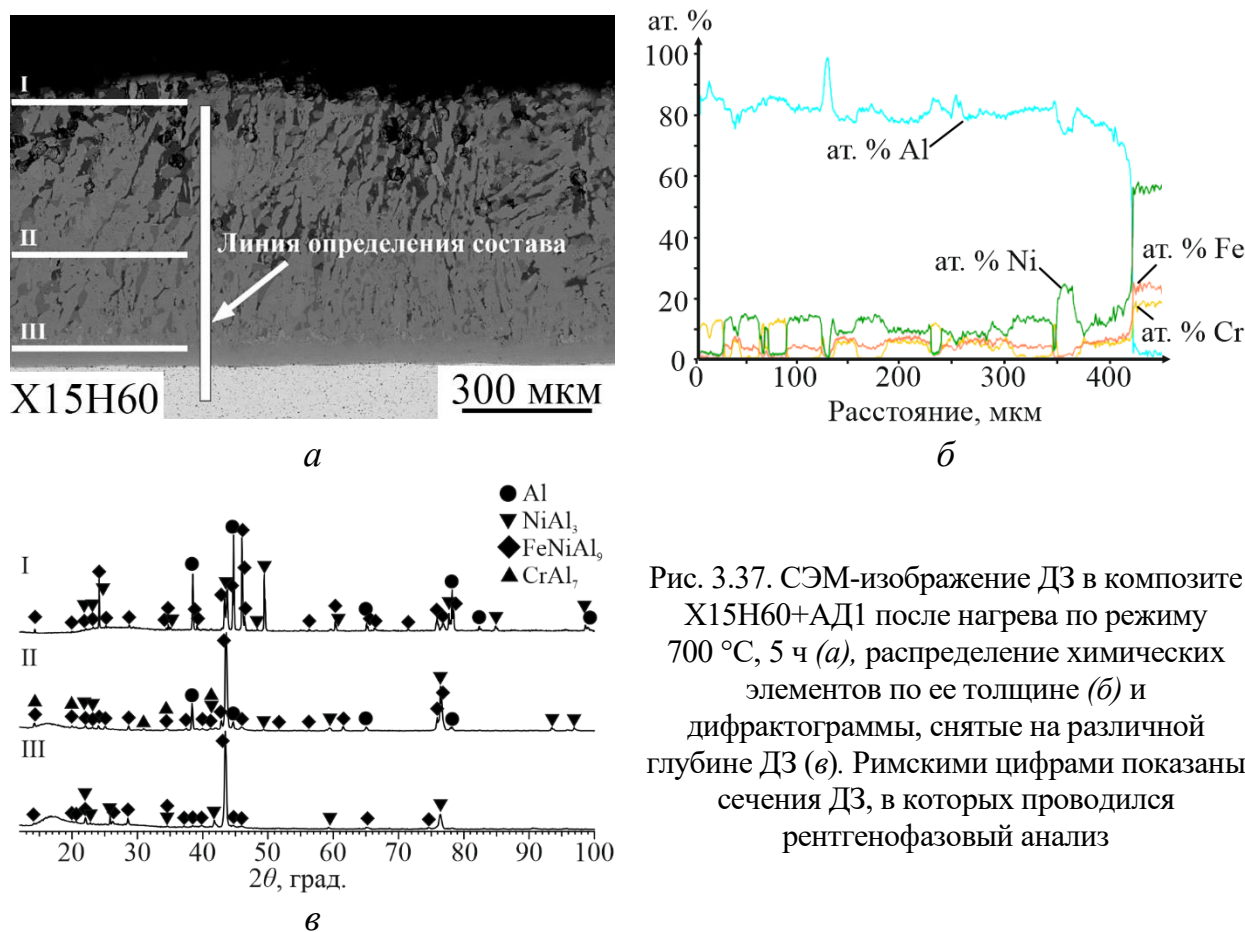


Рис. 3.37. СЭМ-изображение ДЗ в композите X15H60+АД1 после нагрева по режиму 700 °С, 5 ч (а), распределение химических элементов по ее толщине (б) и дифрактограммы, снятые на различной глубине ДЗ (в). Римскими цифрами показаны сечения ДЗ, в которых проводился рентгенофазовый анализ

Визуально диффузионную зону, сформированную в композите X15H60+АД1 в присутствии жидкой фазы, можно разделить на две области: область с крупными фрагментами структуры (рис. 3.38, а, б) и область с мелкодисперсным строением, примыкающую к сплаву X15H60 (рис. 3.38, в). Металлографические исследования, рентгенофазовый и ЭДС анализ показали (рис. 3.37, 3.38), что в первой области диффузионной зоны, помимо участков непрореагировавшего алюминия (наиболее темные по цвету), присутствуют крупные включения темно-серого цвета, соответствующие по составу (~86,5 ат. % Al, ~13,5 ат. % Cr) фазе CrAl₇, находящиеся в матрице серого цвета различных оттенков: более темные участки состава ~ 81 ат. % Al, ~14 ат. % Ni, ~5 ат. % Fe представляют собой фазу FeNiAl₉, а более светлые с составом ~79 ат. % Al, ~10 ат. % Ni, ~6 ат. % Fe и ~5 ат. % Cr - фазу (Fe,Ni,Cr)Al₉ (рис. 3.38, б). Последняя, в отличие от аналогичной фазы, обнаруженной при твердофазном взаимодействии, характеризуется практически равным содержанием Fe и Cr. На

границе между областью крупных фрагментов и мелкодисперсной областью сосредоточены отдельные включения состава ~ 76 ат. % Al, ~ 24 ат. % Ni, принадлежащие интерметаллиду NiAl_3 (рис. 3.38, в). Анализ данных ЭДС, полученных в режиме сканирования по линии (рис. 3.38, з), свидетельствует о том, что мелкодисперсная область диффузионной зоны, наиболее вероятно, представляет собой смесь фаз $(\text{Fe,Ni,Cr})\text{Al}_9$ и NiAl_3 . В непосредственной близости к сплаву X15H60 находится светлая прослойка толщиной ~ 3 мкм, соответствующая по составу ранее обнаруженной фазе $(\text{Ni,Fe,Cr})\text{Al}$.

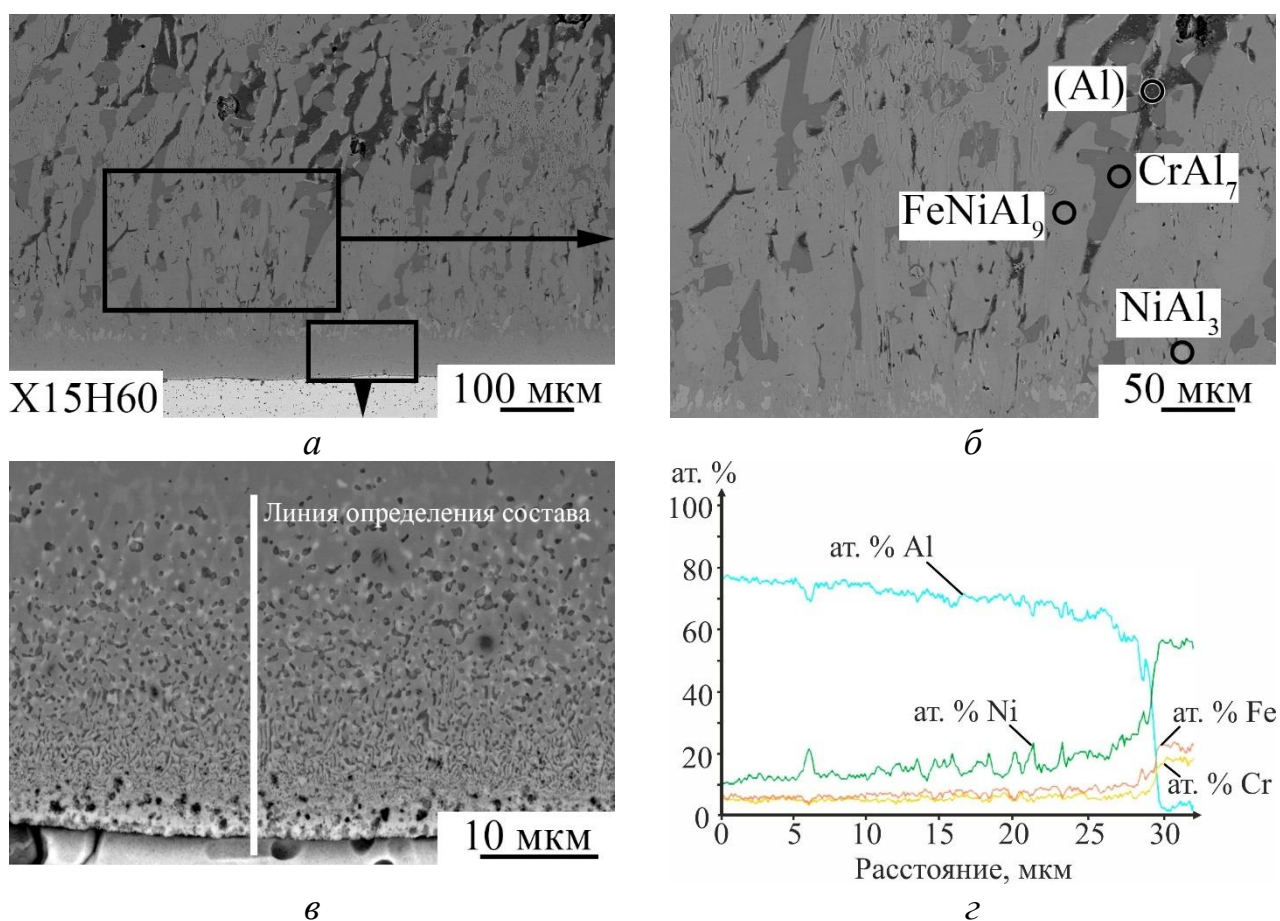


Рис. 3.38. СЭМ-изображения различных областей ДЗ в композите X15H60 + АД1 после нагрева по режиму 700 °С, 5 ч (а - в) с результатами ЭДС анализа (з)

3.3.2 Влияние нагревов на процессы формирования зон диффузионного взаимодействия на основе алюминидов Fe

Формирование диффузионных зон на основе бинарных алюминидов Fe в присутствии жидкой фазы изучали на примере композиции сталь 20880 + алюминий АД1. Металлографический анализ межслойной границы композита показал, что повышение температуры нагрева до 700 °С интенсифицирует процесс

диффузионного взаимодействия и приводит к образованию диффузионной зоны переменной толщины (рис. 3.39).

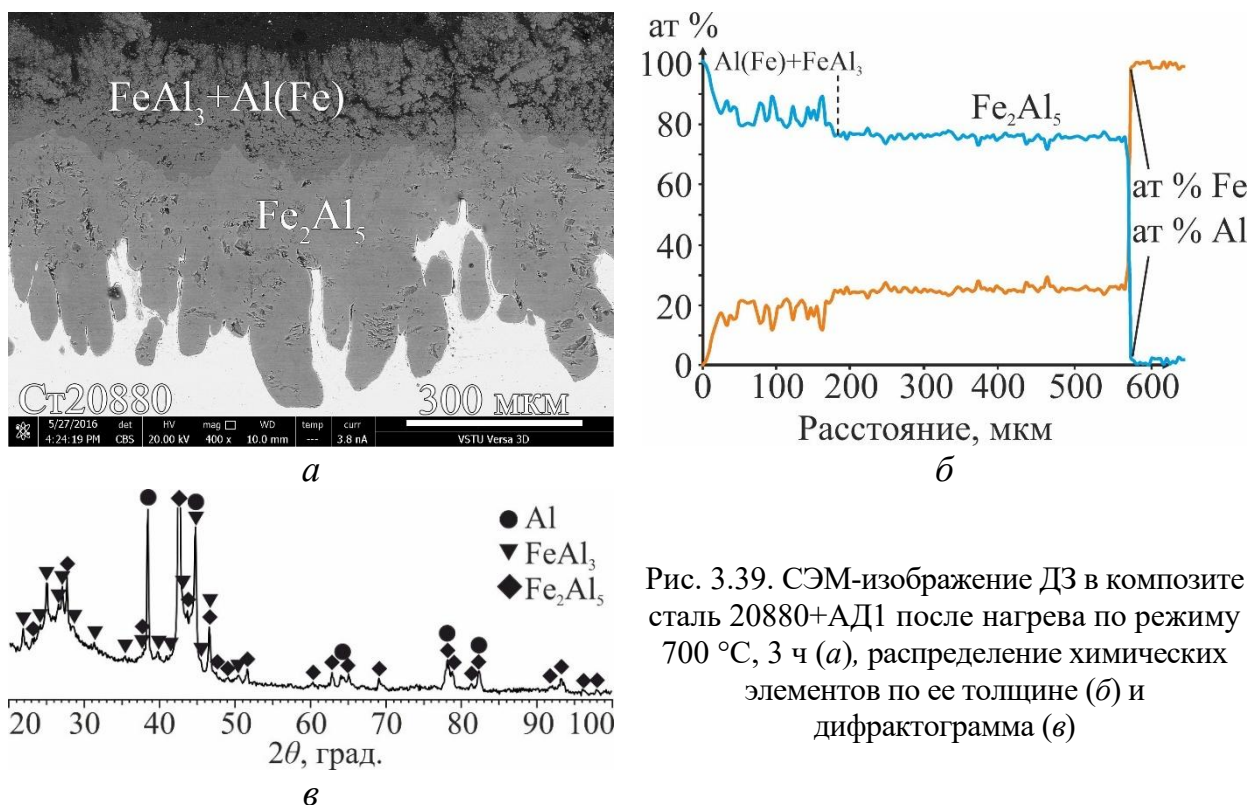


Рис. 3.39. СЭМ-изображение ДЗ в композите сталь 20880+АД1 после нагрева по режиму 700 °С, 3 ч (а), распределение химических элементов по ее толщине (б) и дифрактограмма (в)

Основными структурными составляющими диффузионной зоны, как и в случае твердофазного взаимодействия, являются интерметаллиды Fe_2Al_5 со стороны стали и $FeAl_3$ со стороны алюминия. Отделение фрагментов диффузионной зоны и их распределение в алюминиевой матрице, по аналогии с бинарной системой Ni-Al, связано с ростом и разрушением интерметаллида $FeAl_3$ при нагреве под действием напряжений, возникающих из-за различий в объемах прореагировавшего железа и интерметаллида.

После часового нагрева по всему объему алюминиевого слоя формируется структура, представляющая собой равномерно распределенные сформировавшиеся при кристаллизации дендритные включения интерметаллида $FeAl_3$ и отделившиеся от зоны реакции фрагменты $FeAl_3$ с концентрацией около 11 % (рис. 3.40). Увеличение времени выдержки сопровождается увеличением доли фрагментов интерметаллида $FeAl_3$ в алюминиевой матрице, а также уменьшением концентрации дендритных включений (рис. 3.40).

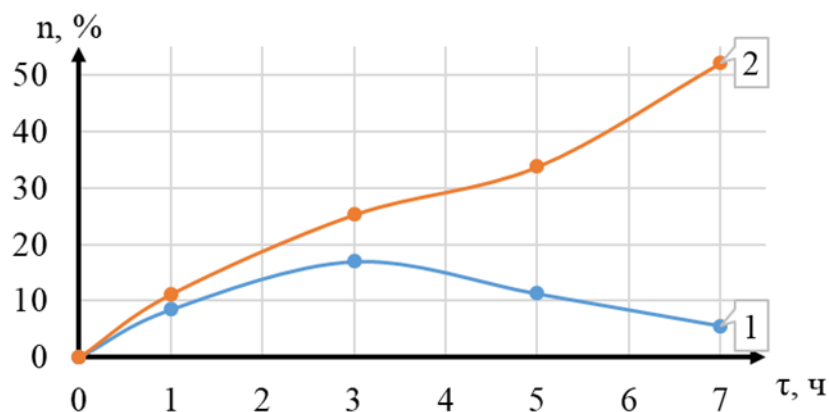
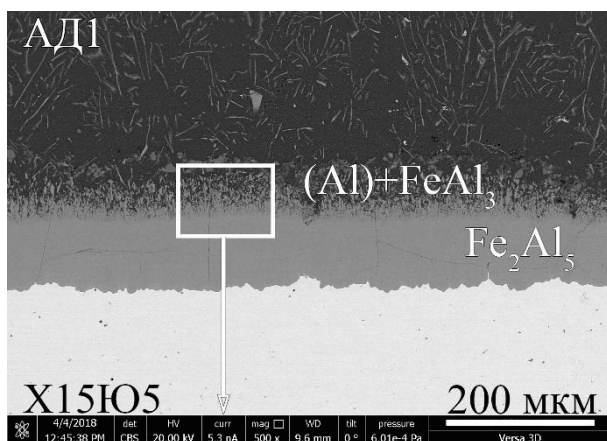
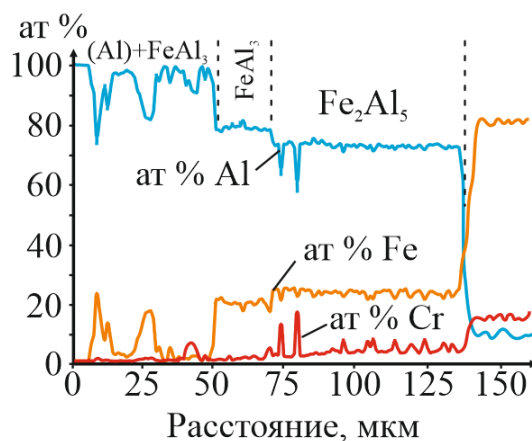


Рис. 3.40. Кинетика изменения концентрации дендритных включений (1) и отделившихся от зоны реакции фрагментов (2) интерметаллида FeAl_3 в композите сталь 20880 + АД1

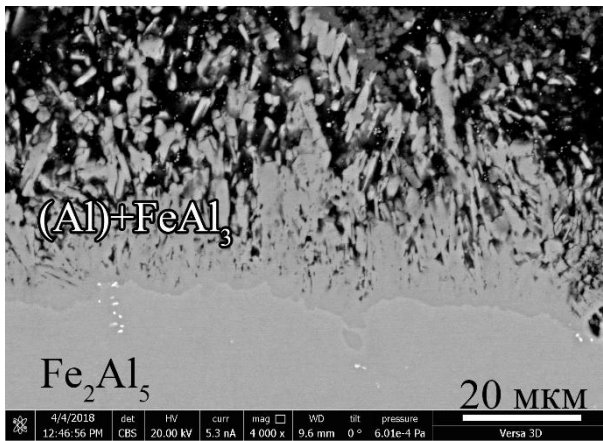
Характер диффузионного взаимодействия в системе Fe-Cr-Al в присутствии жидкой фазы в целом аналогичен наблюдаемому в композиции сталь 20880 + АД1. Граница диффузионной зоны с алюминием представляет собой почти сплошной слой интерметаллида FeAl_3 с мелкими фрагментами FeAl_3 в алюминиевой матрице, а со стороны сплава X15Ю5 имеет ровную границу без характерных для интерметаллида Fe_2Al_5 «пальцев», наблюдаемых в бинарной системе (рис. 3.41, а, в). В отличие от диффузионной зоны, сформированной по режиму твердофазной диффузии, со стороны алюминия не было обнаружено метастабильных включений $H-(\text{CrFeAl})$, а фазовый состав прослойки со стороны сплава X15Ю5 остался неизменным и представляет собой интерметаллид Fe_2Al_5 с включениями Cr_3Si и $(\text{Cr,Fe})_5\text{Al}_8$ (рис. 3.41, з).



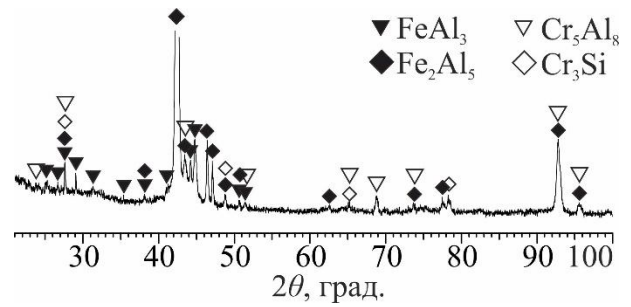
а



б



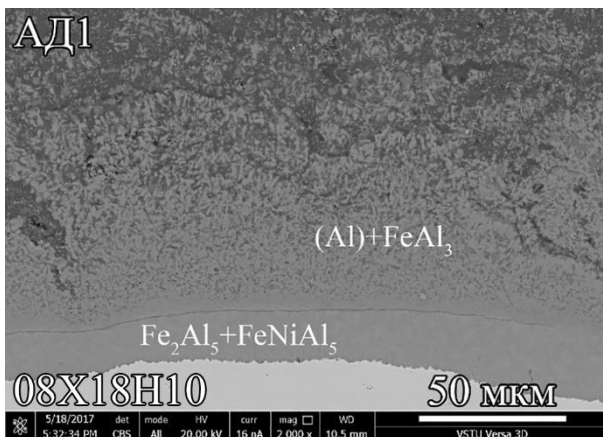
б



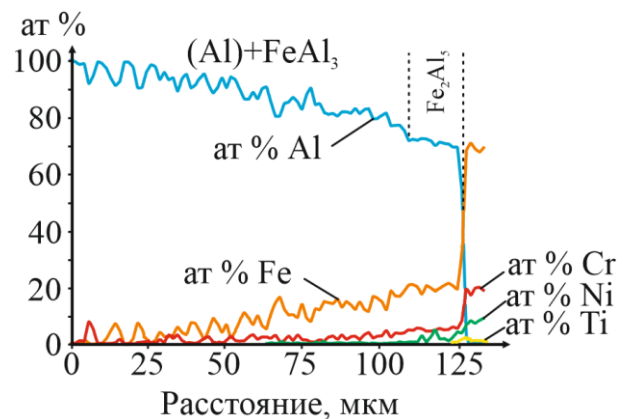
з

Рис. 3.41. СЭМ-изображения ДЗ в композите X15Ю5 + АД1 (а, б), распределение химических элементов по ее толщине (б) и дифрактограмма (з) после нагрева по режиму 700 °С, 3 ч

Более сложный химический состав композиции 08X18Н10 + АД1 привел к изменению структуры диффузионной зоны, формируемой в присутствии жидкой фазы (рис. 3.42). С одной стороны, присутствие большого количества легирующих элементов привело к значительному снижению интенсивности роста прослойки со стороны стали, которая, как и в системе Fe-Cr-Al, имеет сглаженную границу со сталью. С другой стороны, наблюдается интенсификация роста интерметаллида $FeAl_3$ и отсутствие четко различимой границы с алюминиевым слоем из-за активно отделяющихся от диффузионной зоны фрагментов, распределенных в алюминиевой матрице по аналогии с композицией 20880 + АД1. Неоднородность прослойки со стороны стали (рис. 3.42), как и при твердофазной диффузии, связана с формированием наряду с интерметаллидом Fe_2Al интерметаллида $FeNiAl_5$, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 3.42, в).



а



б

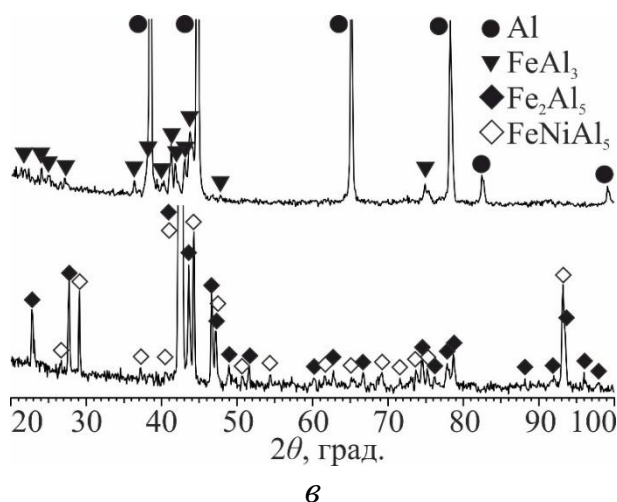
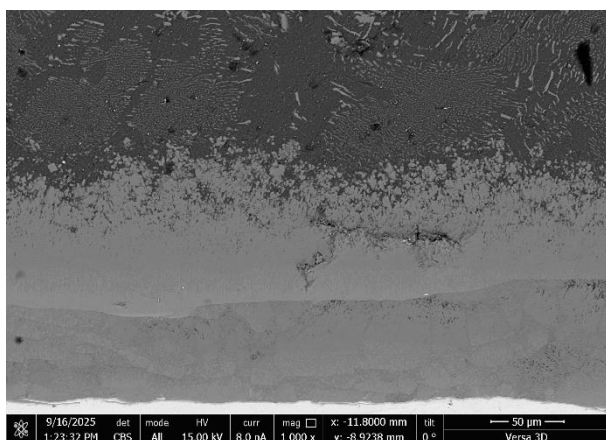
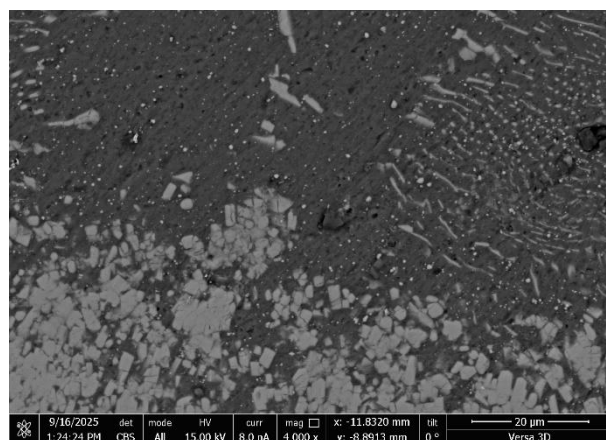


Рис. 3.42. СЭМ-изображение ДЗ в композите 08X18H10 + АД1 после нагрева по режиму 700 °С, 3 ч (а), распределение химических элементов по ее толщине (б) и дифрактограммы (в)

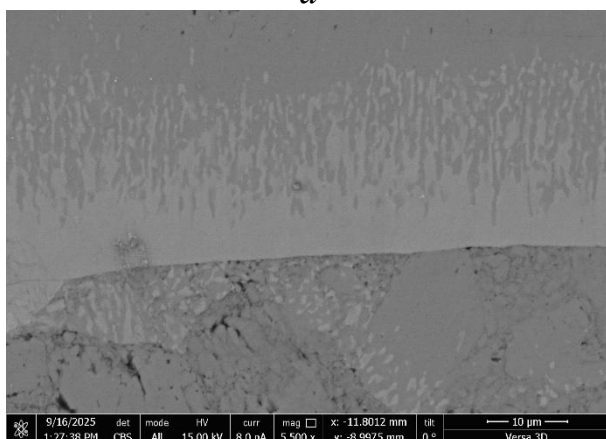
В композите ХН32Г + АД1 (рис. 3.43) по аналогии с предыдущей композицией в результате взаимодействия в присутствии жидкой фазы происходит формирование диффузионной зоны гетерогенного строения. Состав и количество образующихся фаз почти аналогичны формирующимся после термообработки в условиях твердофазного взаимодействия. Так, рентгенофазовый анализ позволил установить наличие в составе диффузионной зоны интерметаллидов FeAl_3 и $\text{Al}_{26,33}\text{Cr}_{7,8}\text{Ni}_{3,2}$, а также ϵ -фазы $\text{Al}_{108,04}\text{Cr}_{29,58}\text{Ni}_{3,24}$.



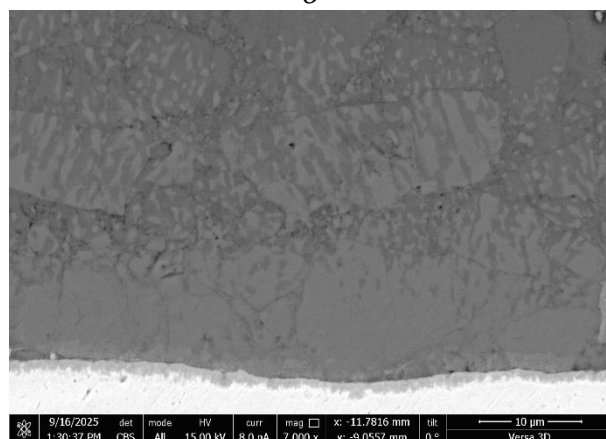
а



б



в



г

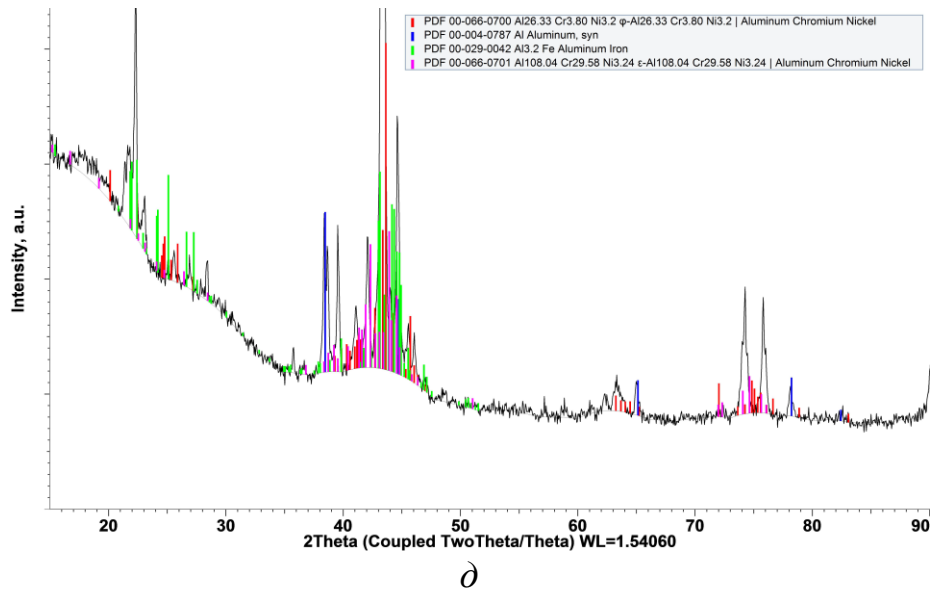


Рис. 3.43. СЭМ-изображения ДЗ в композите ХН32Т + АД1 после нагрева по режиму 700 °С, 3 ч (а-г) и дифрактограмма (д)

Данные по кинетике роста сплошной диффузионной зоны на основе легированных алюминидов Fe на межслойных границах композитов при взаимодействии в присутствии жидкой фазы представлены на рис. 3.44.

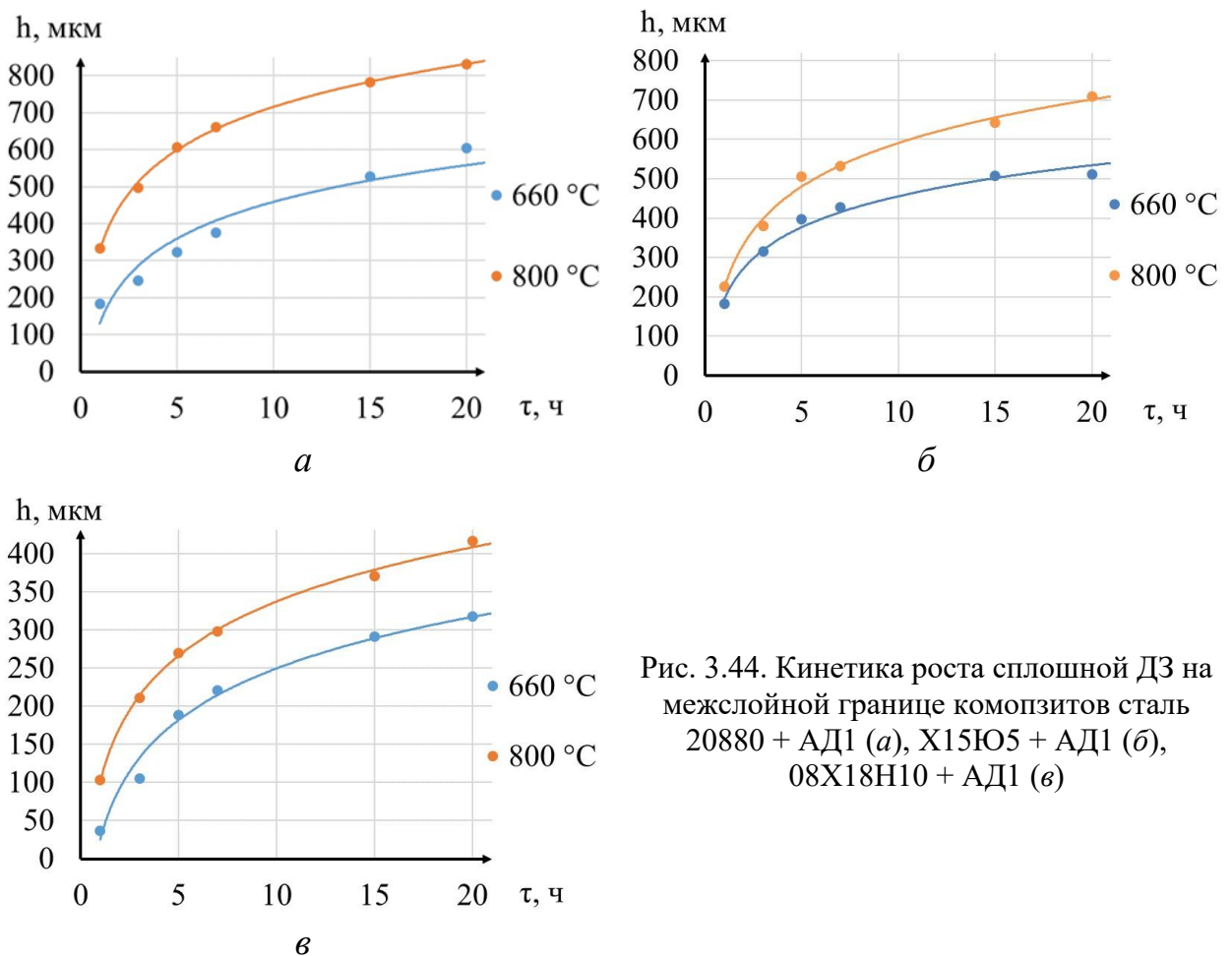


Рис. 3.44. Кинетика роста сплошной ДЗ на межслойной границе композитов сталь 20880 + АД1 (а), Х15Ю5 + АД1 (б), 08Х18Н10 + АД1 (в)

3.4 Технологические подходы к формированию покрытий на основе алюминидов Ni и Fe с применением сварки взрывом

В ходе выполнения экспериментов по термообработке сваренных взрывом композитов было установлено, что при их ускоренном охлаждении на воздухе с температуры нагрева, не превышающей эвтектическую или точку ликвидус алюминия, в некоторых случаях происходит самопроизвольное отделение алюминиевого слоя в результате разрушения диффузионной прослойки со стороны алюминия.

Наиболее вероятной причиной разрушения являются термические напряжения, возникающие на межслойной границе из-за разницы в коэффициентах термического расширения (КТР) металлов, входящих в состав композита. Очевидно, что уровень этих напряжений и их распределение по сечению композита будут зависеть от соотношения толщин его слоев. Ввиду большой вариативности сочетания материалов и толщин слоев в композите, которые потенциально можно получить сваркой взрывом, на первом этапе осуществляли конечно-элементное моделирование распределения термических напряжений в слоистых композициях, результаты которого затем верифицировали натурным экспериментом.

Для оценки термических напряжений использовали пакет программ *SIMULIA Abaqus*. В программе задавались модельными слоистыми системами: без подслоя (табл. 3.5) (слой НП2, Х20Н80, Х15Ю5 + зона диффузионного взаимодействия + алюминий АД1) и с подслоем (табл. 3.6) (защищаемая основа из сплавов 20880, 08Х18Н10, ХН32Т + подслой (НП2, Х20Н80, Х15Ю5) + зона диффузионного взаимодействия + алюминий АД1). При моделировании использовали свойства материалов, входящих в состав композита, представленные в главе 1. При проведении расчетов были приняты следующие допущения:

- задача рассматривается как стационарная;
- материалы, составляющие композит, считались изотропными, а их теплопроводность не зависящей от температуры.

Для слоев алюминия и Ni (Fe) сплавов дополнительно задавалась взаимосвязь напряжений и пластических деформаций в соответствии с уравнением Джонсона-

Кука. Для создания конечно-элементной сетки в слоях использовались ячейки типа C3D82 (8-узловой линейный объемный элемент с уменьшенной интеграцией). По толщине каждого из слоев укладывалось 10 рядов ячеек, а размер ячеек в плане составлял $0,1 \times 0,1 \text{ мм}^2$.

В качестве исходной температуры материала принимали $600 \text{ }^\circ\text{C}$, а затем производили снижение температуры всего композита до $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Процессы релаксации напряжений при этом не учитывались, считая, что короткое время охлаждения не позволяет развиваться этим процессам.

Таблица 3.5. Параметры композитов без подслоя, моделируемых в *SIMULIA Abaqus*

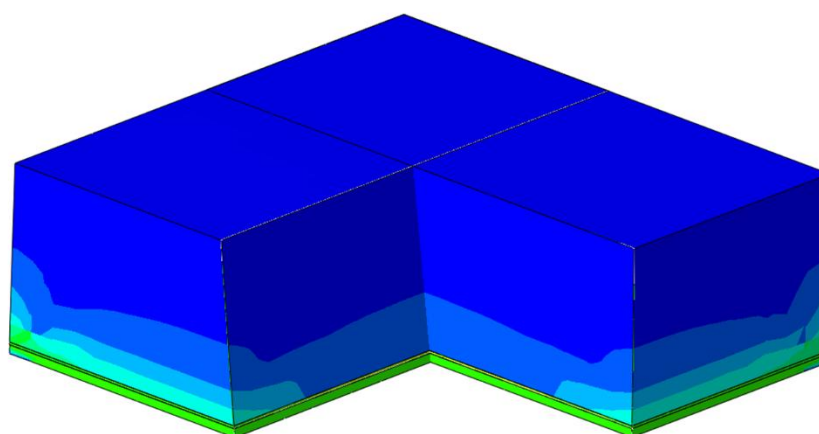
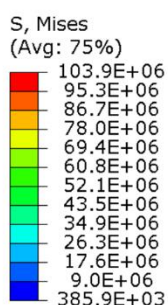
№ опыта	Толщина слоев, мм			Габариты композита, см	$k = \frac{\delta_{\text{Слой2}}}{\delta_{\text{Слой1}}}$
	Слой 1	ДЗ	Слой 2		
	НП2, X20Н80, X15Ю5		АД1		
1	10	0,15	0,5	3×3	0,05
2	2	0,15	0,5	3×3	0,25
3	2	0,15	1	3×3	0,5
4	1	0,15	1	3×3	1
5	1	0,15	1	10×10	1
7	2	0,15	2	3×3	1
8	1	0,15	5	3×3	5
9	1	0,03	1	3×3	1
10	1	0,05	1	3×3	1
11	1	0,075	1	3×3	1
12	1	0,25	1	3×3	1

Таблица 3.6. Параметры композитов с подслоем, моделируемых в *SIMULIA Abaqus*

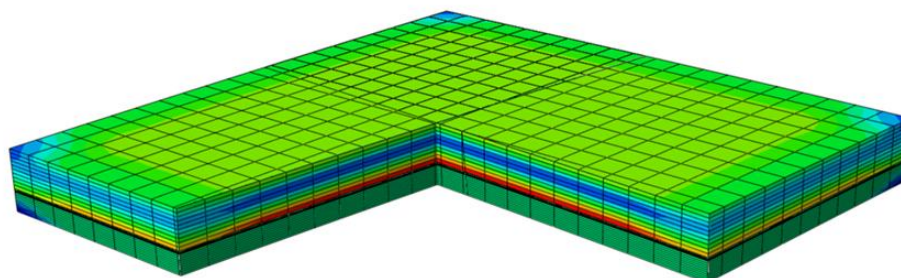
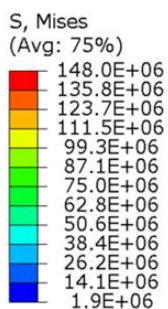
№ опыта	Толщина слоев, мм				Габариты композита, см	$k = \frac{\delta_{\text{Слой2}}}{\delta_{\text{Слой1}}}$
	Слой 1	Подслой (НП2, X20Н80, X15Ю5)	ДЗ	Слой 2		
	Основа (08X18Н10, ХНЗ2Т)			АД1		
1	10	0,15	0,15	0,5	3×3	0,05
2	10	0,15	0,15	2	3×3	0,2
3	2	0,15	0,15	1	3×3	0,5
4	1	0,15	0,15	1	3×3	1
5	2	0,15	0,15	2	3×3	1
6	1	0,15	0,15	5	3×3	5
7	1	0,25	0,05	1	3×3	1

Анализ результатов моделирования композитов без подслоя (рис. 3.45) показал, что независимо от конструкции и исходного соотношения толщин основных входящих в состав композита слоев (слой 1 и слой 2, см. табл. 3.5, 3.6) наибольший уровень напряжений Мизеса возникает на границе диффузионной

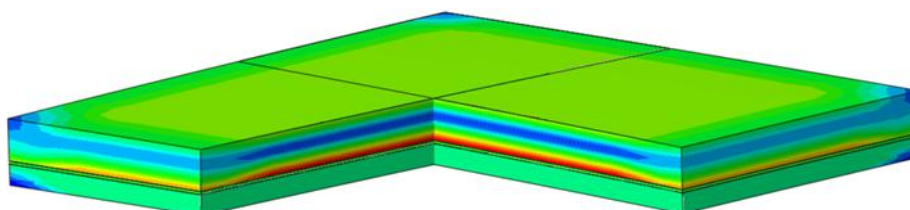
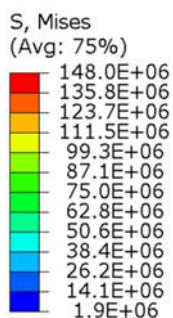
зоны и слоя АД1, что обусловлено выраженным различием КТР алюминия и интерметаллида по сравнению с КТР интерметаллида и подложки из сплава на основе Ni или Fe. При прочих равных условиях эти напряжения достигают максимальных значений в случае $k = \delta_{\text{Слой2}} / \delta_{\text{Слой1}} = 1$, т.е. при соотношении толщин основных слоев 1:1. Увеличение габаритов моделируемого композита приводит к его более выраженному изгибу при охлаждении, однако значения максимальных напряжений, возникающих в интерметаллидном слое, остаются на прежнем уровне (рис. 3.45, д).



а



б



в

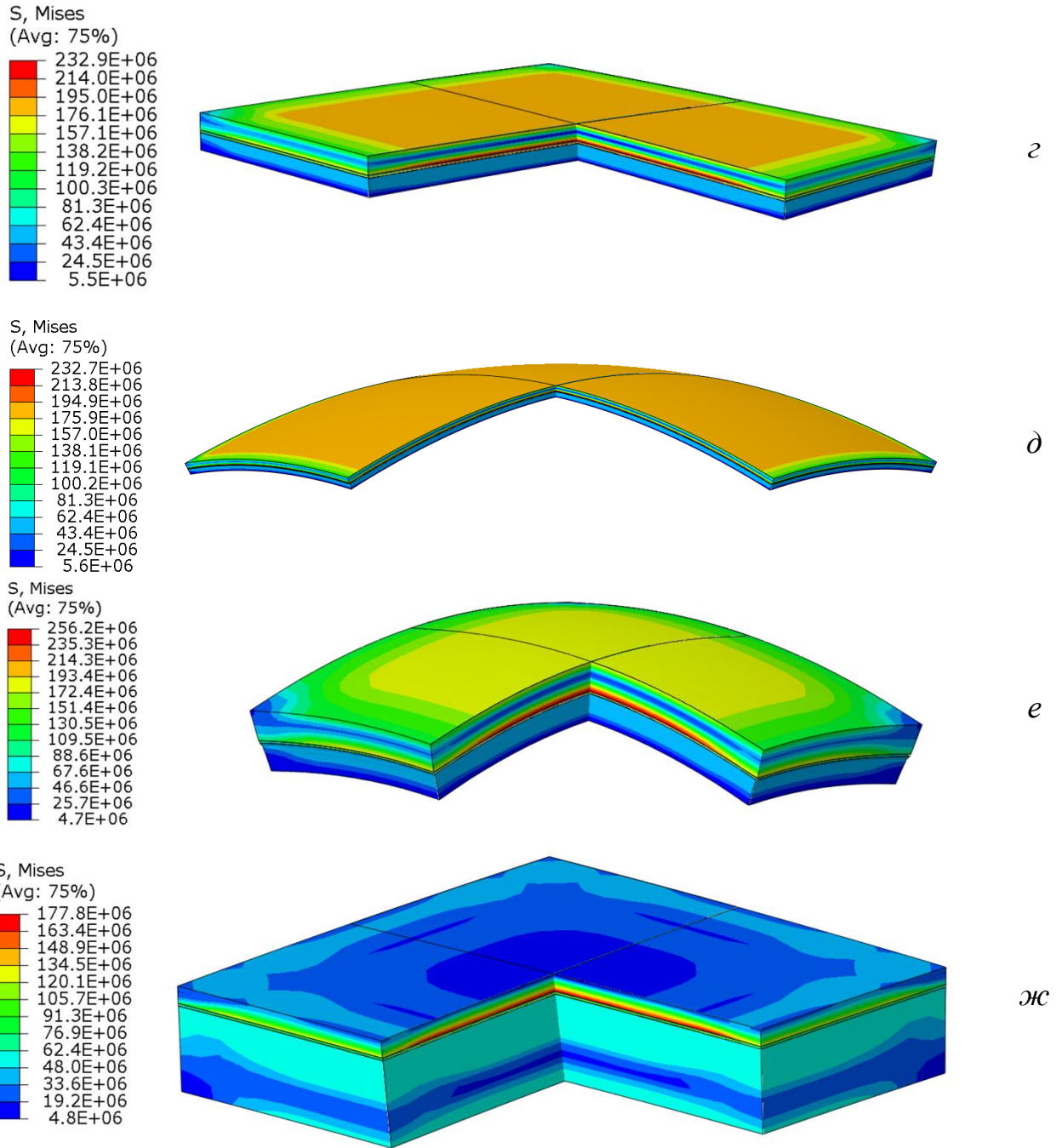


Рис. 3.45. Визуализация распределения напряжений Мизеса в моделируемом слоистом композите без подслоя при соотношении толщин основных слоев k равном 0,05 (а), 0,25 (б), 0,5 (в), 1 (г), 1 (д), 1 (е) и 5 (ж) (параметры вариантов модели см. в табл. 3.5)

Более детальный анализ напряженного состояния при $k = 1$ в плоскости диффузионной зоны, примыкающей к слою АД1, показал (рис. 3.46), что характер распределения напряжений Мизеса меняется в зависимости от толщины диффузионной зоны. С уменьшением толщины диффузионной зоны происходит локализация максимальных (выше 230 МПа) напряжений на небольших участках по краям моделируемого слоя. Рост толщины диффузионной зоны свыше 75 мкм

приводит к распространению максимального уровня напряжений (выше 230 МПа) практически по всей площади слоя. Поэтому в случае диффузионной зоны толщиной менее 75 мкм разрушение композита маловероятно даже при одинаковых толщинах основных слоев.

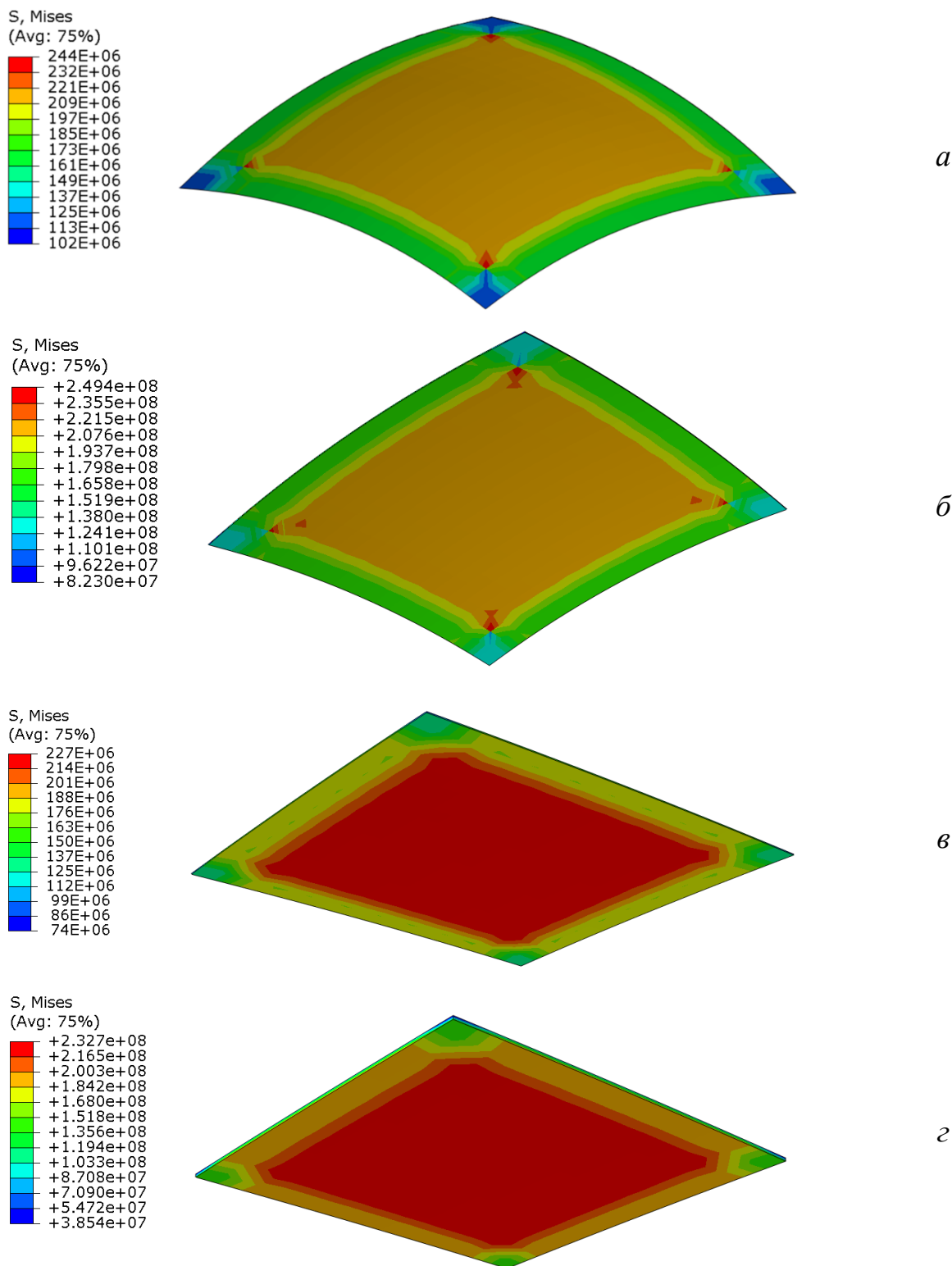
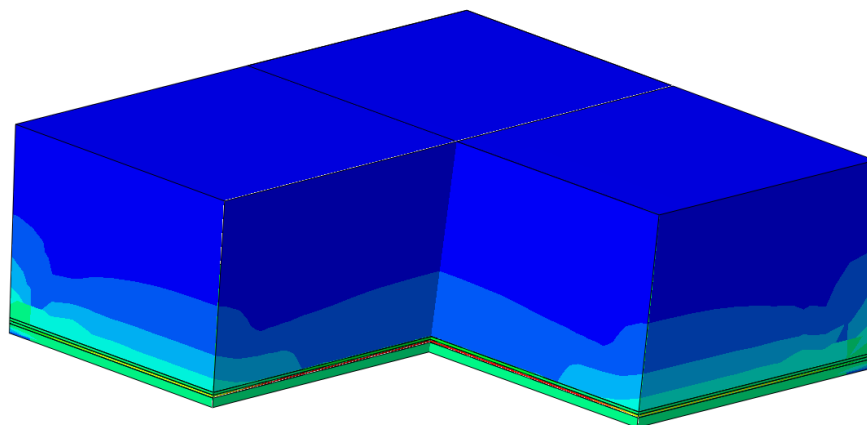
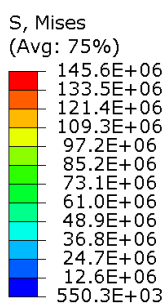
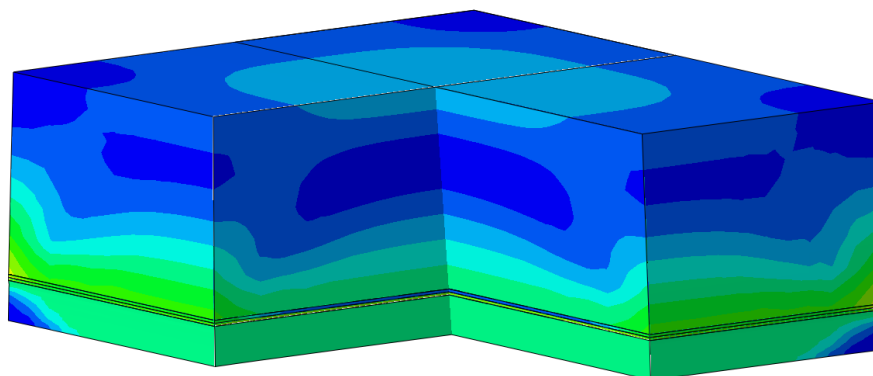
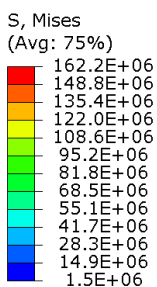


Рис. 3.46. Визуализация распределения напряжений Мизеса в плоскости ДЗ (со стороны слоя АД1) в моделируемом слоистом композите без подслоя при $k=1$ и толщине ДЗ равной 30 (а), 50 (б), 75 (в) и 250 (г) мкм (параметры вариантов модели см. в табл. 3.5)

Аналогичная картина распределения напряжений наблюдается в моделируемых композитах с подслоем (рис. 3.47). Максимальные напряжения фиксируются в тонких слоях диффузионной зоны и подслоя при соотношении толщин основных слоев 1:1. При этом при толщине диффузионной зоны равной 50 мкм максимальные напряжения (выше 190 МПа) локализованы в углах моделируемого слоя, а при толщине 75 мкм – напряжения величиной около 190 МПа оказываются равномерно распределены почти по всей площади слоя (рис. 3.48). Напряжения, возникающие в подслое, также достигают высоких значений (200 МПа и выше) однако ввиду того, что последний обладает значительно большим запасом пластичности, вариант разрушения по границе «диффузионная зона -слой алюминия» более вероятен.



a



б

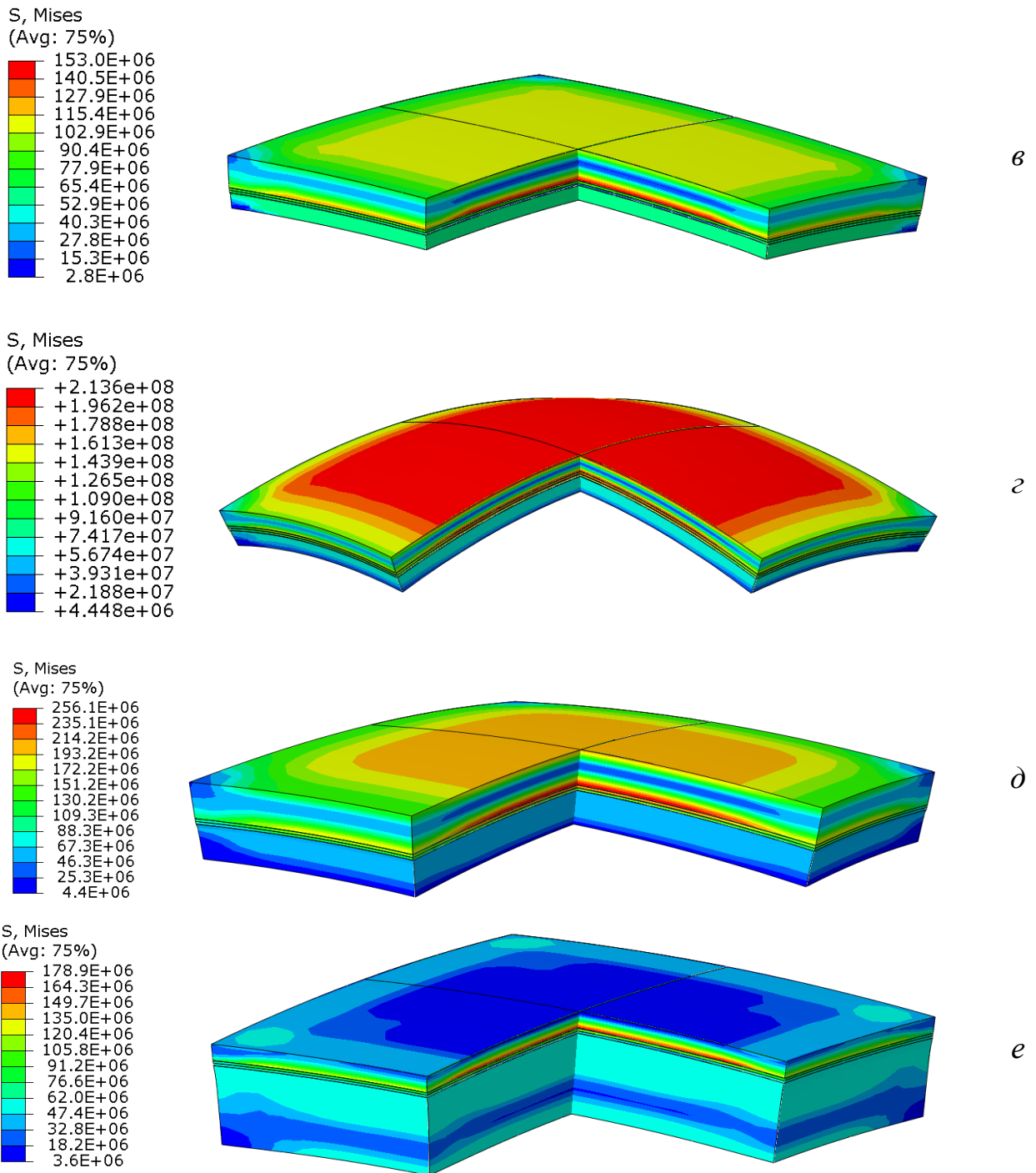


Рис. 3.47. Визуализация распределения напряжений Мизеса в моделируемом слоистом композите с подслоем при соотношении толщин основных слоев k равном 0,05 (а), 0,2 (б), 0,5 (в), 1 (г), 1 (д), 5 (е) (параметры вариантов модели см. в табл. 3.6)

Таким образом, независимо от конструкции моделируемого композита критериями, определяющими уровень напряжений и пространственное положение их максимума в интерметаллидном слое, является соотношение толщин основных слоев композита и толщина диффузионной зоны. При соотношении толщин основных слоев равном 1:1 и толщине диффузионной зоны свыше 75 мкм

напряжения величиной более 190 МПа распространяются практически по всей площади интерметаллидного слоя, что делает разрушение композита при ускоренном охлаждении наиболее вероятным по границе «интерметаллид-слой алюминия».

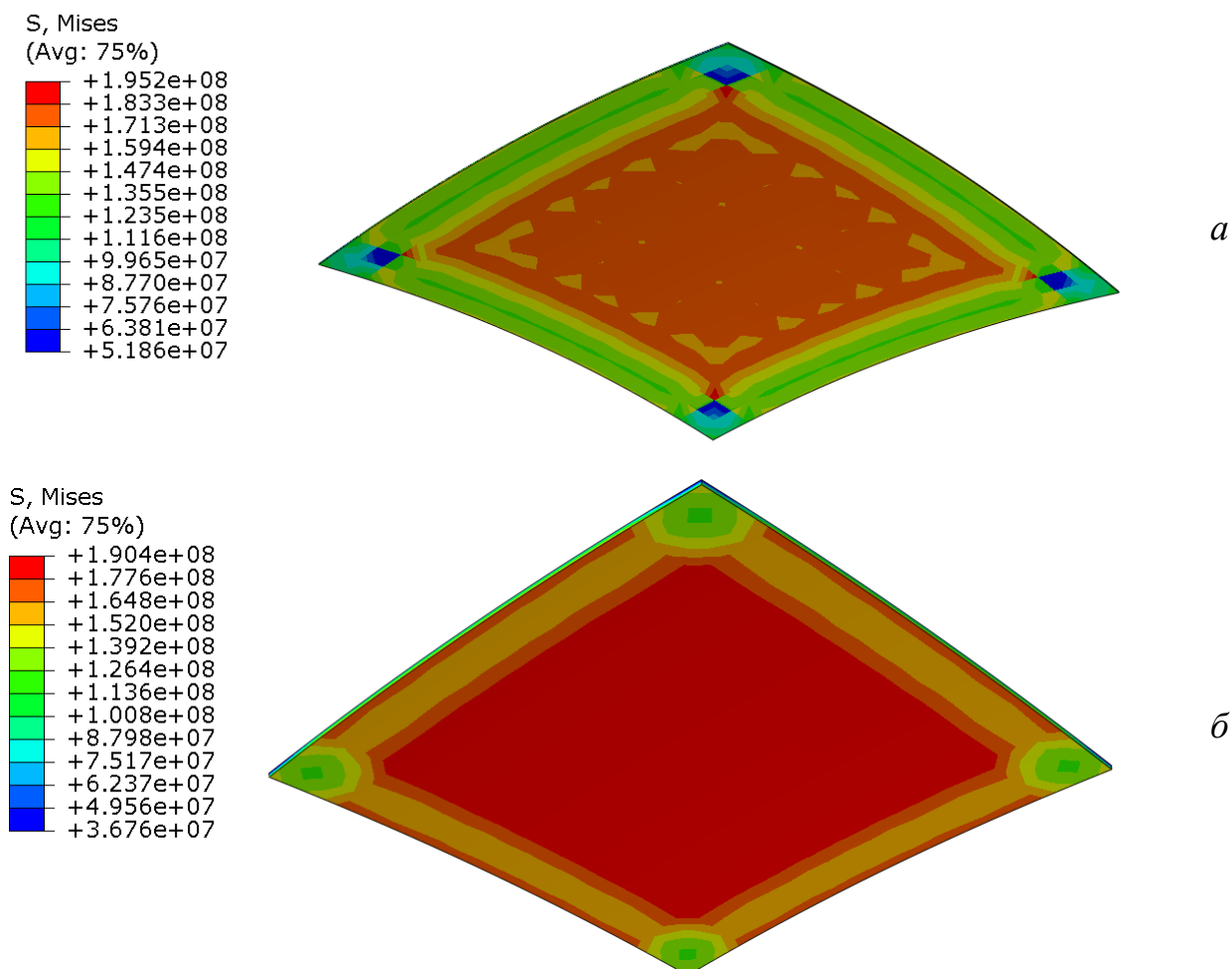


Рис. 3.48. Визуализация распределения напряжений Мизеса в плоскости ДЗ (со стороны слоя АД1) в моделируемом слоистом композите с подслоем при $k = 1$ и толщине ДЗ равной 50 (а) и 75 (б) мкм (параметры вариантов модели см. в табл. 3.6)

Сопоставление полученных данных с результатами натурального эксперимента показало, что при $k = 1$ возникающие при охлаждении на воздухе термические напряжения достаточны для разрушения слоистого композита Ст20880 + НП2 + АД1 по слою интерметаллида $NiAl_3$ и самопроизвольного отделения алюминиевого слоя при суммарной толщине диффузионной зоны более 70 мкм. При $k = 1$ и медленном охлаждении в печи во всем диапазоне толщин диффузионной зоны (вплоть до 250 мкм) разрушения не наблюдалось (рис. 3.49).

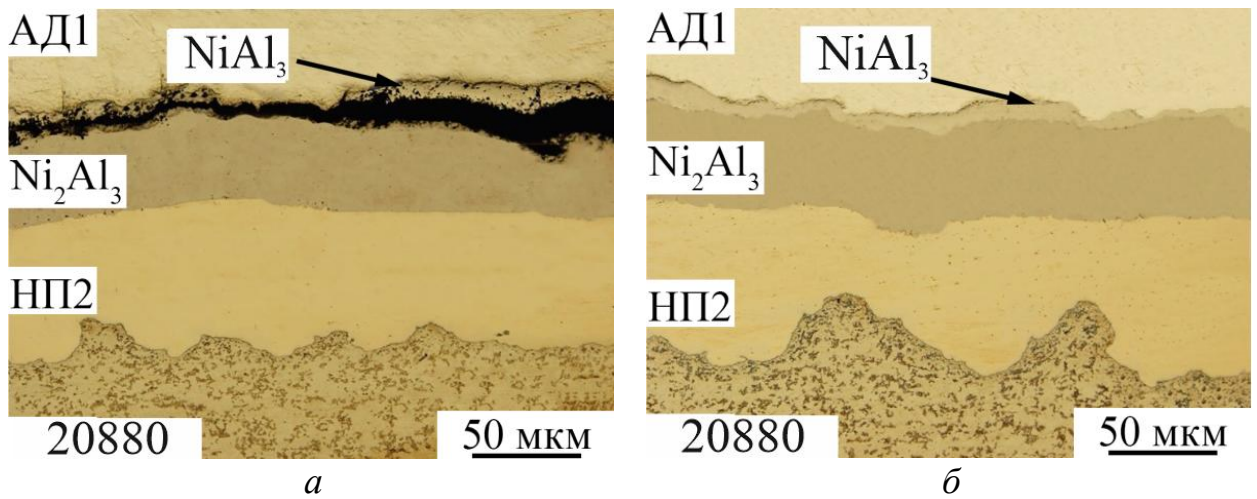


Рис. 3.49. Микроструктура композита сталь 20880 + НР2 + АД1 при $k = 1$ после нагрева по режиму $600\text{ }^{\circ}\text{C} - 10\text{ ч}$, обеспечивающего формирование ДЗ толщиной 70 мкм , и охлаждения на воздухе (а) и вместе с печью (б), $\times 500$

В случае композита X20H80 + АД1 (без подслоя) самопроизвольное отделение алюминиевого слоя также происходит при ускоренном охлаждении на воздухе при соотношении исходных толщин слоев АД1 и X20H80 равном 1 по границе прослоек 2 и 3 (рис. 3.50). В результате на поверхности сплава X20H80 остается слой интерметаллидного состава $\text{Ni}_2\text{Al}_3 + \text{CrAl}_7$, толщина которого определялась режимами нагрева и толщиной формирующейся при этом прослойки 3. При нагреве по режиму $630\text{ }^{\circ}\text{C} - 100\text{ ч}$ толщина последней составила $\sim 100\text{-}120\text{ мкм}$ (рис. 3.50, б).

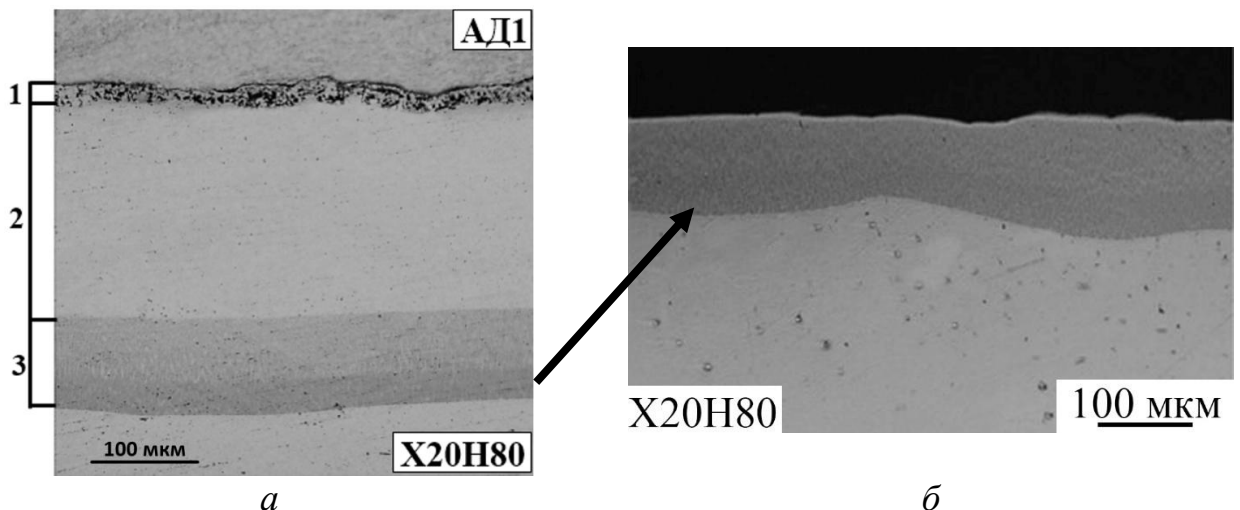


Рис. 3.50. Микроструктура композита X20H80 + АД1 ($k = 1$) после нагрева по режиму $630\text{ }^{\circ}\text{C} - 100\text{ ч}$, обеспечивающего формирование диффузионной зоны толщиной 300 мкм , и охлаждения вместе с печью (а) и на воздухе (б) (показана сохранившаяся на поверхности сплава X20H80 часть ДЗ)

В сваренных взрывом композитах, где металлом основы является сплав на основе Fe, процесс самопроизвольного отделения алюминиевого слоя при ускоренном охлаждении с температуры термообработки, не превышающей точку плавления алюминия, сопровождался таким вариантом разрушения, при котором большая часть диффузионной зоны разрушалась, что не позволяло получить сплошной слой покрытия на сплаве X15Ю5 (рис. 3.51, а), либо оставалась в виде очень тонкого (до 20 мкм) слоя как в случае стали 08X18Н10 (рис. 3.51, б).

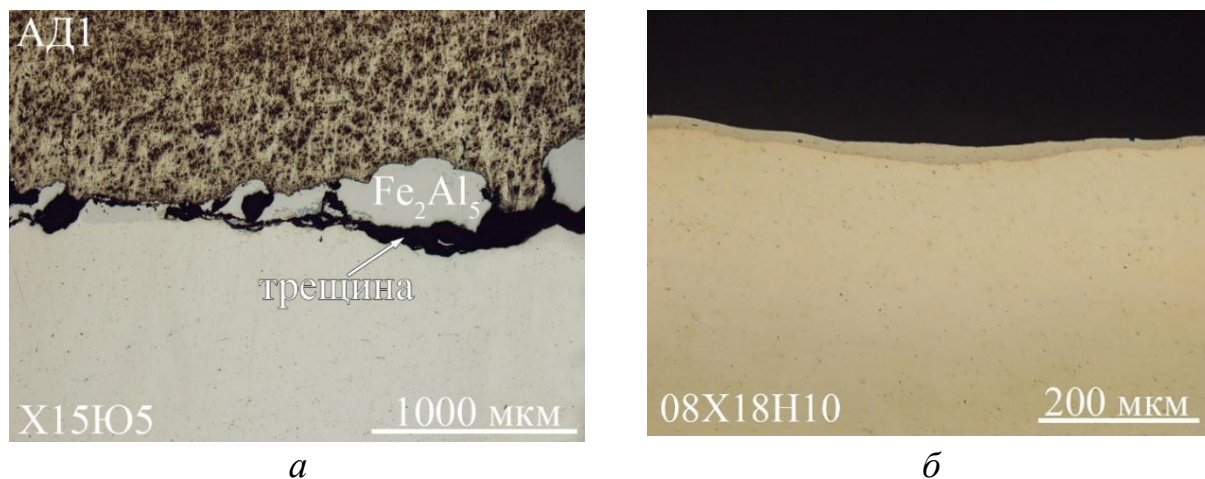


Рис. 3.51. Микроструктура КМ X15Ю5 + АД1(а) и 08X18Н10 + АД1 (б) после нагрева по режиму 630 °С- 10 ч и ускоренного охлаждения на воздухе (соотношение толщин слоев алюминия и сплава 1:1)

Полученные результаты являются чрезвычайно важным с точки зрения разработки технологии получения алюминидных покрытий на подложках из различных металлов и сплавов, поскольку позволяют без каких-либо дополнительных операций удалять алюминиевый слой, не вовлеченный в диффузионные процессы, оставляя при этом на защищаемой поверхности алюминидное покрытие различной толщины, в том числе с однофазной структурой. Реализация такого подхода позволяет, кроме того, формировать на поверхности защищаемой основы покрытия со слоистым строением, в котором имеется подслой (Ni или Fe сплав), препятствующий массообмену между покрытием и основой и обеспечивающий высокую адгезию покрытия, и наружный слой из алюминидов, обеспечивающий высокие характеристики жаростойкости. Так, например, нами предложен комплексный технологический процесс получения слоистого Ni/Ni₂Al₃ покрытия (рис. 3.52), включающий следующую последовательность операций:

1. Нанесение на защищаемую подложку из Ni или Fe сплава методом сварки взрывом подслоя никеля толщиной (0,5-0,8 мм).

2. Обработка давлением (прокатка), позволяющая получать на подложке требуемую толщину никеля (0,2-0,4 мм).

3. Нанесение на подслоя никеля методом сварки взрывом алюминиевого слоя толщиной равной толщине защищаемой основы.

4. Термообработка полученных заготовок при 630 °С для формирования на межслойной границе между никелем и алюминием диффузионной зоны толщиной более 70 мкм (время выдержки более 5 ч) с ускоренным охлаждением на воздухе.

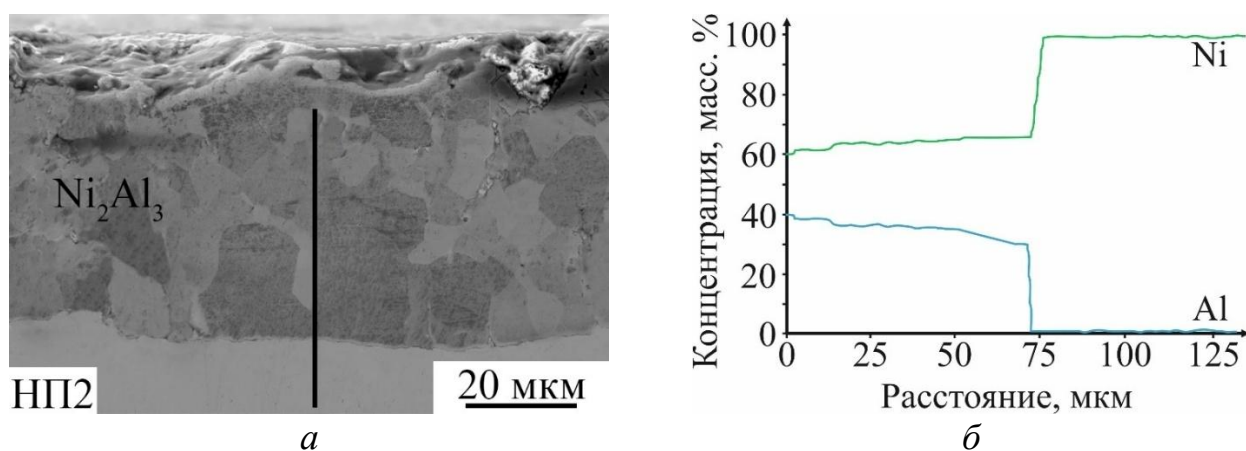


Рис. 3.52. СЭМ-изображение слоистого Ni/Ni₂Al₃ покрытия (а) и распределение элементов в его поперечном сечении (б).

Адаптация вышеописанной технологии для создания алюминидных покрытий на поверхности Ni (Fe) сплавов с переходом к взаимодействию при ТО сваренных взрывом композитов в присутствии жидкой фазы оказалась затруднительной. Это обусловлено рядом факторов. С одной стороны, как показали исследования, композиты, полученные сваркой взрывом и ТО по режиму, обеспечивающему присутствие жидкой фазы, не разрушаются независимо от режима их охлаждения и соотношения толщин слоев. Вероятно, это обусловлено более высокой трещиностойкостью гетерогенной структуры диффузионного слоя, формирующегося на границе раздела «алюминий – Ni (Fe) сплав», представленной механической смесью Al с интерметаллидом NiAl₃ (в случае Ni сплавов) или FeAl₃ (в случае Fe сплавов), в сравнении с гомогенной структурой сплошного слоя соответствующих алюминидов, формирующейся при твердофазном взаимодействии. При этом становится очевидным, что для получения необходимой толщины покрытия (как

правило, до 0,5 мм) требуется нанесение методом сварки взрывом тонкого лакирующего слоя из алюминия, что в силу специфики процесса в ряде случаев оказывается невозможным. Для получения меньшей толщины алюминия необходимо дополнительно применять либо механическую обработку, либо обработку давлением. С другой стороны, даже с учетом форсирования процессов диффузии за счет присутствия жидкой фазы для достижения технологически приемлемых температурно-временных параметров ТО, обеспечивающих полную трансформацию «остаточного» алюминия в интерметаллиды, потребовалось повышение температуры (выше ликвидуса алюминия на 30 °С и выше) и времени ТО, что в совокупности и по отдельности приводит к значительному порообразованию в поверхностном слое покрытия, обусловленному объемными изменениями из-за протекающих процессов плавления и кристаллизации. Кроме того, поверхность покрытий становится неровной и требует дополнительной механической обработки (рис. 3.53).

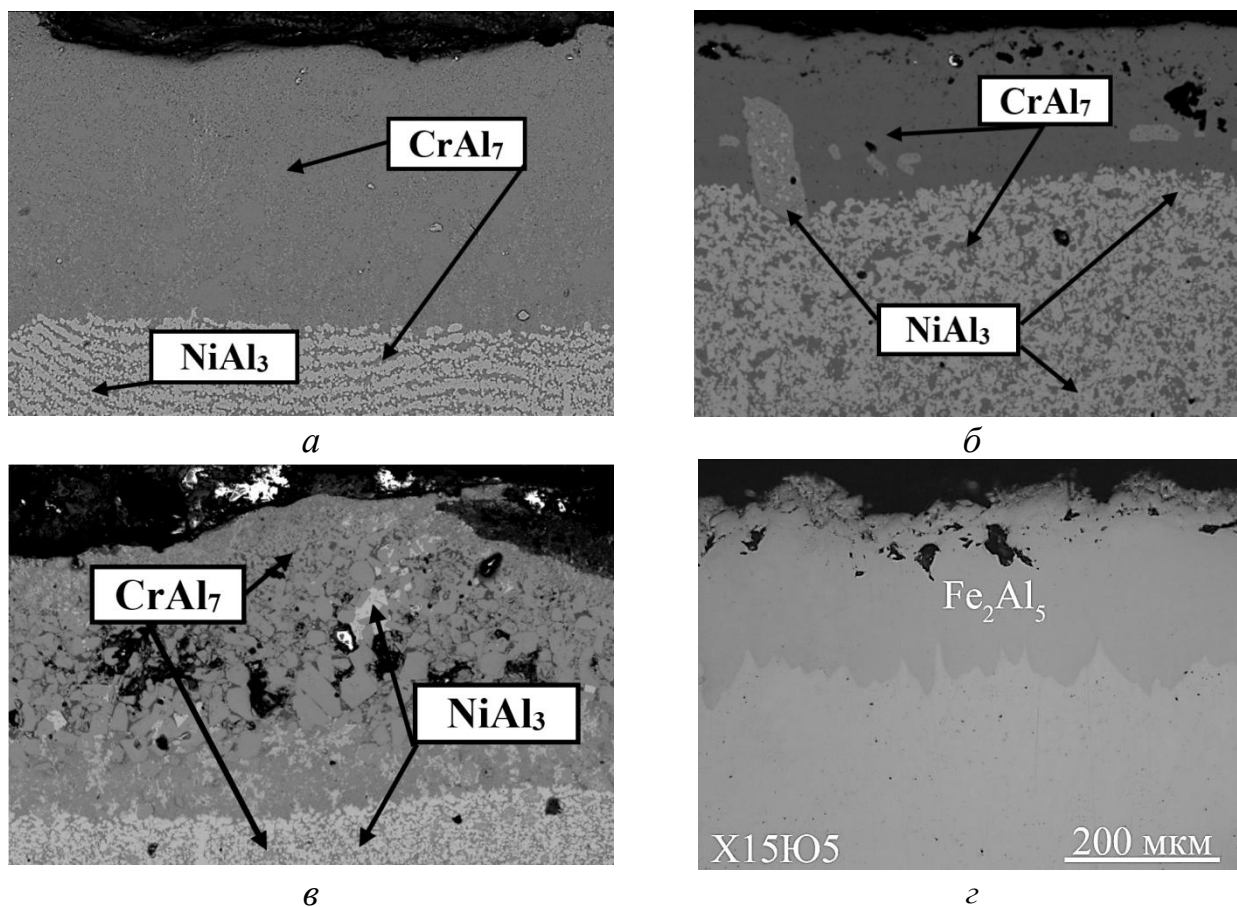


Рис. 3.53. СЭМ-изображения поверхностного слоя покрытия на сплаве X20H80 после нагрева по режимам: 660 °С, 1 ч (а), 660 °С, 10 ч (б), 700 °С, 1 ч (в), а также микроструктура покрытия на поверхности сплава X15Ю5 (г) после нагрева по режиму 800 °С, 1 ч

Предложенные технологические подходы к формированию покрытий на основе алюминидов Ni и Fe с применением сварки взрывом позволяют реализовать высокую прочность сцепления покрытия с основой и эффективно получать покрытия на больших площадях плоских изделий (например, стеновых панелях промышленных печей). Необходимость получения алюминидных покрытий на изделиях сложной конфигурации ставит задачу поиска иных технологических решений. Одним из наиболее простых и доступных технологических приемов алитирования является метод погружения в расплав.

3.5 Исследование процессов диффузионного взаимодействия при алитировании сплавов на основе Ni и Fe погружением в расплав алюминия

Алитирование никеля НП2 при 740 °С в течение 5 мин привело к формированию на поверхности последнего покрытия толщиной 300 мкм структура которого оказалось идентичной получаемой в присутствии жидкой фазы на границе сваренного взрывом композита НП2+АД1 (рис. 3.54). На границе с никелем присутствовала сплошная диффузионная зона из двух прослоек алюминидов Ni_2Al_3 и $NiAl_3$, а наружный слой покрытия представлял собой закристаллизовавшийся алюминий с включениями $NiAl_3$ столбчатой формы.

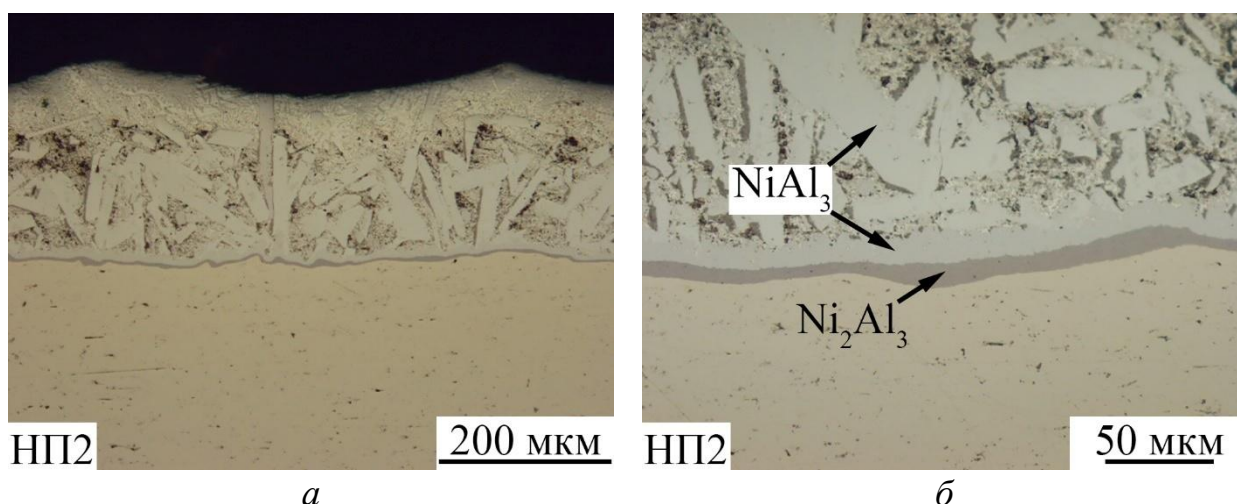


Рис. 3.54. Микроструктуры покрытия на поверхности никеля НП2 после жидкостного алитирования (740 °С, 10 мин) с различным увеличением: *a* - $\times 200$, *б* - $\times 500$

В случае алитирования сплава X20H80 необходимо рассматривать превращения в трехкомпонентной системе (Ni-Cr-Al). Исходя из анализа характера

возможных вариантов взаимодействия указанных компонентов друг с другом в бинарных и тройных системах и с учетом содержания компонентов в исходных сплавах, при описании диффузионных процессов руководствовались фазовыми диаграммами Al-Ni, Al-Cr, а также изотермическими разрезами диаграмм Al-Cr-Ni (см. главу 2).

Электронно-микроскопические исследования показали, что после алитирования на поверхности сплава X20H80 формируется диффузионный слой (покрытие) (рис. 3.55, а), в котором отсутствуют дефекты кристаллизационного характера в виде пор и трещин.

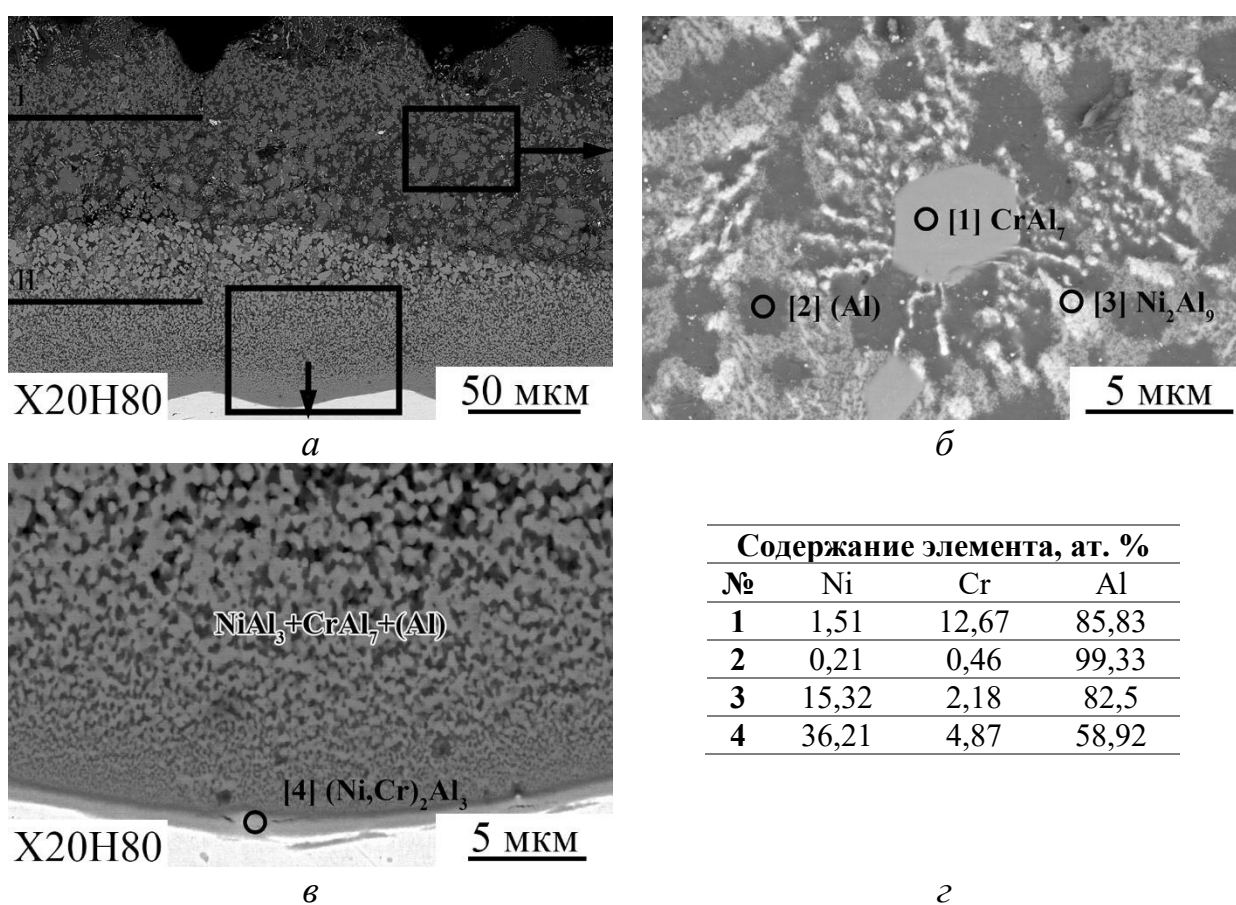


Рис. 3.55. СЭМ-изображения структуры покрытия (а-в) на поверхности сплава X20H80 после жидкостного алитирования (740 °С, 2 мин) и результаты ЭДС анализа по точкам (г)

Структура покрытия на поверхности сплава X20H80 имеет гетерогенное строение, свойственное в большей степени структурам эвтектического типа, и характеризуется значительной неоднородностью химического состава. Из совокупности данных ЭДС и РФА (рис. 3.55, 3.56) можно заключить, что в приповерхностном слое покрытие представляет собой закристаллизовавшуюся

алюминиевую матрицу (Al) с участками эвтектики, соответствующей по составу смеси интерметаллидов CrAl_7 и Ni_2Al_9 . В некоторых областях наблюдаются довольно крупные отдельные округлые включения CrAl_7 (рис. 3.55, б). По мере приближения к границе со сплавом X20H80 структура становится мелкодисперсной и представляет собой смесь $\text{NiAl}_3 + \text{CrAl}_7 + (\text{Al})$, в которой уменьшается доля (Al). На границе с X20H80 наблюдается две тонкие (~2 мкм) прослойки твердого раствора Cr в интерметаллиде NiAl_3 и Ni_2Al_3 .

Формирование в поверхностном слое метастабильной фазы Ni_2Al_9 вместо стабильной NiAl_3 вероятно обусловлено значительно более высокими скоростями охлаждения на поверхности контакта с расплавом Al по сравнению со слоем, примыкающим к сплаву X20H80. Наличие Ni_2Al_9 подтверждается сравнением данных РФА (рис. 3.56) с данными работы [206], в которой подробно описана его кристаллическая структура. Авторы [206] исследовали структуру метастабильных фаз в сплавах Al-Ni с 10-35 ат. % Ni, полученных быстрым охлаждением из расплава. Образование метастабильного соединения Ni_2Al_9 ими объясняется сильным переохлаждением расплава перед затвердеванием. Показано, что фаза Ni_2Al_9 имеет моноклинную структуру, аналогичную Co_2Al_9 , и может образоваться только в сплавах с 10 и 15 ат. % Ni.

Стоит отметить, что фаза CrAl_7 в некоторых источниках обозначается как $\text{Cr}_7\text{Al}_{45}$ (PDF #03-065-6844) или $\text{Cr}_2\text{Al}_{13}$ (PDF #00-029-0014) и имеет область гомогенности 86,3-87,6 ат. % Al [207]. Растворимость Cr в Al довольно низкая и уменьшается от 0,8 при 660 °C до 0,3 ат. % при 430 °C. При содержании Cr около 2,5% и температуре 790 °C образуется соединение $\text{Cr}_2\text{Al}_{11}$. Следует отметить, что при формировании в неравновесных условиях эта фаза имеет состав, более близкий к CrAl_6 , чем к CrAl_7 . Известно, что в присутствии третьего металла (Fe, Mn и др.) фаза CrAl_6 образует несколько метастабильных фаз с пятикратной симметрией, состав которых соответствует химической формуле $\text{Cr}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Al}_6$ [208].

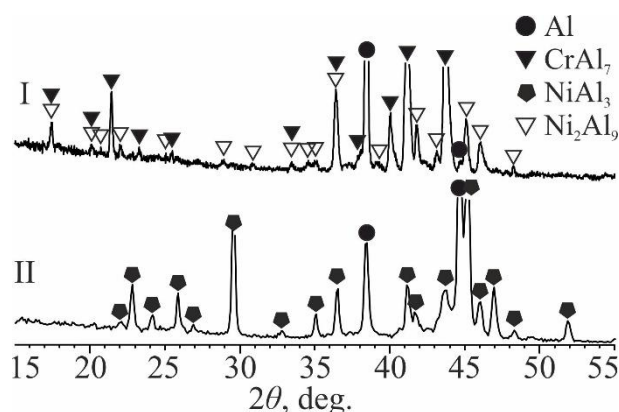


Рис. 3.56. Дифрактограммы покрытия на сплаве X20H80 после жидкостного алитирования (740 °С, 2 мин), снятые на различной глубине (см. рис. 3.55, а)

Со стороны подложки X20H80 присутствуют тонкие (1-2 мкм) прослойки интерметаллидов Ni_2Al_3 и $NiAl_3$ (рис. 3.55, в). Далее формируется мелкодисперсная механическая смесь $NiAl_3$ и $CrAl_7$, с плавным увеличением дисперсности, переходящая в смесь $(Al) + NiAl_3 + CrAl_7$. У поверхности покрытия формируется область с четко различимой границей, в которой формируется алюминиевая матрица с мелкодисперсными и крупными включениями $CrAl_7$ и появляется метастабильный интерметаллид Ni_2Al_9 .

В то же время, на поверхности сплава X15H60 покрытие представляет собой матрицу, состоящую из закристаллизовавшегося Al, доля которого достигает 80 % по площади, в которой хаотично распределены крупные включения игольчатой и округлой форм, принадлежащие, согласно данным ЭДС и РФА (рис. 3.57, 3.58), интерметаллидам $CrAl_7$ и $FeNiAl_9$ соответственно. Далее следует диффузионный слой, состоящий из двух сплошных прослоек различной толщины: более широкой (~10 мкм), примыкающей к верхнему слою и соответствующей по составу фазе $(Fe, Ni, Cr)Al_9$ на базе соединения $FeNiAl_9$, в котором часть атомов Fe и Ni замещена атомами Cr, и тонкой (~2 мкм) на границе со сплавом X15H60, соответствующей твердому раствору Cr и Fe в Ni_2Al_3 .

Существование в системе Al-Fe-Ni стабильного интерметаллида $FeNiAl_9$, формирующегося при температуре ниже 850 °С [209, 210], дает основание предположить, что наличие Fe в сплаве X15H60, при прочих равных условиях, препятствует образованию в покрытии метастабильной фазы Ni_2Al_9 , имеющей аналогичную кристаллическую структуру со схожими параметрами решетки [207].

Наличие Fe, кроме того, приводит к замедлению диффузионных процессов и уменьшению вероятности образования центров кристаллизации новых фаз, что отражается на структуре покрытия и его толщине.

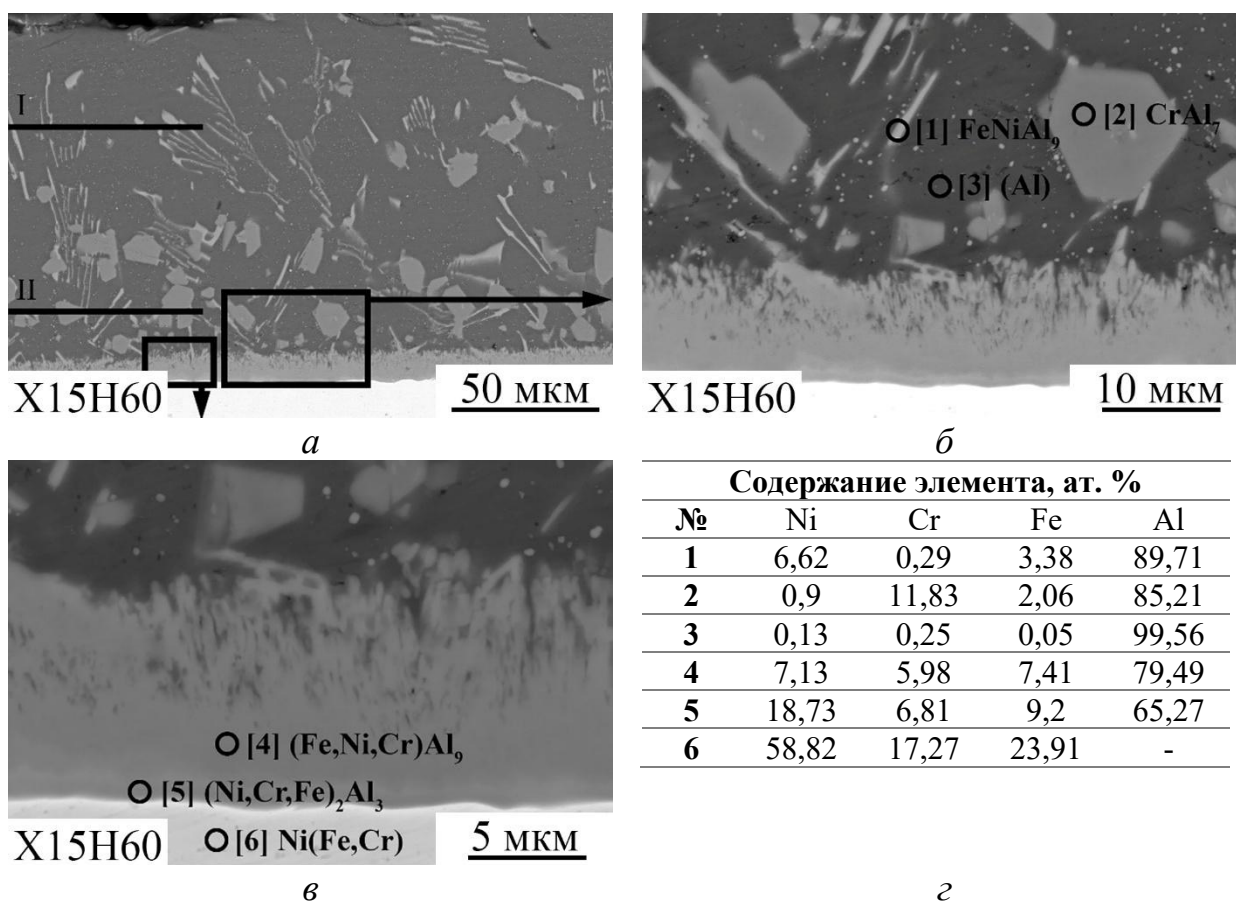


Рис. 3.57. СЭМ-изображения структуры покрытия (а-в) на поверхности сплава X15H60 после жидкостного алитирования (740 °С, 2 мин) и результаты ЭДС анализа по точкам (г)

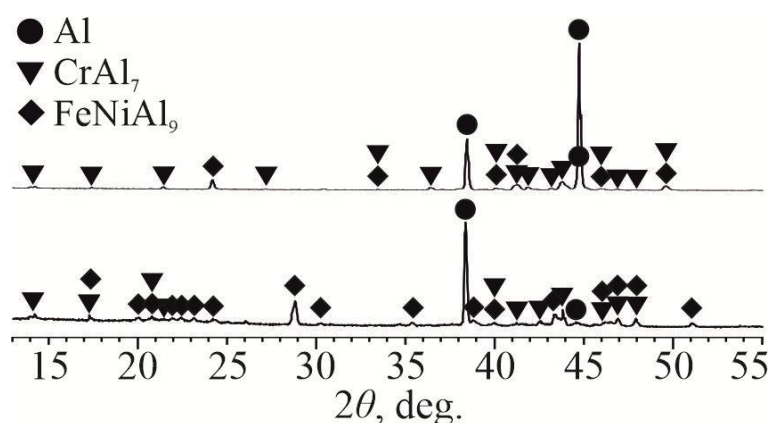


Рис. 3.58. Дифрактограммы покрытия на сплаве X15H60 после жидкостного алитирования (740 °С, 2 мин), снятые на различной глубине (см. рис. 3.57, а)

Изменение температурно-временных параметров процесса алитирования сопровождается изменением толщины получаемого покрытия, объемной доли

интерметаллических фаз и соотношения толщин слоев, из которых состоит покрытие (рис. 3.59, 3.60), а также отражается на сплошности формируемого слоя. Фазовый состав покрытия при этом остается неизменным, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 3.61).

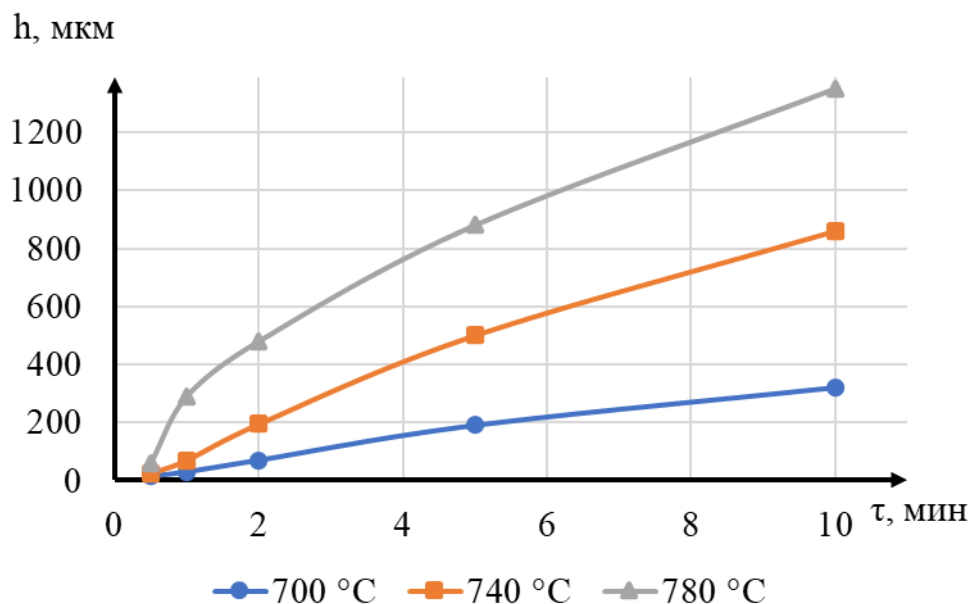


Рис. 3.59. Изменение толщины покрытия на сплаве X20H80 в зависимости от температурно-временных параметров процесса жидкостного алитирования

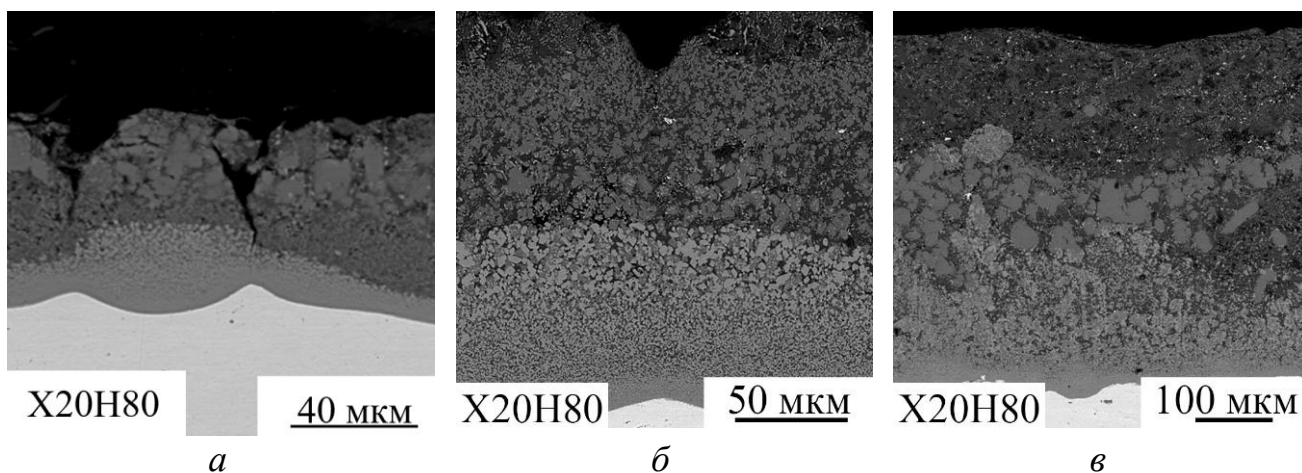


Рис. 3.60. Структура покрытия на сплаве X20H80 после алитирования погружением в расплав при 700 °C (а), 740 °C (б) и 780 °C (в) в течение 2 мин

Таким образом, рост толщины покрытия лимитируется либо температурой расплава алюминия, не предъявляя требований ко времени нахождения сплавов при этой температуре, либо временем пребывания поверхности сплава в алюминиевой ванне при заданной температуре.

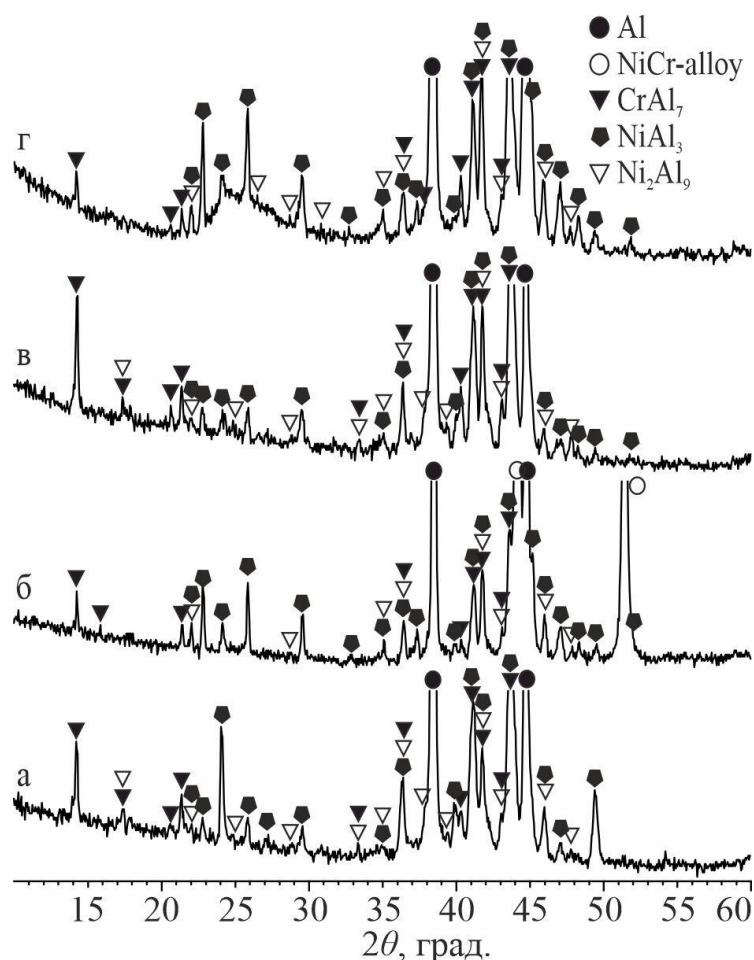


Рис. 3.61. Дифрактограммы покрытия на сплаве X20H80 после жидкостного алитирования на различных режимах: 700 °С, 2 мин (а), 740 °С, 0,5 мин (б), 740 °С, 2 мин (в) и 780 °С, 2 мин (г)

По результатам металлографического анализа были построены графические зависимости изменения объемной доли отдельных фаз в составе покрытия на сплаве X20H80 в зависимости от режимов алитирования (рис. 3.62). Из графиков видно, что объемная доля Al в составе покрытия увеличивается (до ~43 %) с увеличением времени алитирования. Объемная доля алюминида NiAl₃ в составе покрытия растет с увеличением времени алитирования, а алюминида CrAl₇ – снижается. При 700 °С объемная доля NiAl₃ не превышает 15 % в исследованном временном диапазоне, в то время как доля CrAl₇ снижается до ~50 %. Повышение температуры сопровождается увеличением доли NiAl₃ до 30 % и снижением CrAl₇ до 25-30 % в составе покрытия.

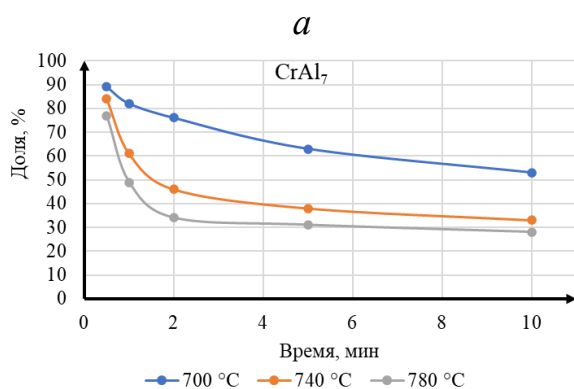
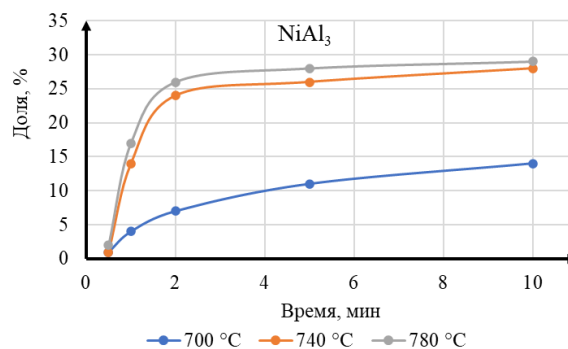
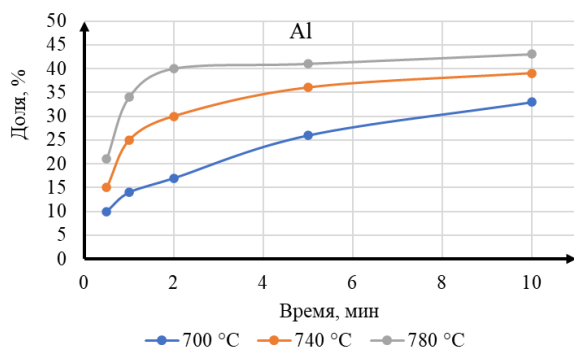
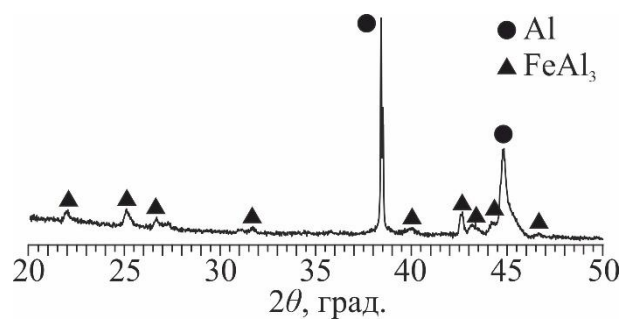
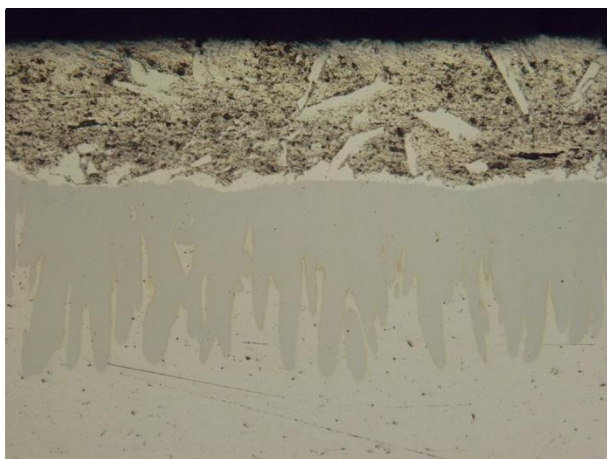


Рис. 3.62. Изменение объемной доли фаз в составе покрытия. Al (а), NiAl₃ (б), CrAl₇ (в)

После погружения в чистый алюминий на стали Ст20880 формируется сплошное слоистое покрытие. Его поверхность представляет собой закристаллизовавшийся алюминий с интерметаллидными включениями, а на границе со сталью обнаруживается сплошная зона взаимодействия (рис. 3.63), схожая с образующейся при взаимодействии в присутствии жидкой фазы в сваренных взрывом образцах в виде растущих в ее глубь «пальцев». Сопоставление данных РФА и ЭДС подтвердило, что алюминий содержит включения интерметаллида FeAl₃, а прослойка со стороны стали представляет собой интерметаллид Fe₂Al₅. Зависимость толщины формируемого покрытия от температурно-временных параметров процесса алитирования в алюминии представлена на рис. 3.64, а.

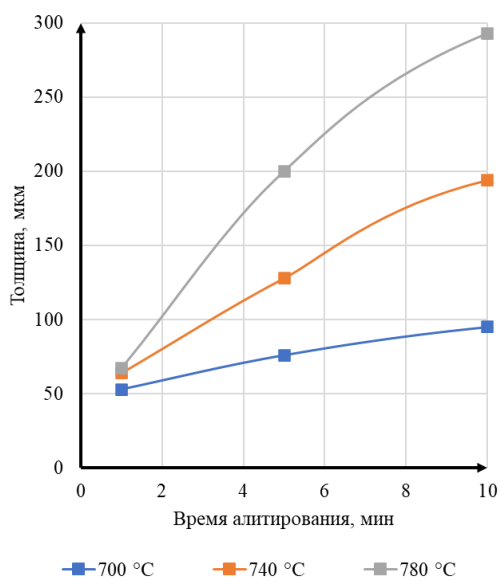
Алитирование сплава Х15Ю5 показало, что толщина покрытия увеличивается с увеличением температуры и времени выдержки (рис. 3.64, б). Причем если температура расплава оказывает незначительное влияние, то время является определяющим фактором особенно при временах алитирования до 5 мин.



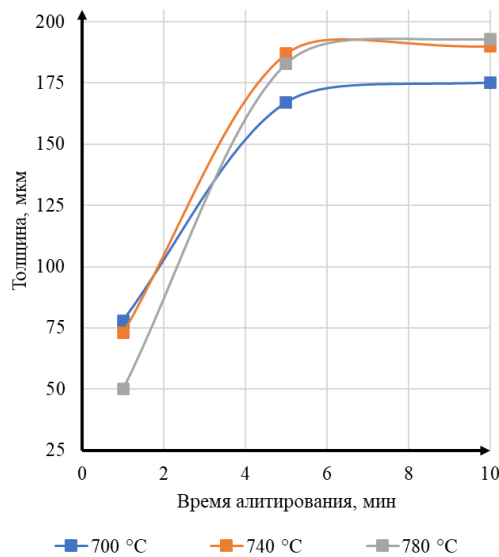
a

б

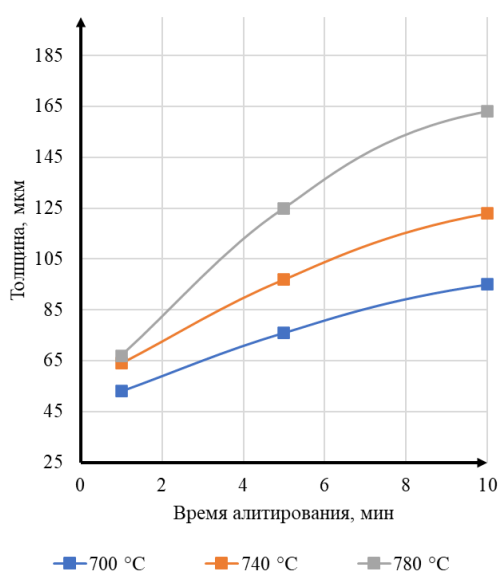
Рис. 3.63. Структура покрытия после алитирования стали 20880 погружением в расплав алюминия (740 °С, 10 мин) (*a*) и дифрактограмма с поверхности покрытия (*б*)



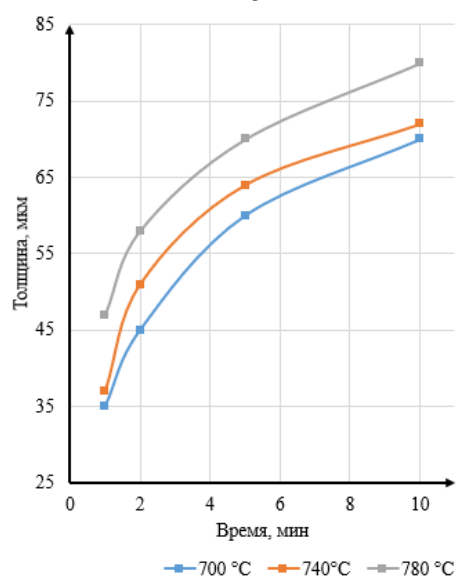
a



б



в



г

Рис. 3.64. Зависимость толщины покрытия от температурно-временных режимов процесса жидкостного алитирования сплавов 20880 (*a*), X15Ю5 (*б*), 08X18Н10 (*в*) и ХН32Т (*г*)

После алитирования сплава X15Ю5 на его поверхности формируется сплошное покрытие, верхний слой которого представляет собой алюминий с включениями интерметаллида FeAl_3 (рис. 3.65). Зона взаимодействия на границе со сплавом X15Ю5 состоит из прослоек интерметаллидов FeAl_3 и Fe_2Al_5 . По границе интерметаллидных прослоек наблюдаются включения Cr_3Si , образующиеся из-за различной растворимости Si (содержится до 0,3 масс. % в АД1 и до 0,7 масс. % в X15Ю5) в интерметаллидах Fe_2Al_5 (до 3 ат. %) и FeAl_3 (до 5 ат. %), а вдоль границы с подложкой присутствуют игольчатые включения интерметаллида FeAl_2 . Полученные данные подтверждаются результатами РФА (рис. 3.65, в).

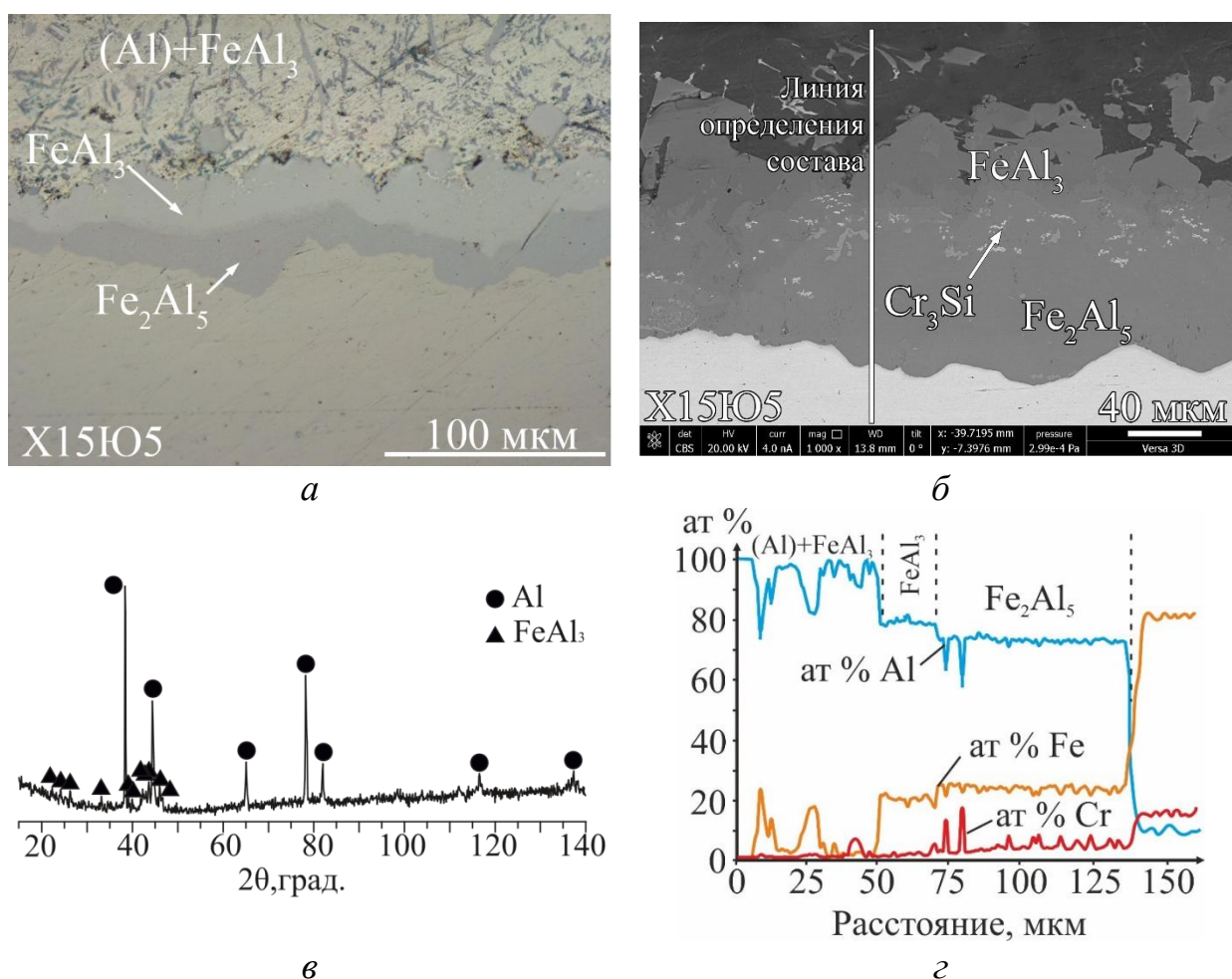


Рис. 3.65. Микроструктура (а), СЭМ-изображение (б), дифрактограмма, снятая с поверхности покрытия (в), и распределение химических элементов в ДЗ (г) после погружения сплава X15Ю5 в расплав алюминия (740 °С, 10 мин)

Алитирование сплава X23Ю5 как в расплаве алюминия приводит к формированию покрытий со структурой и фазовым составом, аналогичным покрытиям на сплаве X15Ю5. Увеличение содержания хрома в подложке приводит

к снижению толщины покрытия и увеличению количества хромосодержащих включений в его составе.

Металлографический анализ показал (3.66), что после алитирования на поверхности стали 08X18H10 формируется покрытие, верхний слой которого представляет собой алюминиевую матрицу с включениями интерметаллида FeAl_3 . На границе со сталью присутствуют две прослойки, химический и фазовый состав которых (рис. 3.66, б, в) аналогичен составу зоны взаимодействия, полученной при ТО сваренного взрывом композита 08X18H10 + АД1 в присутствии жидкой фазы (прослойки интерметаллидов FeAl_3 и $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeNiAl}_5$). Толщина формируемого алюминидного покрытия значительно ниже, чем в бинарной и Fe-Cr-Al системах (рис. 3.64, в).

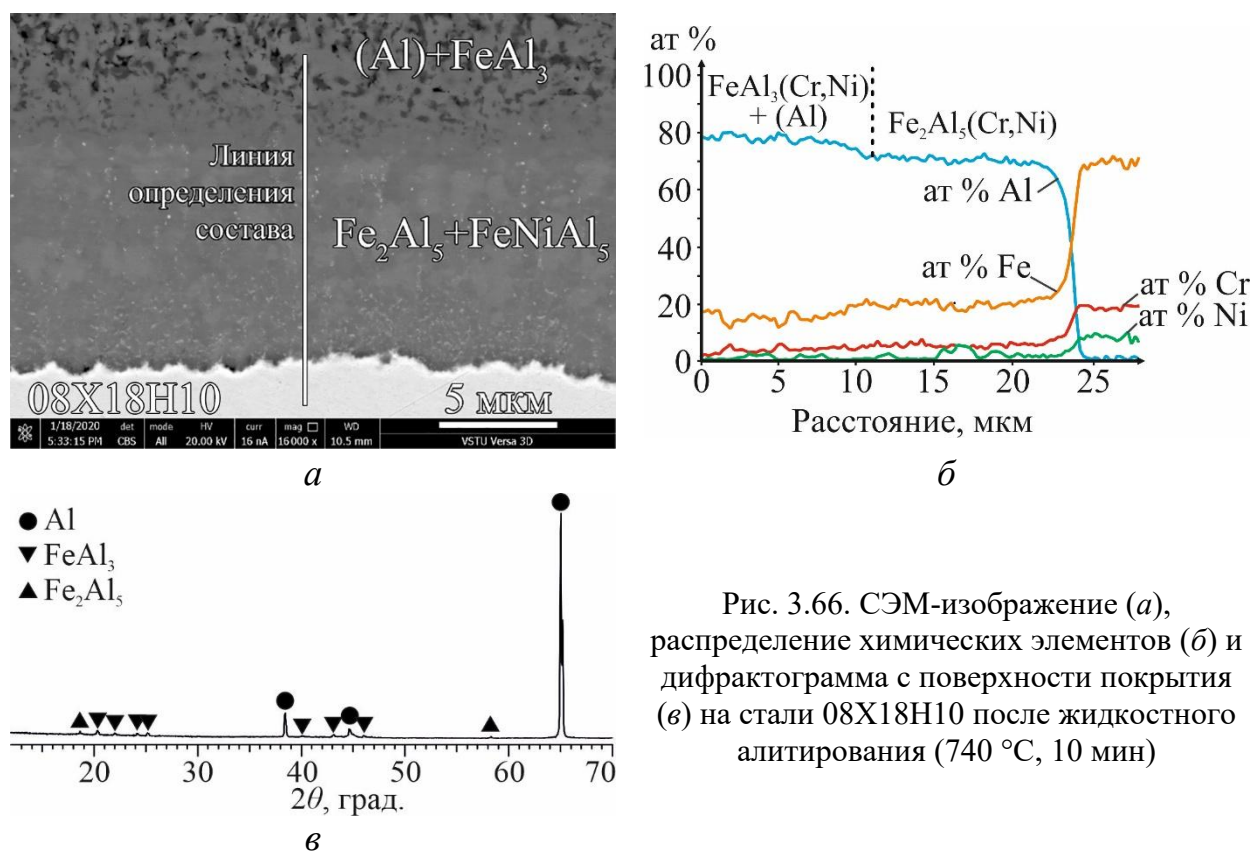
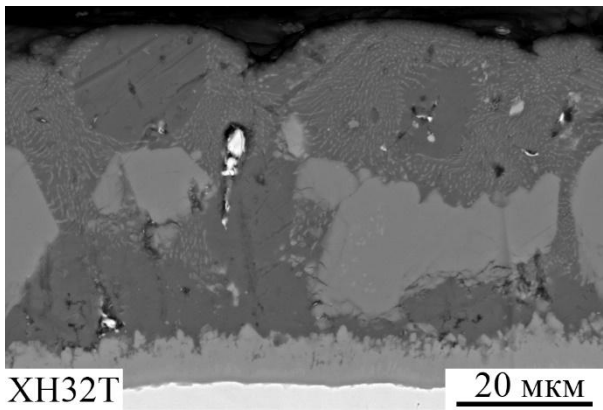
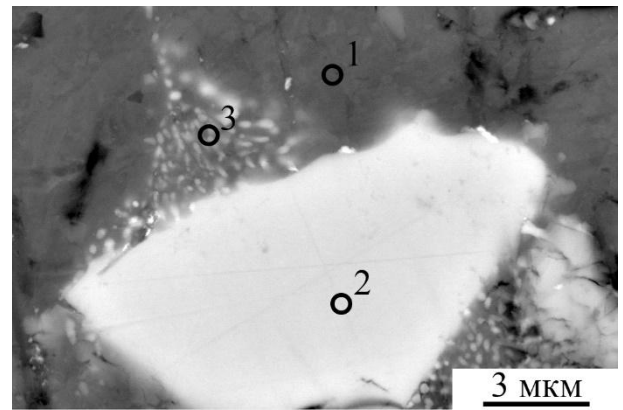


Рис. 3.66. СЭМ-изображение (а), распределение химических элементов (б) и дифрактограмма с поверхности покрытия (в) на стали 08X18H10 после жидкостного алитирования (740 °С, 10 мин)

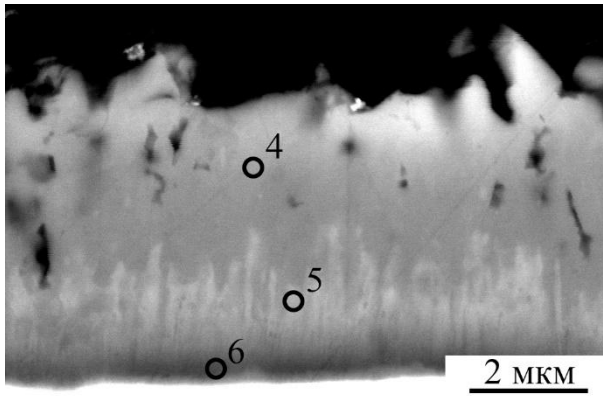
Алитирование сплава ХН32Т сопровождается формированием покрытия, большая часть которого состоит из алюминиевой матрицы, в которой располагаются крупные интерметаллидные включения и эвтектические области (рис. 3.67). По границе с подложкой наблюдается зона взаимодействия, представленная в виде сплошной прослойки толщиной ~8 μm .



a



б



в

Содержание элемента, ат. %					
№	Ni	Cr	Fe	Al	Фаза
1	-	-	-	100	(Al)
2	0,26	13,48	2,41	83,85	H
3	2,26	0,60	2,75	94,39	(Al)+ FeNiAl ₉
4	2,87	7,04	12,15	77,94	FeAl ₃
5	4,68	6,68	14,61	74,04	FeAl ₃
6	8,08	8,20	17,32	66,39	FeNiAl ₅

г

Рис. 3.67. СЭМ-изображения (а-в) и результаты ЭДС анализа покрытия (г) на сплаве ХН32Т после жидкостного алитирования (740 °С, 10 мин)

Сопоставление данных ЭДС и РФА позволило установить, что крупные включения в покрытии соответствуют интерметаллиду $H-(CrFeAl)$, имеющему структуру $(Al_{82,4}Cr_{15,1}Fe_{2,5})$. Эвтектическая структура соответствует смеси алюминия (Al) и интерметаллида τ_1 (FeNiAl₉), четко идентифицированного на дифрактограмме (рис. 3.68). Приграничная прослойка состоит из двух слоев: FeNiAl₅ со стороны подложки и FeAl₃(Cr) со стороны покрытия. Зависимость толщины формируемого покрытия от параметров жидкостного алитирования представлена на рис. 3.64, г.

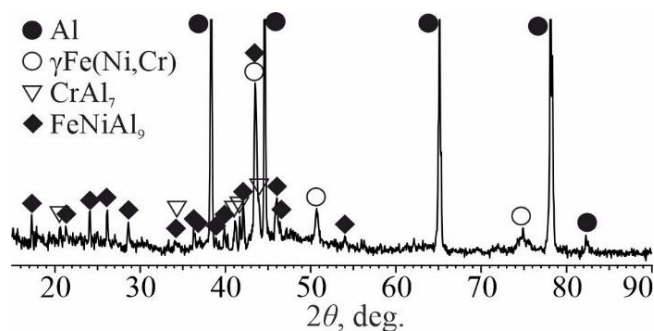


Рис. 3.68. Дифрактограмма с поверхности покрытия на сплаве ХН32Т после жидкостного алитирования (740 °С, 10 мин)

3.6 Разработка кинетической модели процесса формирования покрытия в условиях жидкостного алитирования

Путем сопоставления результатов проведенных экспериментальных исследований процесса алитирования сплава X20H80 и на основании литературных данных (см. главу 1) нами выделены следующие стадии взаимодействия NiCr сплава с расплавом Al, различающиеся эволюцией микроструктуры и кинетикой роста алюминидов:

Стадия I- латентный период.

Стадия II- формирование диффузионного слоя интерметаллидного состава на границе никром– Al без участков закристаллизовавшегося Al.

Стадия III - образование мелких включений интерметаллидов NiAl₃ и CrAl₇ в процессе кристаллизации расплава алюминия.

Стадия IV - формирование и рост слоя с кристаллами интерметаллидов NiAl₃ и CrAl₇ и участками закристаллизовавшегося расплава Al.

Стадия V - увеличение содержания алюминида NiAl₃ и доли участков закристаллизовавшегося алюминия, уменьшение доли алюминида CrAl₇; рост размеров кристаллов алюминидов.

При моделировании процессов формирования структуры покрытия достаточно рассматривать только одну границу NiCr–Al, так как проведенные исследования показали идентичность протекающих процессов. Цикл моделирования эволюции микроструктуры разбивается на временные отрезки, длительность которых определяется температурой расплава Al.

Стадия I.

Характеризуется отсутствием визуально определяемых изменений в структуре границы NiCr–Al после завершения кристаллизации.

Экспериментальные исследования латентного периода на границе NiCr–Al при температурах расплава Al от 700 до 780 °C и технологически достижимых режимах выдержки (от 5 до 30 с) не позволили достоверно определить промежуток времени без обнаруживаемого развития реакции. При совсем малых временах выдержки Al фактически кристаллизуется на поверхности твердой стенки из NiCr

сплава без формирования покрытия ввиду отсутствия развития процессов смачивания.

Для ориентировочного расчета длительности латентного периода может быть использовано выражение:

$$\tau_p = \tau_0 \exp \left[\frac{e (E_T + E_{ж})}{2RT} \right], \quad (3.1)$$

где E_T и $E_{ж}$ – соответственно энергии активации диффузии в твердой и жидкой фазах.

При расчете длительности контакта NiCr с жидким Al, при которой не успевает образовываться алюминид, в качестве E_T принимали энергию активации диффузии Al в Ni (145,7 кДж/моль), а в качестве $E_{ж}$ – энергию активации диффузии Ni в жидком Al (41,4 кДж/моль) [199].

Расчетные значения длительности латентного периода для применяемых температур расплава составляют: $\tau_{p700} = 0,8$ с, $\tau_{p740} = 0,2$ с и $\tau_{p760} = 0,1$ с ($\tau_0 = 1,89 \times 10^{-14}$ с).

Стадия II.

Как показали металлографические исследования, на границе NiCr – Al присутствует тонкая визуально гомогенная прослойка, состоящая из слоев интерметаллидов Ni_2Al_3 и $NiAl_3$ (первый на границе с NiCr сплавом, второй – со стороны Al). Толщина прослойки в исследованном температурно-временном диапазоне оставалась практически неизменной и составляла 1-2 мкм.

Отличительной особенностью исследуемой системы NiCr - Al по сравнению с бинарной системой Ni - Al является то, что помимо формирующегося на первом этапе сплошного интерметаллидного слоя $Ni_2Al_3/NiAl_3$ гомогенного строения, со стороны слоя $NiAl_3$ к нему примыкает двухфазный слой гетерогенного строения в виде мелкодисперсной смеси $NiAl_3 + CrAl_7$, в которой не обнаруживаются участки закристаллизовавшегося алюминиевого расплава. Толщина двухфазного слоя увеличивалась с ростом температуры и времени выдержки, при этом размеры частиц интерметаллидов практически не изменялись.

Преобразование уравнения Аррениуса путем подстановки в него вычисленных

по экспериментальным данным значений энергии роста диффузионного слоя без участков закристаллизовавшегося Al позволило получить эмпирическую зависимость для расчета его толщины:

$$h_1^2 = 1,68 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{235599}{RT}\right) (\tau - \tau_p) \quad (3.2)$$

Продолжительность формирования диффузионного слоя без участков закристаллизовавшегося Al по экспериментальным данным для различных температур описывается экспоненциальной зависимостью:

$$\tau_1 = \tau_{10} \exp\left[\frac{e(E_m + E_{жс})}{2RT}\right] + \tau_p, \quad (3.3)$$

где значение $\tau_{10} = 3,2 \times 10^{-25}$ с.

Стадия III.

Суммарную скорость процесса растворения твердых тел в расплавах обычно описывают уравнением Нернста-Шукарева (см. уравнение 2.31). В процессе образования происходит растворение Ni и Cr в расплаве Al до достижения предельной при данной температуре растворимости. При этом значения эффективной константы скорости растворения Ni и Cr в жидком Al после достижения предела насыщения могут быть рассчитаны по формуле:

$$K_{эф} = \frac{(c'_1 - c'_n) \times h_{расп} \times \rho_{расп}}{100 \times (\tau_1 - \tau_n) \times \rho_{Ni} \times \rho_{Cr}}, \quad (3.4)$$

где c'_1 и c'_n – концентрация после завершения формирования диффузионной зоны без участков закристаллизовавшегося Al и растворимость Ni и Cr в расплаве при данной температуре; $h_{расп}$ – толщина закристаллизовавшегося расплава; $\rho_{расп}$, ρ_{Ni} и ρ_{Cr} – соответственно плотности расплава, Ni и Cr.

Сравнение экспериментальных и расчетных констант скорости растворения до достижения предела насыщения показывает, что после достижения предела насыщения скорость перехода Ni и Cr (алюминидов NiAl₃ и CrAl₇) в расплав тормозится в 10⁴–10⁵ раз и этим процессом можно пренебречь.

Стадия IV.

Формирование трехфазного слоя продуктов реакции из алюминидов NiAl₃ и CrAl₇ и закристаллизовавшегося Al можно объяснить разрушением двухфазного

слоя алюминидов ($\text{NiAl}_3 + \text{CrAl}_7$) под действием напряжений, возникающих вследствие различий в объемах прореагировавшего нихрома и интерметаллидов, как это наблюдалось в сваренных взрывом композициях при взаимодействии в присутствии жидкой фазы.

Экспериментальные данные по уменьшению толщины слоя NiCr сплава в процессе алитирования позволяют рассчитать скорость перехода в расплав объема фрагментов интерметаллидов NiAl_3 и CrAl_7 на единицу площади реакционной поверхности по формулам:

$$K_{\text{NiAl}_3} = \frac{K_{\text{Ni}} \times \rho_{\text{Ni}} \times (A_{\text{Ni}} + 3A_{\text{Al}})}{A_{\text{Ni}} \times \rho_{\text{NiAl}_3}}, \quad (3.5)$$

$$K_{\text{CrAl}_7} = \frac{K_{\text{Cr}} \times \rho_{\text{Cr}} \times (A_{\text{Cr}} + 7A_{\text{Al}})}{A_{\text{Cr}} \times \rho_{\text{CrAl}_7}}, \quad (3.6)$$

где A_{Ni} , A_{Cr} и A_{Al} – соответственно атомные массы никеля, хрома и алюминия.

Скорость роста толщины двухфазного слоя продуктов реакции:

$$K_{\text{общ}} = \frac{K_{\text{NiAl}_3}}{\theta_{\text{NiAl}_3}} + \frac{K_{\text{CrAl}_7}}{\theta_{\text{CrAl}_7}}, \quad (3.7)$$

где θ_{NiAl_3} и θ_{CrAl_7} – объемные доли кристаллов NiAl_3 и CrAl_7 .

Очевидно, что время окончания стадии роста трехфазного слоя продуктов реакции соответствует моменту достижения его фронта свободной поверхности.

Стадия V.

Экспериментально установлено, что при прочих равных условиях с ростом времени и температуры на ранних этапах алитирования происходит увеличение объемной доли участков закристаллизовавшегося Al и включений алюминида NiAl_3 , с одновременным уменьшением объемной доли включения алюминида CrAl_7 . В дальнейшем процесс изменения структуры трехфазного слоя стабилизируется: объемная доля Al находится на уровне 43 %, алюминида NiAl_3 – 30 %, а алюминида CrAl_7 – 27 %.

Учитывая сложность и неоднозначность диффузионных процессов, протекающих при жидкостном алитировании, кинетика которых определяется множеством факторов (коэффициенты диффузии легирующих элементов, состав частиц фаз и их стехиометрия, концентрации элементов, геометрия частиц и т.д.),

для описания кинетики роста покрытия в целом на поверхности нихромового сплава нами было принято известное эмпирическое степенное выражение (2.15). Если рост слоя определяется кинетикой граничных реакций, то эффективный коэффициент диффузии пропорционален его толщине и определяет линейный закон роста, а в случае параболического закона роста лимитирование процесса определяется диффузионным массопереносом.

Математическая обработка полученных ранее экспериментальных данных по зависимости толщины формирующегося покрытия от температурно-временных параметров алитирования свидетельствует о преимущественном лимитировании процесса кинетикой граничных реакций, т.е. закон роста покрытия на поверхности сплава X20H80 при его жидкостном алитировании близок линейному (рис. 3.69).

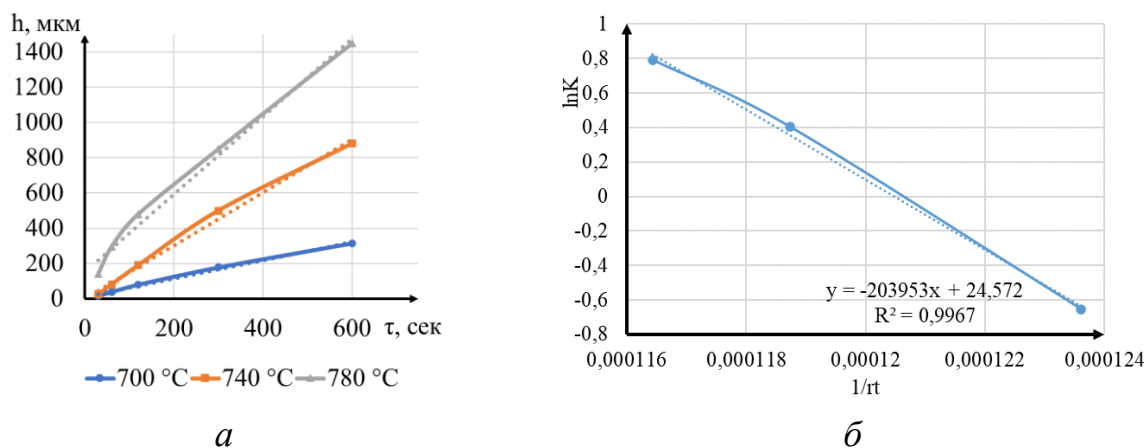


Рис. 3.69. Графическая обработка экспериментальных данных по зависимости толщины формирующегося покрытия от температурно-временных параметров алитирования сплава X20H80

Наличие почти линейной зависимости между $\ln K$ и $1/T$ (рис. 3.69, б) позволяет использовать для расчета величины K традиционное экспоненциальное уравнение Аррениуса (2.17). Вычисленное значение E_p составило 203953 Дж/моль, а K_0 – $4,54 \times 10^{10}$ мкм/с. С учетом полученных значений выражение для расчета толщины полученного покрытия при жидкостном алитировании примет вид:

$$h = 4,54 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{203953}{RT}\right) \cdot \tau \quad (3.8)$$

Аналогичные расчеты позволили получить уравнения и для других исследованных сплавов:

$$\text{X15Ю5} \quad h^2 = 2,97 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(-\frac{35107}{RT}\right) \cdot \tau \quad (3.9)$$

$$08X18H10 \quad h^2 = 1,61 \cdot 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{131504}{RT}\right) \cdot \tau \quad (3.10)$$

$$\text{ХН32Т} \quad h^2 = 3,01 \cdot 10^2 \cdot \exp\left(-\frac{42330}{RT}\right) \cdot \tau \quad (3.11)$$

3.7 Влияние ультразвукового воздействия на процесс алитирования погружением в расплав

Выше было показано, что формирование структуры алюминидного покрытия при жидкостном алитировании начинается на стадии, когда заготовка находится в расплаве и определяется температурно-временными параметрами процесса. В некоторых случаях регулировать толщину покрытия оказывается затруднительным из-за конкурирующих процессов роста алюминидного покрытия и растворения компонентов алитируемого изделия в ванне с расплавом. Малые времена выдержки и температура расплава оказываются недостаточными для формирования сплошного покрытия, а слишком большие – приводят к растворению значительного объема изделия в расплаве. При этом толщина покрытия определяется в большей степени химическим составом алитируемого Ni (Fe) сплава. При прочих равных условиях, сплавы на основе никеля алитируются с получением более толстых слоев, которые иногда не удовлетворяют эксплуатационным требованиям. В этой связи важным представляется поиск возможностей управления толщиной и качеством формирующегося при жидкостном алитировании слоя независимо от состава алитируемого сплава.

Известно [211, 212], что ультразвуковое (УЗ) воздействие повышает эффективность протекания процессов пропитки за счет создания так называемого звукокапиллярного эффекта, т.е. резкого возрастания глубины и скорости проникновения жидкости в капиллярные каналы (трещины, поры) под действием ультразвука. В условиях развитой ультразвуковой кавитации звуковое поле «загоняет» расплав в капиллярные каналы и поры пропитываемой поверхности, даже если она плохо смачивается. Кавитационные пузырьки, пульсируя и схлопываясь вблизи поверхности, создают избыточное давление, позволяющее жидкости проникнуть в узкие поры, трещины и преодолеть капиллярное давление,

т.е. проникнуть в капилляры на глубину или высоту, на порядок большую, чем естественный уровень, обусловленный силой поверхностного натяжения.

В настоящей работе исследовали влияние УЗ на процессы жидкостного алитирования Ni (Fe) сплавов, согласно методике, описанной в главе 2. Анализ полученных результатов позволил установить следующее.

При жидкостном алитировании сплавов на основе никеля как в классическом варианте, так и применением УЗ при температуре расплава 740 °С в технологически достижимом временном диапазоне (30-60 с) получение сплошного покрытия оказалось затруднительным (рис. 3.70, 3.71).

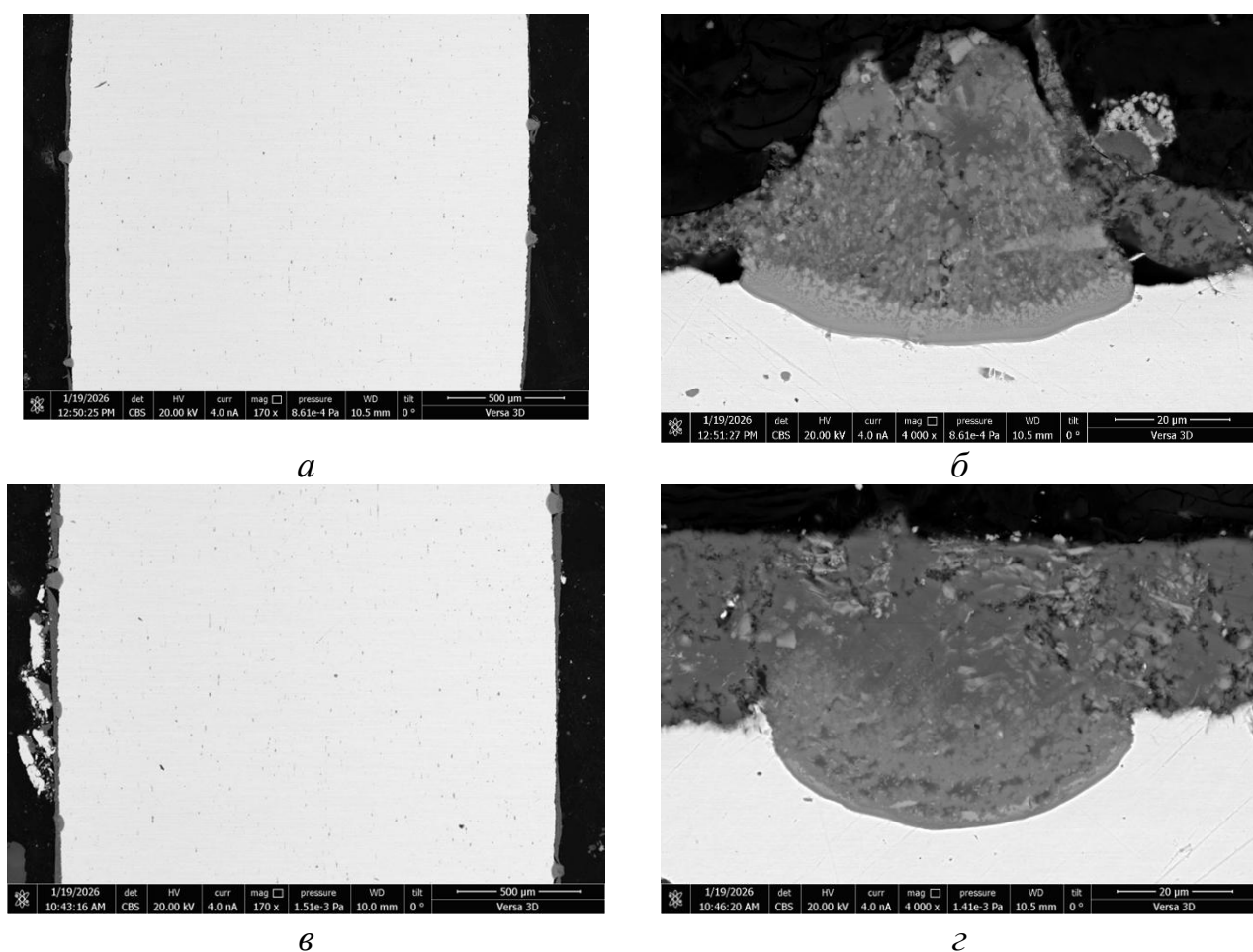


Рис.3.70. СЭМ-изображения покрытия на поверхности сплава X20H80 после жидкостного алитирования без воздействия УЗ (*а, б*) и с УЗ (*в, г*) при 740 °С в течение 60 с

В результате алитирования на поверхности сплава формируются отдельные «островки» - участки покрытия, имеющие на границе раздела с никелевым сплавом общую зону диффузионного взаимодействия, а также участки закристаллизовавшегося алюминия, прилегающие к основе, но

непроявлявшиеся со сплавом. Тем не менее, наложение УЗ колебаний приводит к увеличению степени взаимодействия между сплавом и алюминием: увеличивается доля «островков» покрытия, а в местах, где зона взаимодействия отсутствует, закристаллизовавшийся алюминий имеет более плотный контакт с никелевым сплавом.

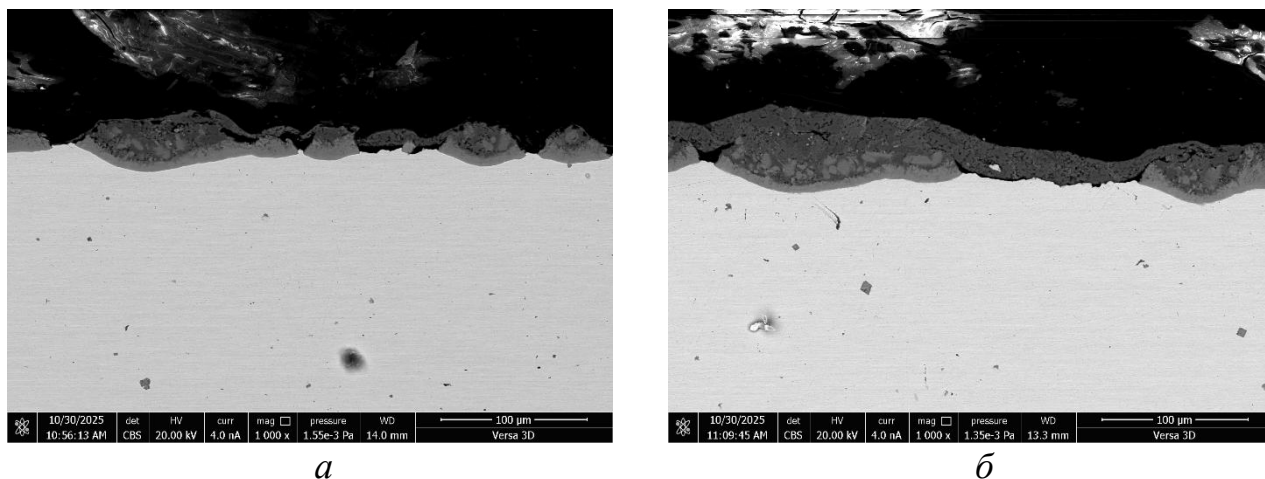
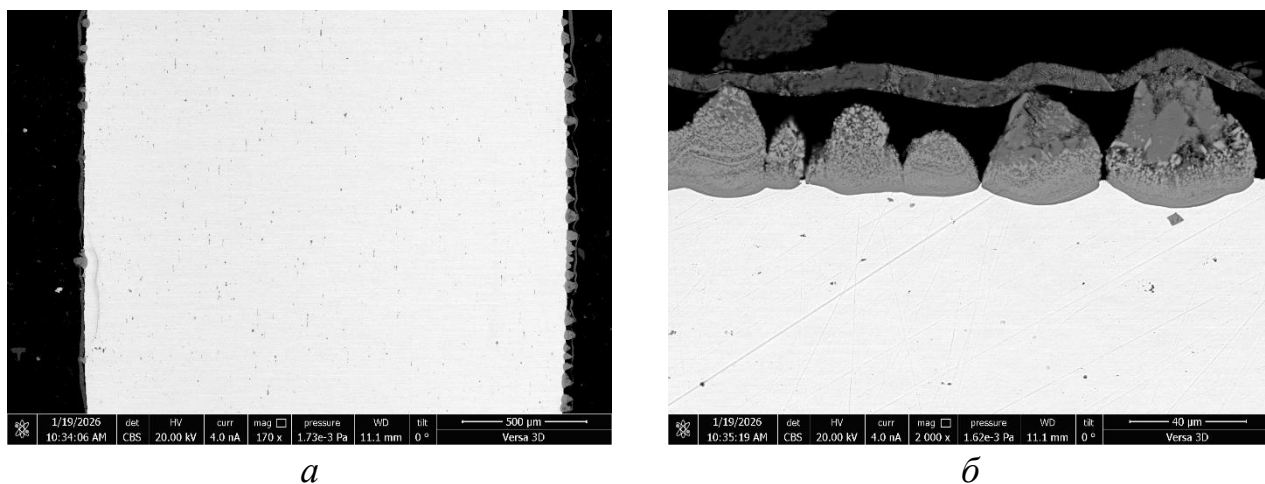
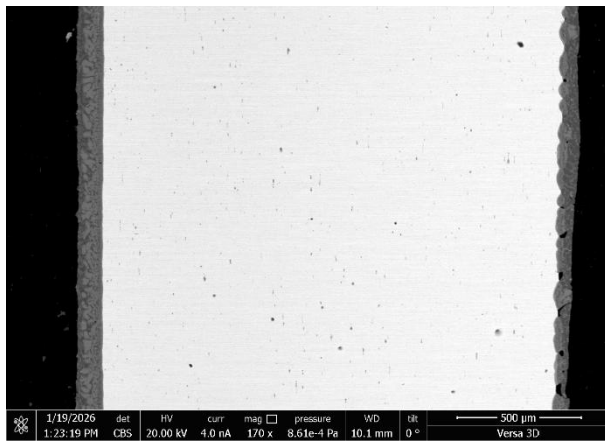


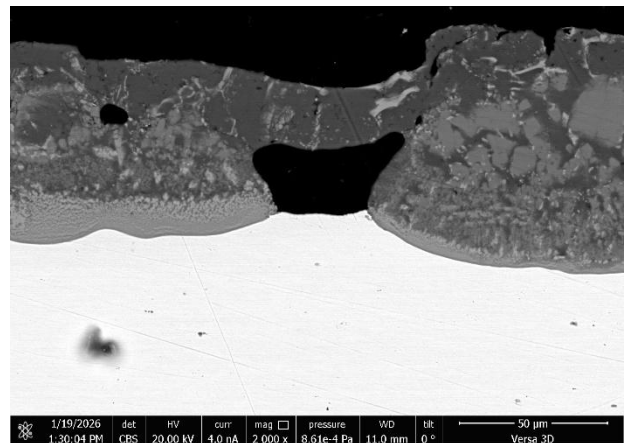
Рис.3.71. СЭМ-изображения покрытия на поверхности сплава X15Ni60 после жидкостного алитирования без воздействия УЗ (а) и с УЗ (б) при 740 °С в течение 60 с

При повышении температуры расплава до 780 °С (выдержка 30 с) в отсутствие УЗ воздействия покрытие все еще имеет «островковую» форму, которая с ростом времени выдержки до 60 с трансформируется в почти сплошное покрытие. При этом в покрытии имеются дефекты в виде пустот.





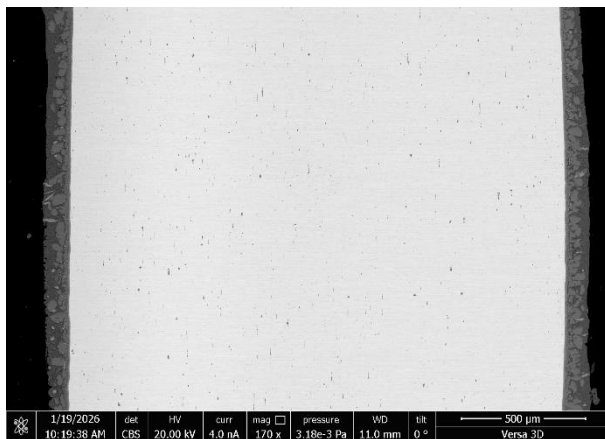
а



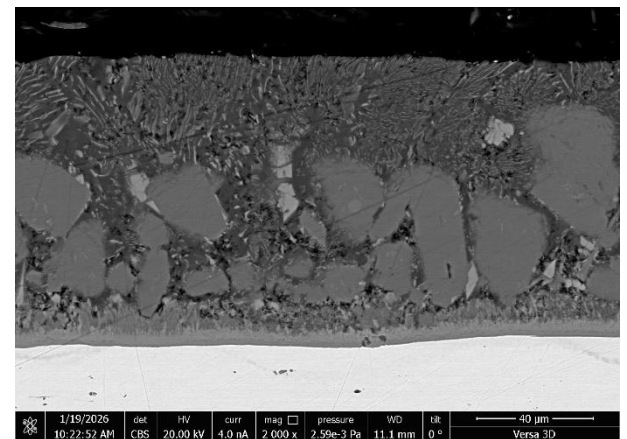
б

Рис.3.72. СЭМ-изображения покрытия на поверхности сплава X20H80 после жидкостного алитирования при 780 °С в течение 30 с (*а, б*) и 60 с (*в, г*) без УЗ воздействия

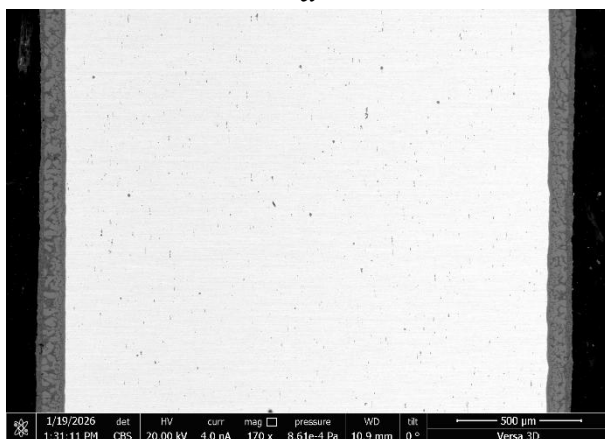
Наложение УЗ колебаний приводит к формированию на поверхности Ni сплава (X20H80) сплошного равномерного по толщине (~95 мкм) бездефектного (поры, трещины) покрытия при температуре расплава 780 °С уже после выдержки в течение 30 с.



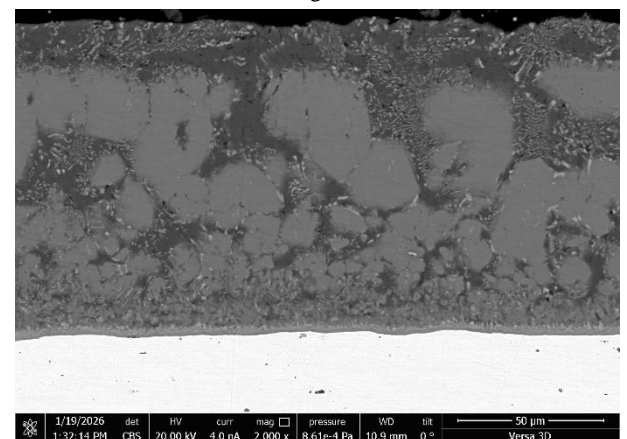
а



б



в



г

Рис.3.73. СЭМ - изображения покрытия на поверхности сплава X20H80 после жидкостного алитирования при 780 °С в течение 30 с (*а, б*) и 60 с (*в, г*) с УЗ воздействием

Покрытие, как и случае классического алитирования (см. рис. 3.55), имеет гетерогенную структуру с матрицей из закристаллизовавшегося Al с различными по размеру и форме включениями стабильных интерметаллидов CrAl_7 , NiAl_3 , Ni_2Al_3 и метастабильного - Ni_2Al_9 , а также твердых растворов на их основе. Увеличение времени выдержки до 60 с приводит к незначительному росту толщины формирующегося покрытия до ~110 мкм, а его составе увеличивается доля и размеры включений CrAl_7 (рис. 3.74).

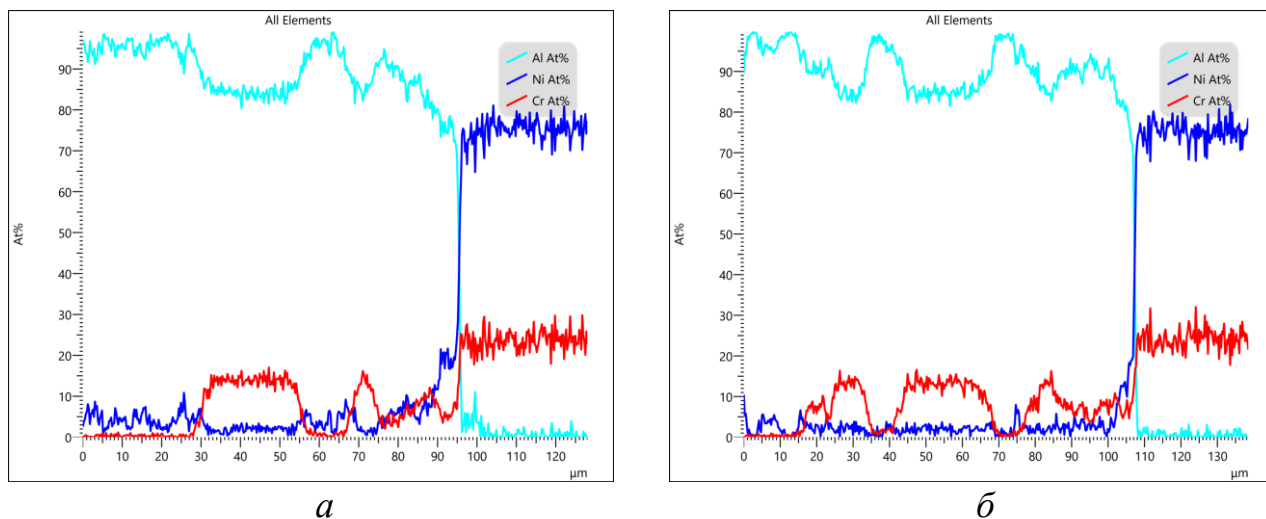
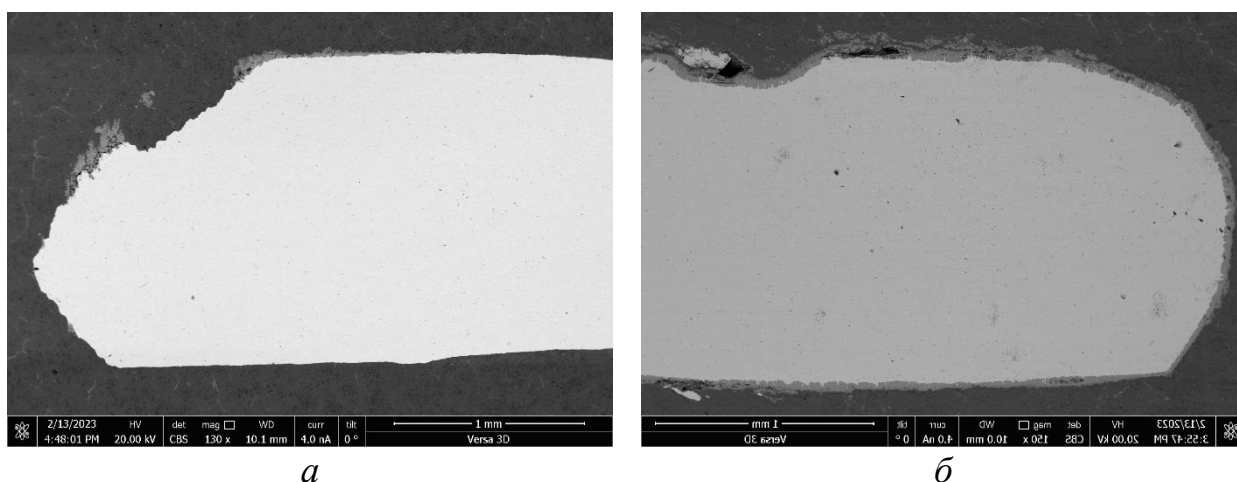
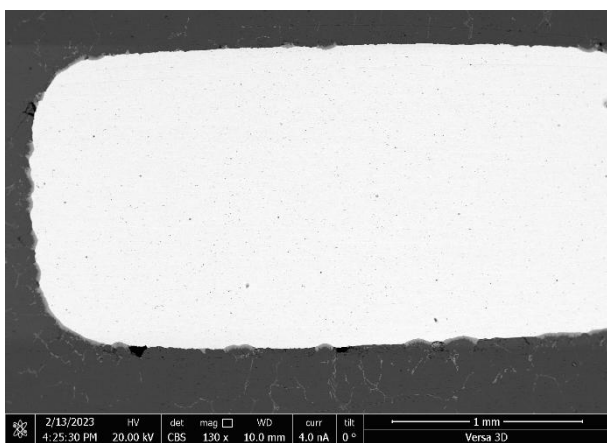


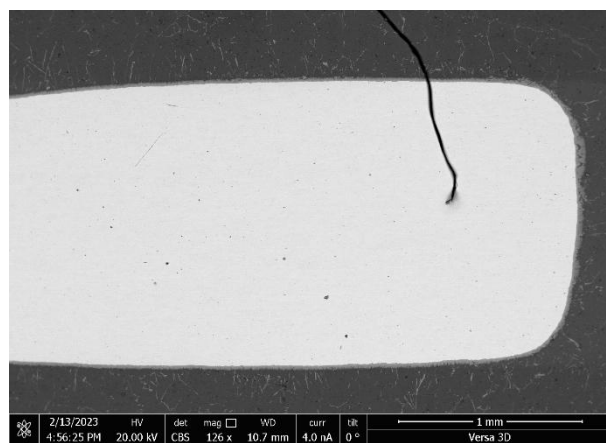
Рис.3.74. Результаты ЭДС анализа химического состава покрытий на поверхности сплава X20H80 после жидкостного алитирования при 780 °С в течение 30 с (а, б) и 60 с (в, г) с УЗ воздействием

УЗ воздействие при жидкостном алитировании сплавов на основе железа так же приводит к получению сплошных покрытий (рис. 3.75). С ростом времени выдержки до 60 с происходит рост сплошной зоны взаимодействия на границе с Fe сплавом (рис. 3.76). При этом состав покрытий идентичен формирующемуся при классическом варианте алитирования (см. рис. 3.63, 3.65, 3.66).

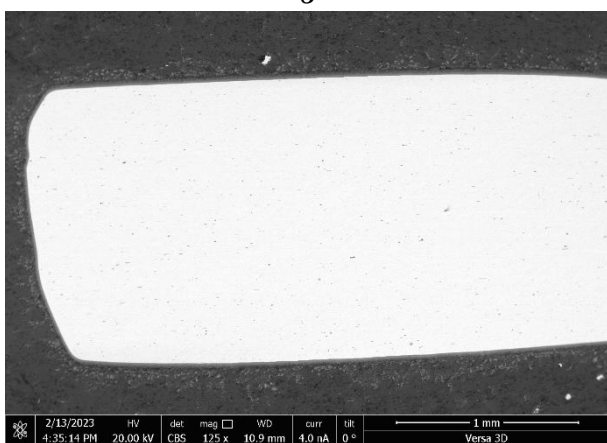




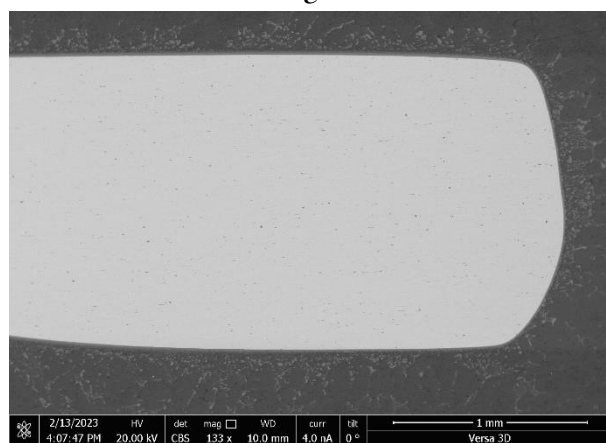
а



б

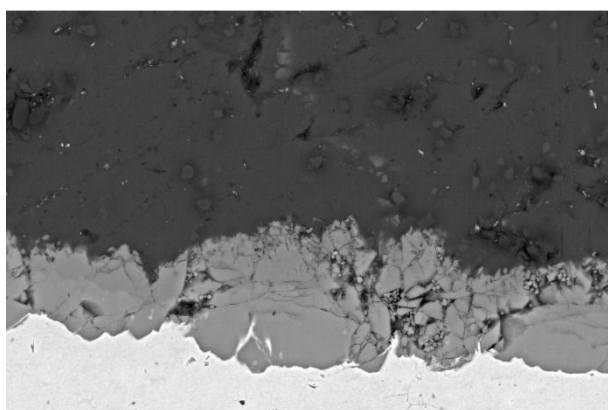


в

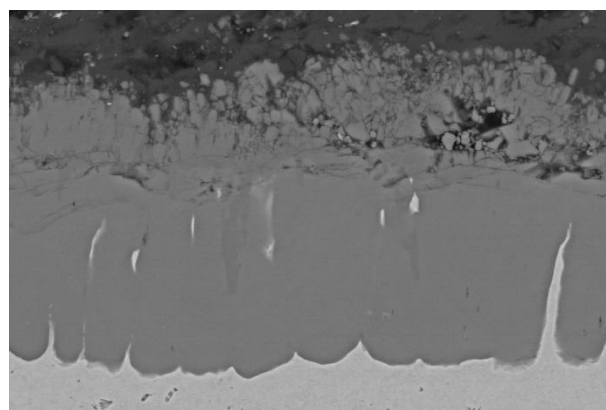


г

Рис.3.75. СЭМ-изображения покрытий на поверхности сплавов Ст20880 (*а, б*), Х15Ю5 (*в, г*) и 08Х18Н10 (*д, е*) после жидкостного алитирования без воздействия УЗ (*а, в, д*) и с УЗ (*б, г, е*) при 780 °С в течение 30 с



а



б

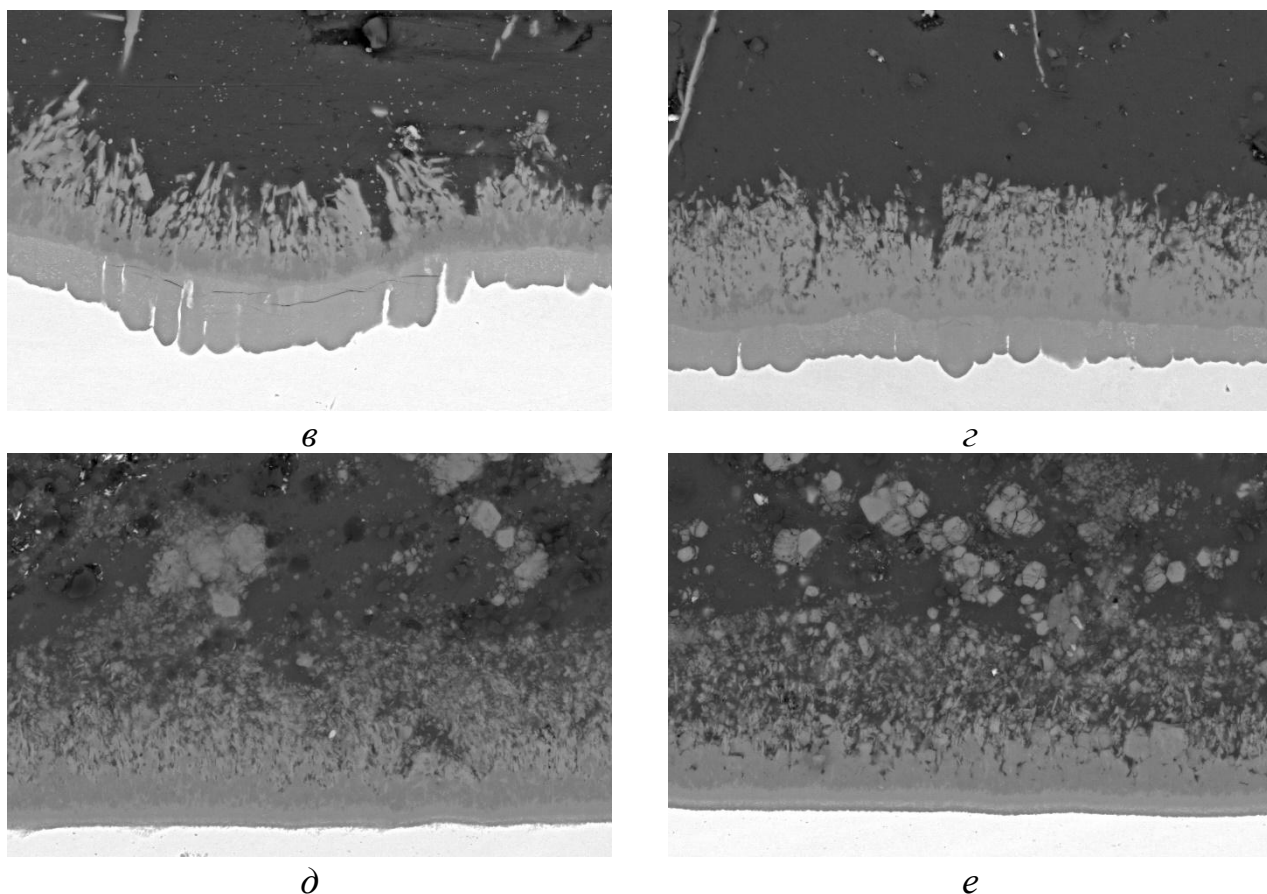


Рис.3.76. СЭМ-изображения покрытий на поверхности сплавов Ст20880 (а, б), X15Ю5 (в, г) и 08X18Н10 (д, е) после жидкостного алитирования при 780 °С в течение 30 с (а, в, д) и 60 с (б, г, е) с УЗ воздействием

Выводы по главе 3.

1. Установлено, что формирующиеся при сварке взрывом участки химической микронеоднородности в виде локальных включений и тонких сплошных прослоек оплавленного металла представляют собой гетерогенные структуры, состав которых с ростом скорости соударения, а соответственно и времени их существования в жидком состоянии, изменяется от смеси $Al + NiAl_3$ ($FeAl_3$) до смеси интерметаллидов $NiAl_3 + Ni_2Al_3$ ($FeAl_3 + Fe_2Al_5$) или твердых растворов на их основе. При прочих равных условиях увеличение скорости соударения при сварке приводит к росту средневзвешенного содержания Ni (Fe) в оплавах, а содержание в них легирующих элементов определяется химическим составом привариваемого к алюминию сплава. Наличие участков оплавленного металла не оказывает существенного влияния на кинетику диффузионного взаимодействия в исследуемых системах: зона взаимодействия, формирующаяся

при термообработке, на первом этапе повторяет контур оплава, а затем, по мере увеличения ее продолжительности, «поглощает» его. При этом состав оплавов приближается к термодинамически наиболее вероятному.

2. Основным фактором, определяющим кинетику диффузионного взаимодействия на межслойных границах сваренных взрывом композитов при термообработке, являются ее температурно-временные условия. Зоны диффузионного взаимодействия, формирующиеся в условиях твердофазных реакций, в соединениях алюминия со сплавами на основе Ni представлены сплошными прослойками интерметаллидов $NiAl_3$ и Ni_2Al_3 , а со сплавами на основе Fe - $FeAl_3$ и Fe_2Al_5 . Хром в составе зон взаимодействия частично растворяется в соответствующих алюминидов Ni (Fe) и образует двухфазные диффузионные слои с частицами алюминидов $CrAl_7$ (Ni основа) и Cr_5Al_8 (Fe основа), формирование которых обусловлено разницей в диффузионной подвижности Cr, Fe и Ni. Введение четвертого компонента в тройные системы приводит к снижению интенсивности диффузионного взаимодействия и дополнительному формированию тройных алюминидов $FeNiAl_9$ (при введении Fe) и $FeNiAl_5$ (при введении Ni).

3. Независимо от системы легирования термообработка сваренных взрывом композитов при температурах, превышающих эвтектическую и плавления алюминия, приводит к значительному ускорению процессов диффузии и формированию зон взаимодействия, характеризующихся выраженной ликвационной неоднородностью, содержащих при длительных временах выдержки дефекты кристаллизационного характера. При этом их фазовый и химический состав практически идентичен формирующемуся при твердофазном взаимодействии.

4. Определены конструктивно-технологические факторы, обеспечивающие гарантированное самопроизвольное отделение от поверхности формирующейся в сваренных взрывом композитах при твердофазном взаимодействии диффузионной зоны не вовлеченного в диффузионные процессы алюминиевого слоя. На этой основе разработаны рекомендации по созданию алюминидных покрытий различного состава и строения, в том числе со слоистой структурой, в которой

имеется подслои (например, Ni или Ni сплав), препятствующий массообмену между покрытием и основой (Ni или Fe сплав), и наружный слой из алюминидов, обеспечивающий высокие характеристики жаростойкости. Такой подход позволяет реализовать высокую прочность сцепления покрытия с основой и эффективно получать покрытия на больших площадях изделий простой формы.

5. Алитирование сплавов погружением в расплав алюминия обеспечивает формирование на их поверхности зоны взаимодействия (покрытия), имеющей матричную структуру из закристаллизовавшегося Al с различными по размеру и форме включениями богатых Al интерметаллидов Ni и Fe, а также твердых растворов на их основе, которые на границе раздела «покрытие-подложка» присутствуют в виде тонких сплошных прослоек. Состав и количество образующихся в соответствующих системах фаз аналогичны полученным после термообработки сваренных взрывом композиций. Исключение составляет сплав X20H80, при алитировании которого было зафиксировано образование метастабильной фазы Ni_2Al_9 , отсутствующей на равновесной диаграмме состояния Ni-Al. На основании проведенных исследований выбраны режимы алитирования, обеспечивающие формирование на всей поверхности сплавов бездефектных (без пор и трещин) сплошных покрытий требуемой толщины. Метод жидкостного алитирования технологически прост и позволяет получать покрытия на изделиях сложной конфигурации. При прочих равных условиях алитирование сплавов на Ni основе происходит более интенсивно, чем сплавов на основе Fe.

6. Математическая обработка полученных экспериментальных данных по зависимости толщины формирующегося покрытия от температурно-временных параметров алитирования свидетельствует о преимущественном лимитировании процесса кинетикой граничных реакций, т.е. закон роста покрытия на поверхности Ni (Fe) сплава при алитировании в жидком Al близок линейному. В то время как для формирования зон диффузионного взаимодействия в сваренных взрывом композитах характерен параболический закон роста, т.е. лимитирование процесса определяется диффузионным массопереносом. Полученные уравнения позволяют рассчитывать энергии активации зарождения и роста диффузионных слоев и

обоснованно назначать оптимальные режимы термической обработки и алитирования для получения покрытий заданной структуры и толщины.

7. Установлено, что воздействие ультразвука частотой 20-30 кГц на расплав алюминия или непосредственно на алитируемый сплав, не оказывая влияния на фазовый состав алюминидных покрытий, позволяет формировать сплошное покрытие при двукратном сокращении времени нахождения сплава в жидком алюминии, что минимизирует растворение алитируемого сплава и длительность пост-термообработки, стабилизирующей структуру исходного алюмоматричного покрытия.

Глава 4 **СТРУКТУРНО-ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ БИНАРНЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ
АЛЮМИНИДОВ Ni И Fe**

В предыдущей главе были описаны технологические подходы по получению диффузионных покрытий на основе бинарных и легированных алюминидов Ni и Fe с применением сварки взрывом для формирования покрытия на крупногабаритных плоских заготовках и жидкостного алитирования погружением в расплав алюминия для формирования покрытия на изделиях сложной конфигурации. В соответствии с существующими представлениями срок службы покрытия (время сохранения жаростойких свойств) из-за наличия градиента концентраций на границе «защищаемая подложка – покрытие» определяется кинетикой диффузионных процессов, приводящих к снижению поверхностного содержания Al ниже критического уровня, необходимого для формирования защитной пленки Al₂O₃. В связи с этим научный и практический интерес представляет исследование влияния режимов предварительной пост-термообработки (700-850 °C) и высокотемпературных нагревов (900-1300 °C), имитирующих эксплуатационные, на последовательность и кинетику фазовых превращений в разрабатываемых покрытиях, а также изучение особенностей высокотемпературного окисления поверхности алюминидных покрытий с определением необходимого и достаточного для образования Al₂O₃ содержания алюминия.

4.1 Влияние высокотемпературных нагревов на структуру и фазовый состав покрытий на основе алюминидов Ni

В бинарной Ni-Al системе в качестве модельного материала использовали сталь марки Ст20880 толщиной 10 мм с нанесенным на ее поверхность слоистым покрытием Ni (50 мкм)/Ni₂Al₃ (50 мкм) (рис. 4.1).

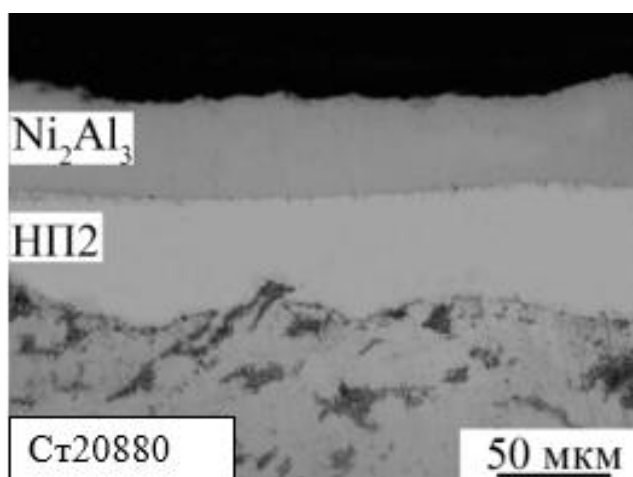
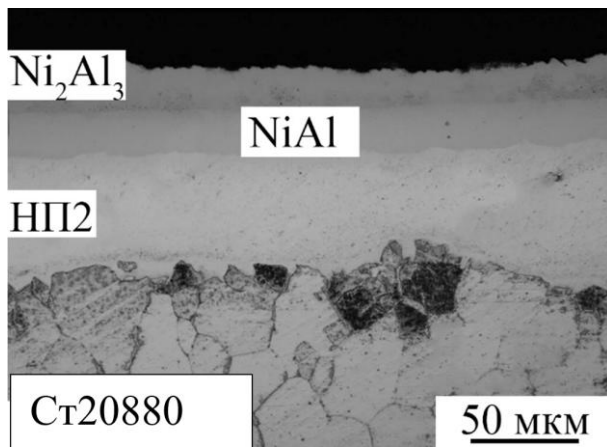


Рис. 4.1. Микроструктура покрытия системы Ni–Al на подложке из стали марки Ст20880 после СВ и ТО по режиму твердофазного взаимодействия ($\times 500$)

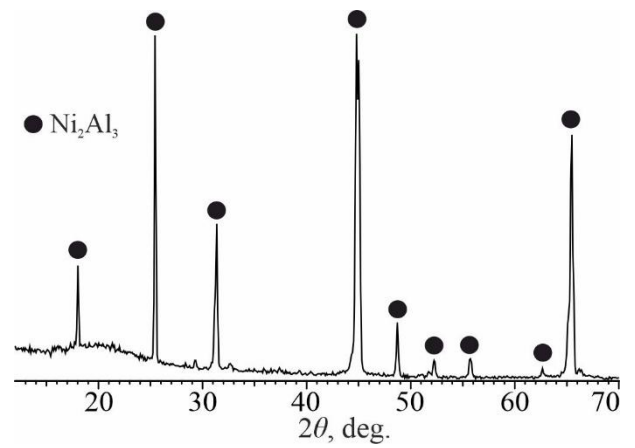
Нагрев покрытия до 1100°C в течение 2 ч привел к образованию между подслоем никеля и интерметаллидом Ni_2Al_3 прослойки NiAl толщиной ~ 25 мкм (рис. 4.2, а, б), рост которой происходил за счет уменьшения толщины Ni_2Al_3 .

После 5-часовой выдержки в структуре покрытия был обнаружен только интерметаллид NiAl, близкий к эквиатомному составу. На дифрактограмме образца присутствовали также рефлексы от Al_2O_3 , что свидетельствовало о формировании на поверхности интерметаллидного покрытия оксидной пленки (рис.4.2, в, г).

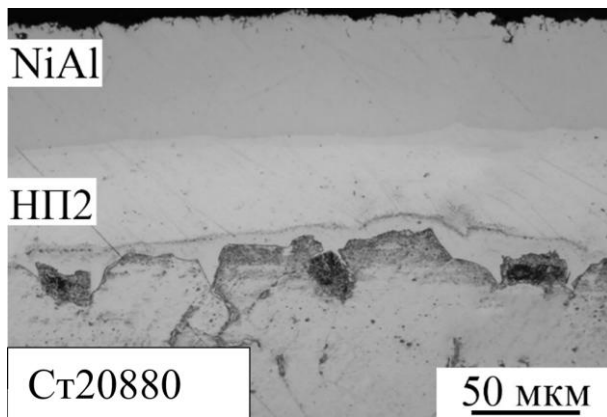
Выдержка в течение 50 ч привела к трансформации фазы NiAl в фазу Ni_3Al , а между слоем никеля и интерметаллидом Ni_3Al образовался твердый раствор алюминия в никеле Ni(Al) – никелевый аустенит переменной концентрации. Увеличение времени выдержки до 500 ч привело к расширению зоны твердого раствора за счет уменьшения прослойки Ni_3Al и слоя никеля (рис. 4.2, д, е). Очевидно, что дальнейшее увеличение времени выдержки при данной температуре приведет к выравниванию градиента концентрации и, в конечном счете, к формированию на стальной подложке покрытия, представляющего собой никелевый аустенит.



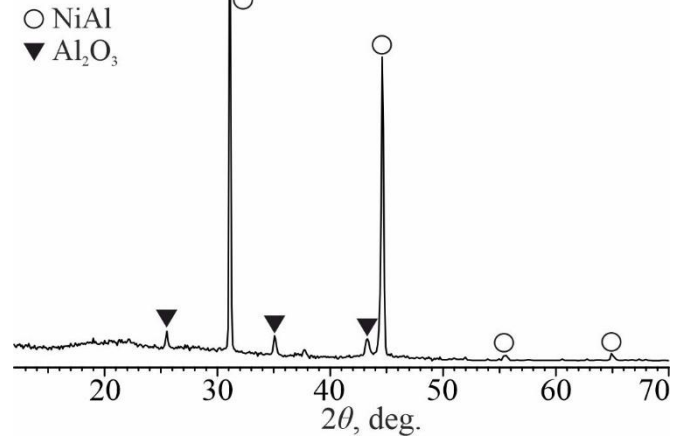
a



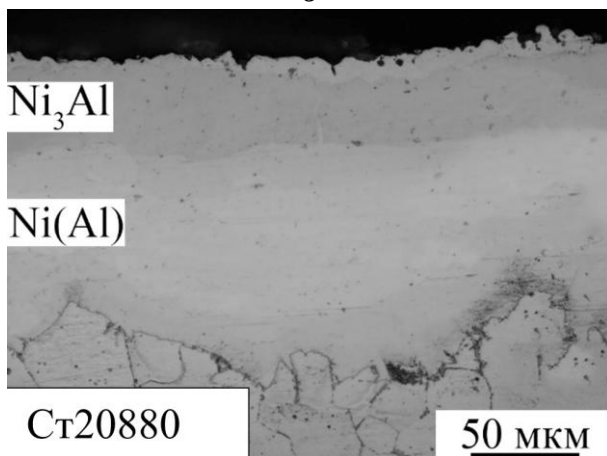
б



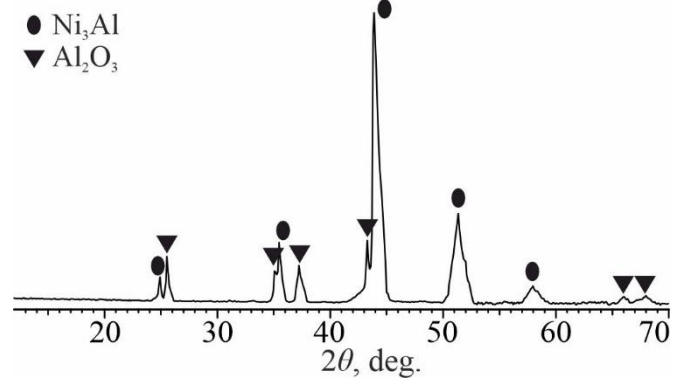
в



з



д



е

Рис.4.2. Микроструктура покрытия системы Ni-Al на подложке из стали Ст20880 после нагрева при 1100 °С в течение 2 ч (*a*), 5 ч (*в*) и 500 ч (*д*) ($\times 500$), а также соответствующие дифрактограммы (*б*, *з*, *е*)

Таким образом, кинетику превращений в структуре покрытия Ni/Ni₂Al₃ при его нагреве до температуры 1100 °С можно представить в следующей последовательности: Ni/Ni₂Al₃ → Ni/NiAl/Ni₂Al₃ → Ni/NiAl → Ni/Ni₃Al → Ni(Al).

Для оценки влияния температуры на кинетику фазовых превращений были проведены нагревы покрытия до 900 °С (рис. 4.3). Сравнительный анализ

полученных экспериментальных данных позволил установить следующее. Снижение температуры с 1100 до 900 °С существенно замедляет кинетику фазовых превращений. Так, если при 1100 °С для фазового перехода $Ni_2Al_3 \rightarrow NiAl$ достаточно 4 ч, $NiAl \rightarrow Ni_3Al$ – 30 ч, то при 900 °С – 15 и 150 ч, соответственно.

Зависимость продолжительности фазовых превращений от толщины слоя Ni_2Al_3 сходна с соответствующей зависимостью от температуры. Так, увеличение толщины Ni_2Al_3 с 50 до 70 мкм позволило при 1100°С увеличить продолжительность фазового перехода $Ni_2Al_3 \rightarrow NiAl$ с 4 до 8 ч, $NiAl \rightarrow Ni_3Al$ с 30 до 58 ч, $Ni_3Al \rightarrow Ni(Al)$ с 320 до 628 ч.

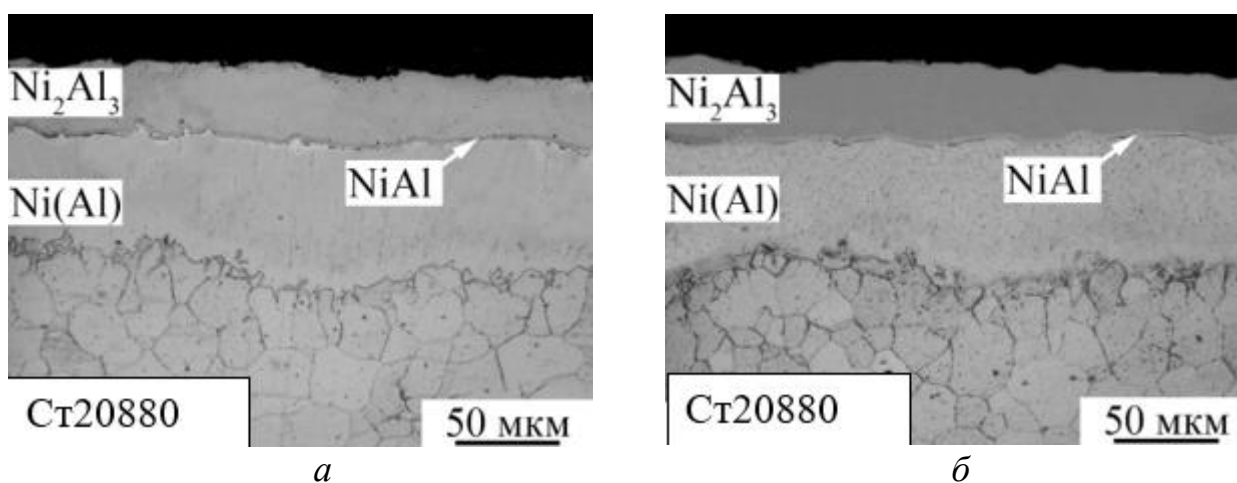


Рис 4.3. Микроструктура покрытия системы Ni-Al на подложке из стали Ст20880 после нагрева при 900 °С в течение 20 ч (а) и 50 ч (б) ($\times 500$)

Исследование структурно-фазовой стабильности покрытий системы Ni-Cr-Al на первом этапе проводили на образцах сплава X20H80 с покрытием состава $Ni_2Al_3 + CrAl_7$, полученным с использованием сварки взрывом и последующей термообработки по режиму твердофазного взаимодействия.

Анализ СЭМ-изображений и элементного состава покрытия после термообработки при 1100 °С показал, что при 5 ч выдержке на границе X20H80-покрытие ($Ni_2Al_3 + CrAl_7$) формируется реакционная зона (РЗ) толщиной около 6 мкм с включениями состава (Ni - 42,57 масс.%, Cr - 52,53 масс.%) (рис. 4.4). Появление включений вторичных фаз (в английской терминологии «Cr-rich precipitate») в исследуемой системе легирования наблюдалось некоторыми исследователями [213-215]. Вторичные фазы располагаются в виде хаотически направленных цепочек из

отдельных частиц, что может быть объяснено тем, что атомы Cr, занимающие положения между узлами в кристаллической решётке NiAl, накапливаются и выпадают вдоль дислокаций и границ кристаллитов [216].

Нагрев приводит к полному растворению CrAl₇, насыщению слоев покрытия Ni и фазовому переходу Ni₂Al₃ → NiAl. Слои 1 и 2 (рис. 4.4, б) имеют одинаковый фазовый состав NiAl(Cr) и отличаются лишь различной концентрацией Ni (64 и 73 масс. % соответственно). Это фазы NiAl_(Al-rich) и NiAl_(Ni-rich) с растворенным в них Cr (в литературе общепринято β-фазу с бóльшим содержанием Al обозначать как NiAl_{Al-rich}, а с бóльшим содержанием Ni, соответственно, NiAl_{Ni-rich}).

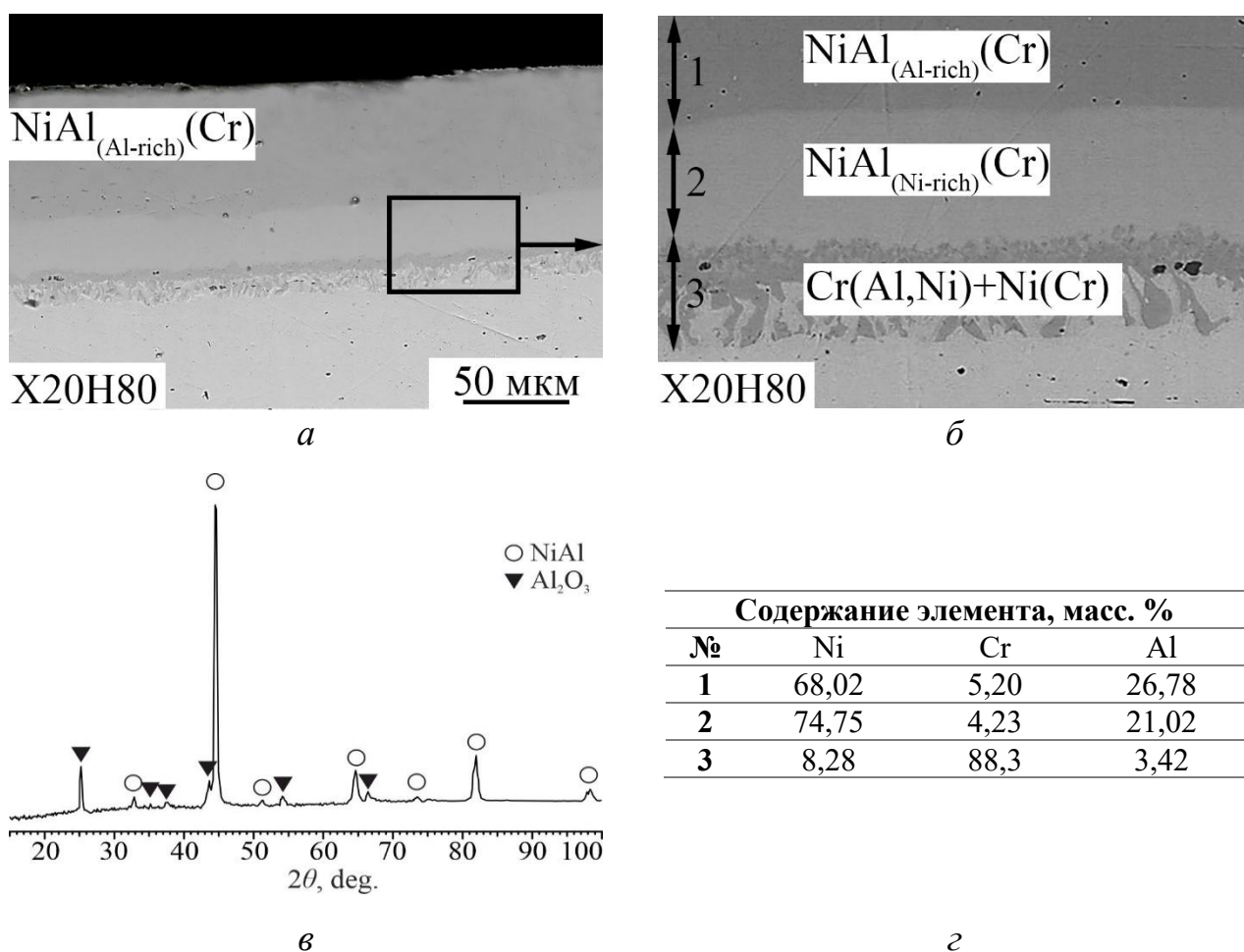
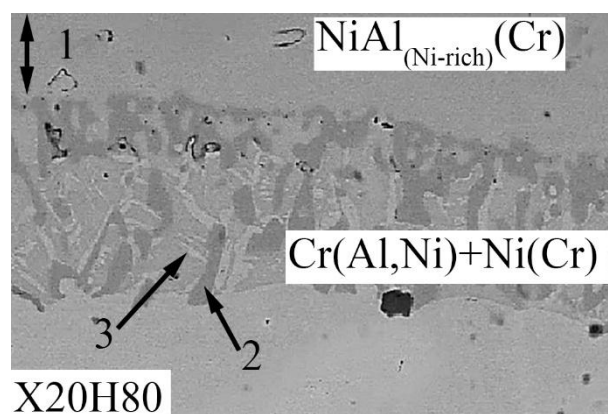
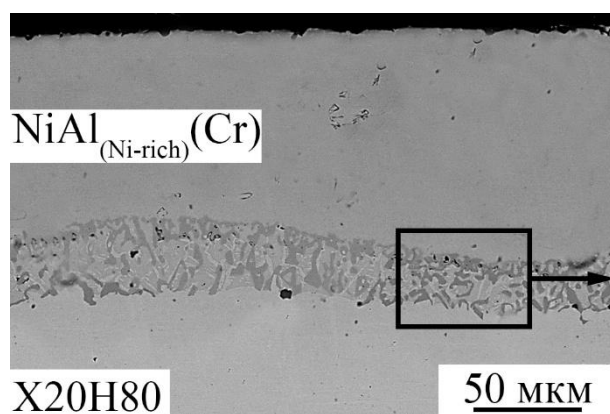


Рис. 4.4. СЭМ-изображения покрытия системы Ni-Cr-Al на сплаве X20H80 (СВ + ТО по режиму твердофазного взаимодействия) после нагрева 1100 °С, 5 ч (а, б), дифрактограмма, полученная с его поверхности (в), и результаты ЭДС анализа (г)

Отметим, что в соответствии с рассмотренной выше диаграммой состояния Al-Ni моноалюминид NiAl (β-фаза) является бертоллидом и в равновесном состоянии существует в широком диапазоне концентраций Ni (45 - 60 ат. %).

Наличие четкой визуально различимой границы между фазами $\text{NiAl}_{\text{Al-rich}}$ и $\text{NiAl}_{\text{Ni-rich}}$ авторы [217] связывают с резким падением коэффициента взаимной диффузии в области эквиатомного состава, что приводит к снижению способности насыщения атомами Ni прослойки $\text{NiAl}_{\text{Al-rich}}$ сквозь прослойку $\text{NiAl}_{\text{Ni-rich}}$. Это, в свою очередь, приводит к различному содержанию Ni в различных областях прослойки NiAl и появлению между ними четкой границы раздела.

При 1100 °C после 10 ч выдержки в структуре покрытия присутствуют только два слоя: $\text{NiAl}_{(\text{Ni-rich})}(\text{Cr})$ и PЗ, которая состоит из твердых растворов на основе Cr со средним содержанием последнего ~86 масс. % (рис. 4.5). С увеличением времени выдержки до 50 ч в PЗ происходит увеличение содержания Cr и рост размера вторичных включений Cr(Al, Ni) (рис. 4.6).

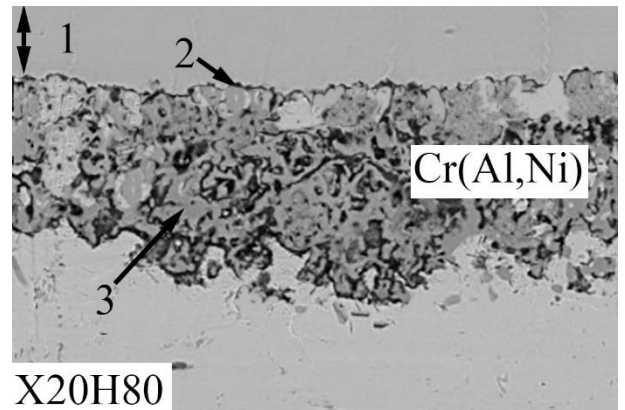
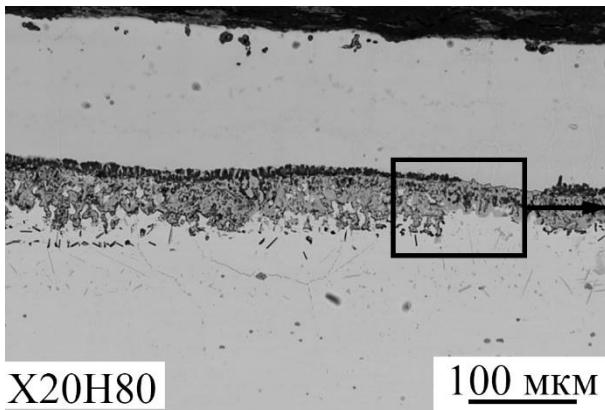


Содержание элемента, масс. %			
№	Ni	Cr	Al
1	73,36	4,32	22,32
2	7,39	76,63	15,98
3	5,86	92,12	2,02

в

Рис. 4.5. СЭМ-изображения (а, б) покрытия системы Ni-Cr-Al на сплаве X20H80 (СВ + ТО по режиму твердофазного взаимодействия) после нагрева 1100 °C, 10 ч с результатами ЭДС анализа (в)

Увеличение времени выдержки до 100 ч не привело к каким-либо существенным структурным или фазовым изменениям в покрытии (рис. 4.7, а). На дифрактограмме, снятой с его поверхности, присутствуют рефлексы основной фазы NiAl(Cr), а также рефлексы Al_2O_3 , свидетельствующие об образовании в процессе нагрева оксидной пленки (рис. 4.7, б). PЗ состоит из вторичных включений состава Cr(Al, Ni) со средним содержанием Cr ~85%.



a

Содержание элемента, масс. %			
№	Ni	Cr	Al
1	75,26	5,13	19,61
2	5,87	76,11	18,02
3	2,68	95,34	1,98

Рис. 4.6. СЭМ-изображения (*a, б*) покрытия системы Ni-Cr-Al на сплаве X20H80 (СВ + ТО по режиму твердофазного взаимодействия) после нагрева по режиму 1100 °С, 50 ч с результатами ЭДС анализа (*в*)

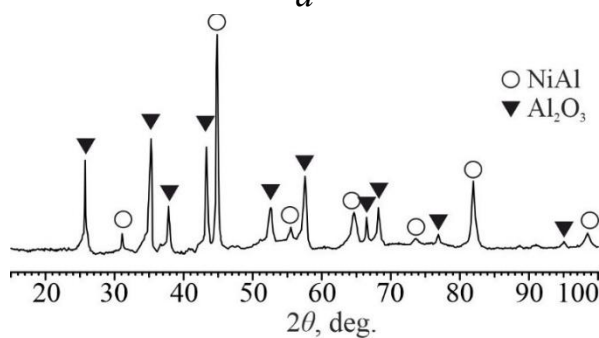
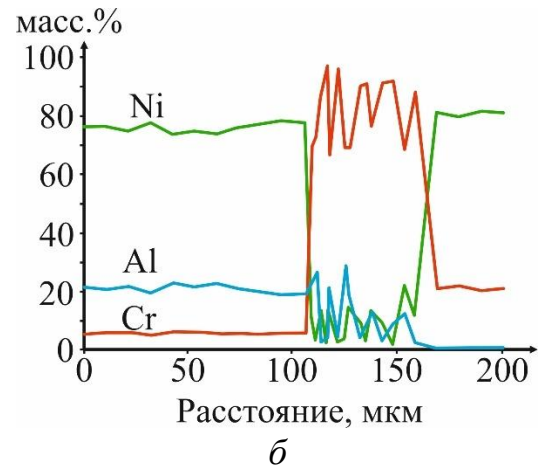
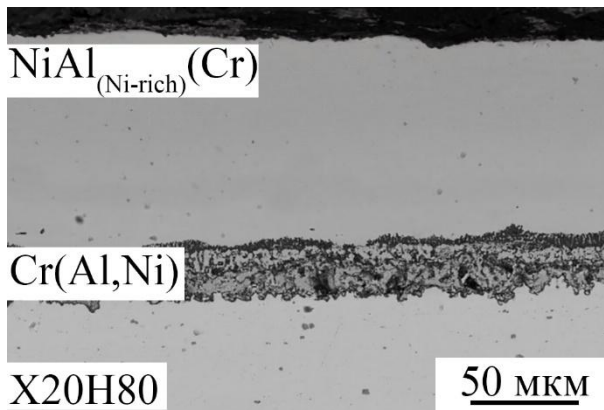


Рис. 4.7. СЭМ-изображение покрытия системы Ni-Cr-Al на сплаве X20H80 (СВ + ТО по режиму твердофазного взаимодействия) после нагрева по режиму 1100 °С, 100 ч (*a*), результаты ЭДС анализа (*б*) и дифрактограмма, полученная с его поверхности (*в*)

Анализ результатов элементного и рентгеноструктурного анализа покрытия после 300 ч выдержки показал, что происходит фазовое расслоение (рис. 4.8). В структуре покрытия присутствуют две основные фазы: NiAl(Cr) и Ni₃Al(Cr). В РЗ практически не содержится Ni и она представляет собой твердый раствор Cr(Al) с переменным содержанием Al и Cr. Дифрактограмма, снятая с поверхности покрытия после нагрева по режиму 1100 °С, 300 ч, приведена на рис. 4.8, *з*.

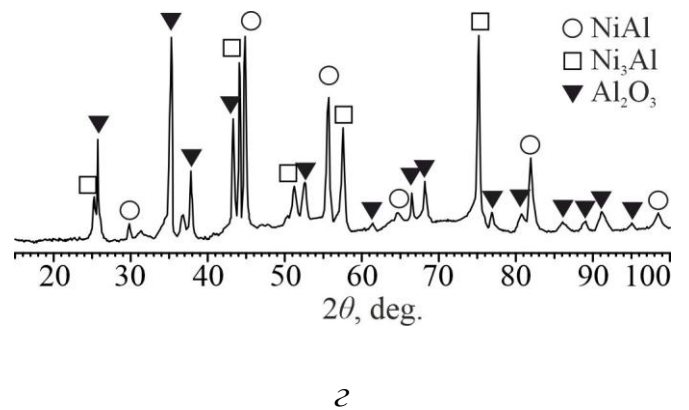
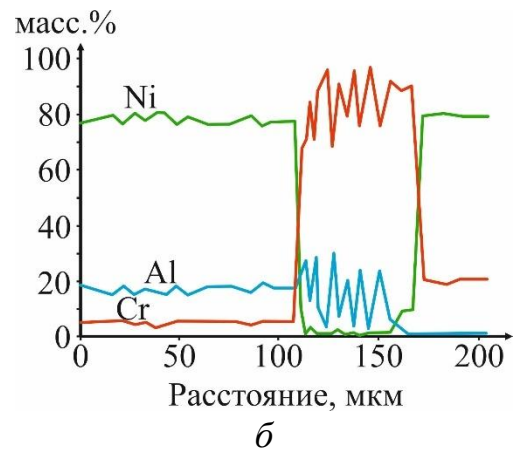
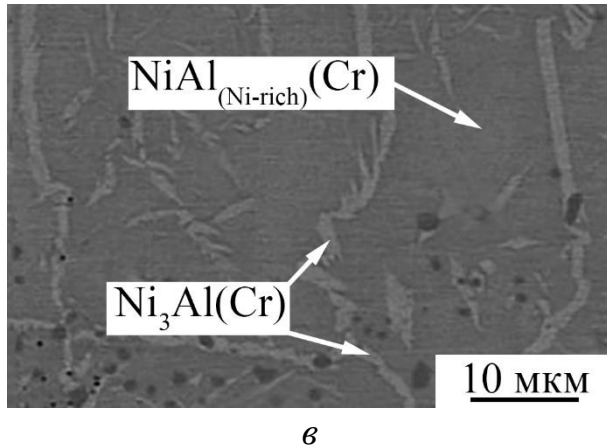
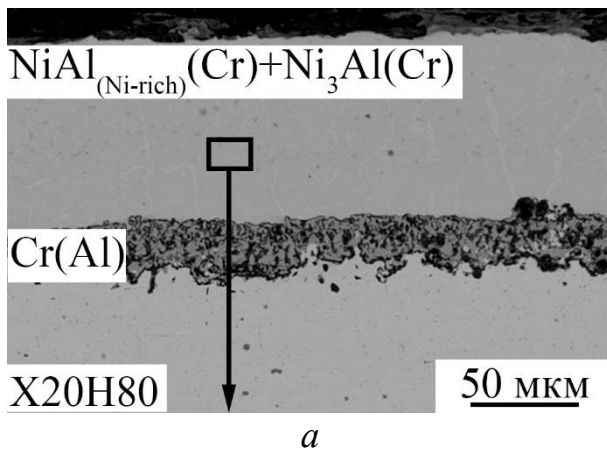


Рис. 4.8. СЭМ-изображения покрытия системы Ni-Cr-Al на сплаве X20H80 (СВ + ТО по режиму твердофазного взаимодействия) после нагрева 1100 °С, 300 ч (а, б), результаты ЭДС анализа (б) и дифрактограмма, полученная с его поверхности (з)

После 500 ч выдержки фазовый переход $\text{NiAl}_{(\text{Ni-rich})}(\text{Cr}) \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al}(\text{Cr})$ полностью завершается. Покрытие имеет двухслойную структуру: внешний слой $\text{Ni}_3\text{Al}(\text{Cr})$ и внутренний $\text{Cr}(\text{Al}, \text{Ni})$ (рис. 4.9).

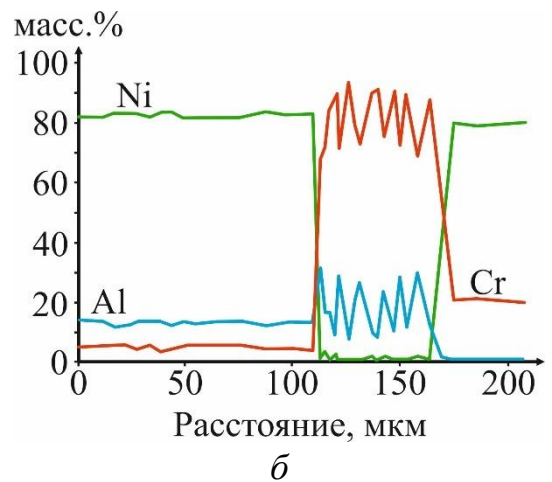
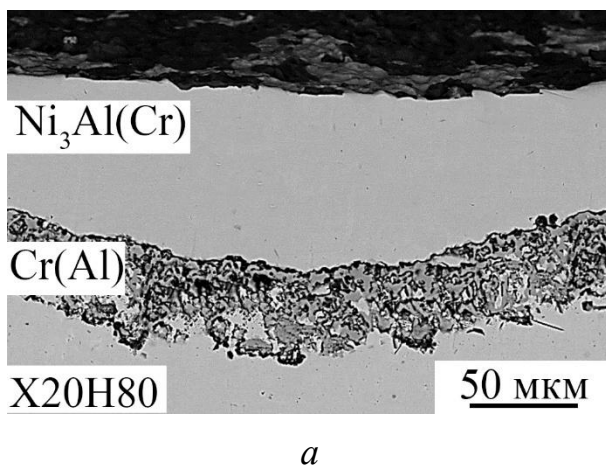


Рис. 4.9. СЭМ-изображения покрытия системы Ni-Cr-Al на сплаве X20H80 (СВ + ТО по режиму твердофазного взаимодействия) после нагрева 1100 °С, 500 ч (а) и результаты ЭДС анализа (б)

Наблюдаемое на границе «покрытие-сплав X20H80» формирование PЗ с вторичными фазами может быть связано с равновесием фаз на диаграмме состояния. На фазовой диаграмме Ni-Cr-Al при 1100 °С фаза α -Cr имеет общие коноды как с β -NiAl(Cr) так и с γ -Ni(Cr,Al) (рис. 4.10). Диффузионный путь изображен на диаграмме пунктирной линией от внешней стороны к внутренней, $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow \text{Ni-20Cr}$. Механизм формирования и роста PЗ обусловлен ограниченной растворимостью Cr в алюминиды Ni (так, например, растворимость Cr в NiAl при температуре 1100 °С не превышает 5 масс. %). Наличие диффузионного потока элементов из подложки вынуждает атомы Cr скапливаться на границе «X20H80-покрытие», что приводит к образованию богатых Cr фаз и формированию сплошной прослойки. Формирование подобных сплошных прослоек с высоким содержанием Cr наблюдалось в алюминидных покрытиях на сплаве Ni-40Cr, полученных насыщением из порошковой среды [218, 219].

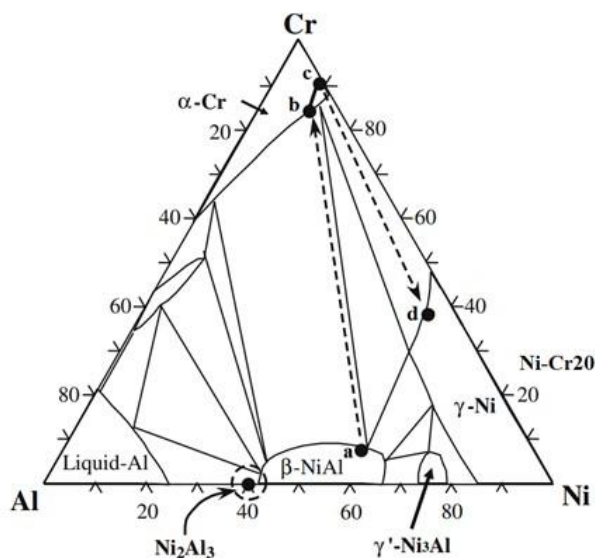


Рис. 4.10. Тройная диаграмма системы Ni-Cr-Al при 1100 °С

В исследованном временном диапазоне (до 500 ч) при 1100 °С на первом этапе формирования PЗ в ней происходит рост среднего содержания Cr до 87 масс. % (рис. 4.11), а далее, после завершения перераспределения элементов в покрытии, начинается диффузия атомов Al в PЗ, что приводит к снижению среднего содержания Cr до 83 масс. %.

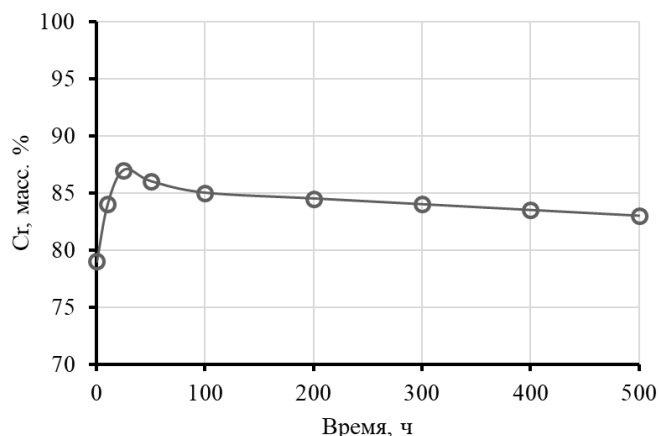


Рис. 4.11. Влияние времени выдержки при 1100 °С на среднее содержание Cr в PЗ на границе «покрытие системы Ni-Cr-Al - сплав X20H80» (СВ + ТО по режиму твердофазного взаимодействия)

Температурно-временные условия термообработки оказывают влияние и на толщину PЗ. Рост ее толщины происходит в основном за счет уменьшения толщины сплава X20H80. После 100 ч выдержки при 1100 °С толщина PЗ практически не меняется и находится на уровне 55-58 мкм.

Анализ карт распределения элементов в поперечном сечении PЗ после нагрева при 1100 °С показал, что содержание Ni к 500 ч выдержки снижается до 0 ат. %, а содержание Al растет (рис. 4.12). При этом взаимодействие между PЗ и сплавом X20H80 отсутствует.

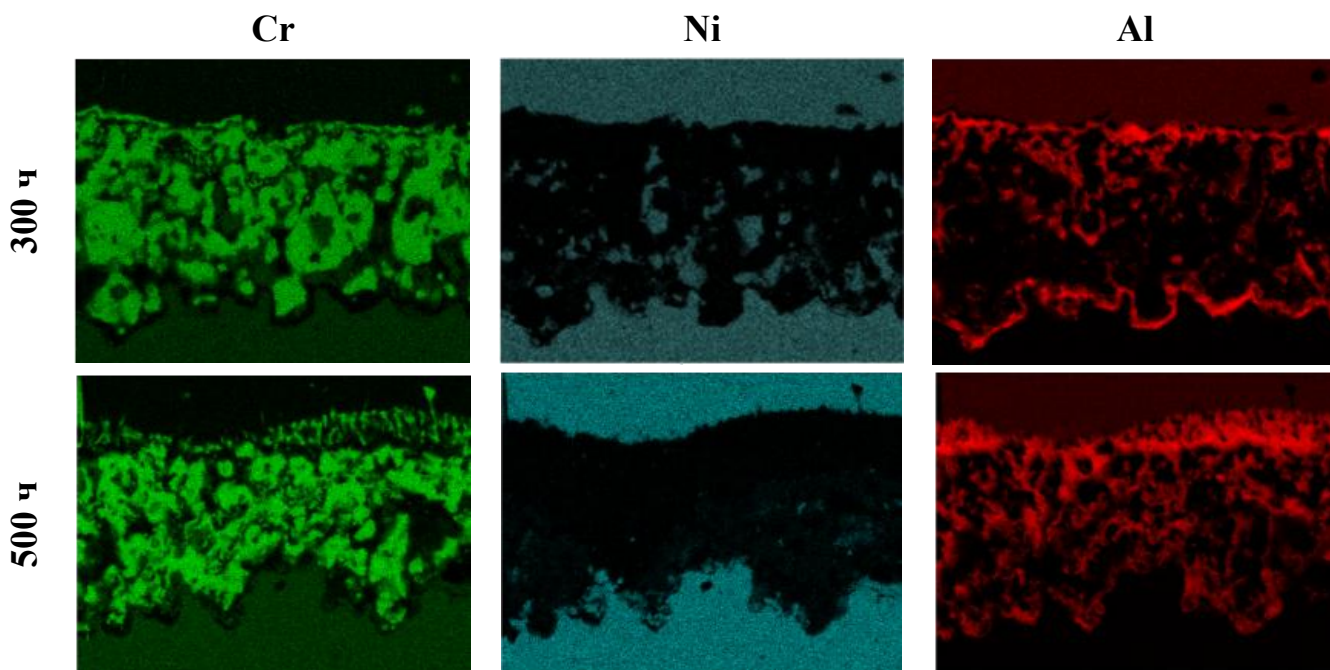


Рис. 4.12. Карты распределения элементов в PЗ на границе «покрытие системы Ni-Cr-Al - сплав X20H80» после нагрева при 1100 °С

Фазовый состав PЗ после 500 ч выдержки представляет собой твердый раствор Cr(Al) (рис. 4.13).

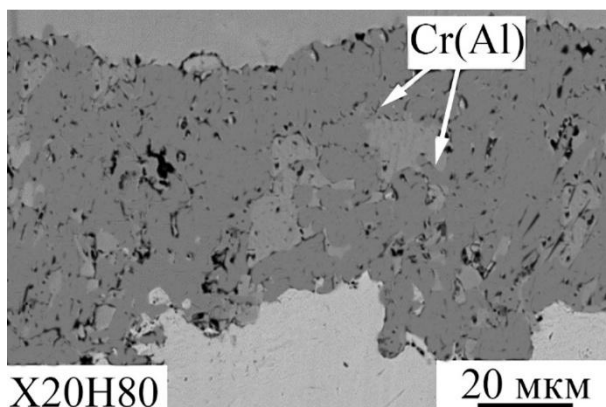


Рис. 4.13. СЭМ-изображения структуры PЗ на границе «покрытие системы Ni-Cr-Al - сплав X20H80» после нагрева при 1100 °С и выдержки в течение 500 ч

Скорость формирования окончательной структуры PЗ определяется также и температурой нагрева. Ее понижение до 900 °С приводит к снижению интенсивности массообмена и, как следствие, к более медленному формированию структуры (рис. 4.14).

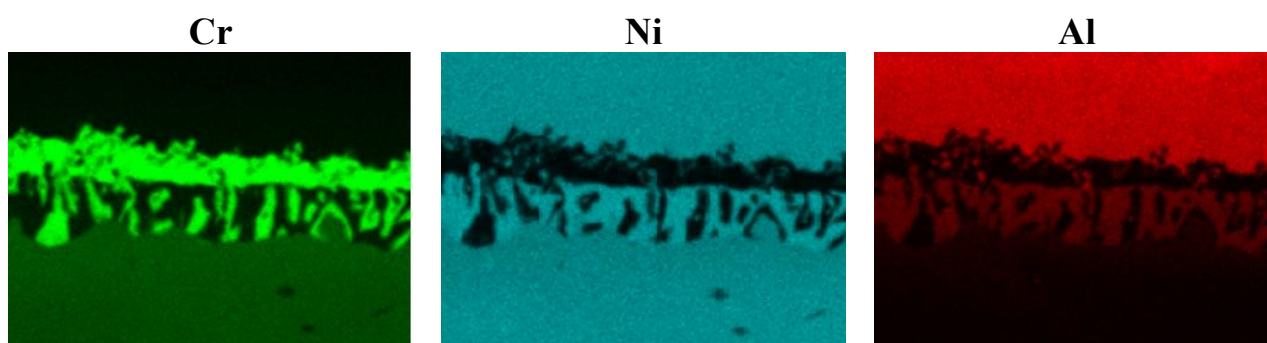


Рис. 4.14. Карты распределения элементов в PЗ на границе «покрытие системы Ni-Cr-Al - сплав X20H80» после нагрева при 900 °С в течение 100 ч

Самопроизвольное формирование PЗ на границе между сплавом X20H80 и покрытием представляет практический интерес, т.к. фактически она играет роль «естественного» диффузионного барьера (ДБ), предотвращающего проникновение атомов Al в сплав X20H80. Срок службы покрытия напрямую зависит от протекания диффузионных процессов на границе «покрытие-подложка» (в данном случае в качестве подложки рассматривается подслой X20H80). По закону Фика возникающие диффузионные потоки алюминия из покрытия J_{Al} :

$$J_{Al} = -D_{Al}grad(c), \quad (4.1)$$

где D_{Al} – коэффициент диффузии Al; c – концентрация Al и легирующих элементов из подложки J_M (рис. 4.15) приводят в конечном итоге к снижению содержания Al в покрытии ниже критического, необходимого для поддержания его работоспособности. Диффузионный барьер препятствует этому процессу за счет низких значений величины D_{Al} .

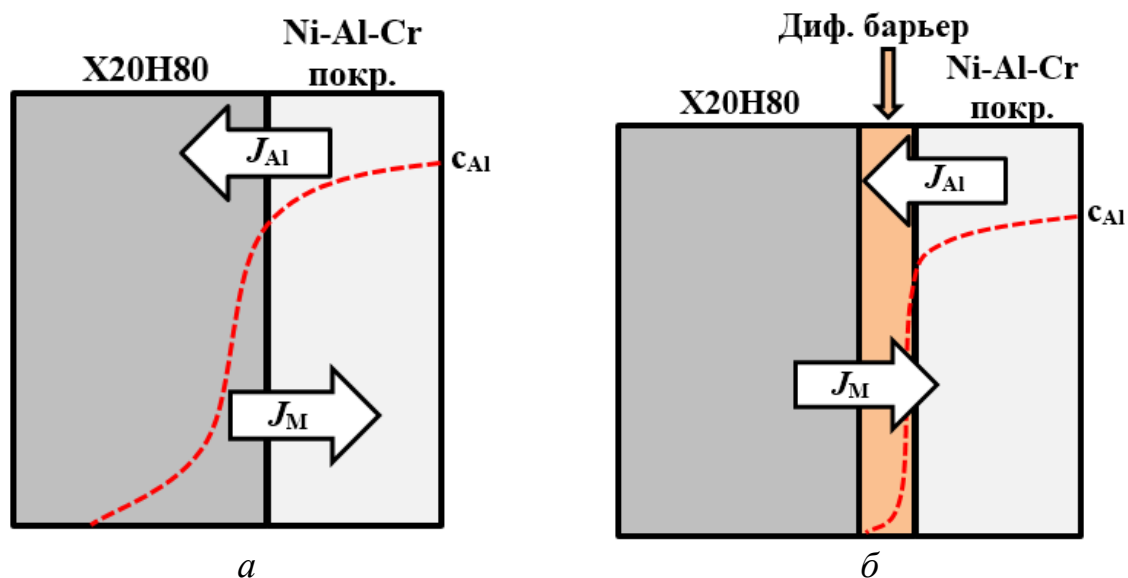
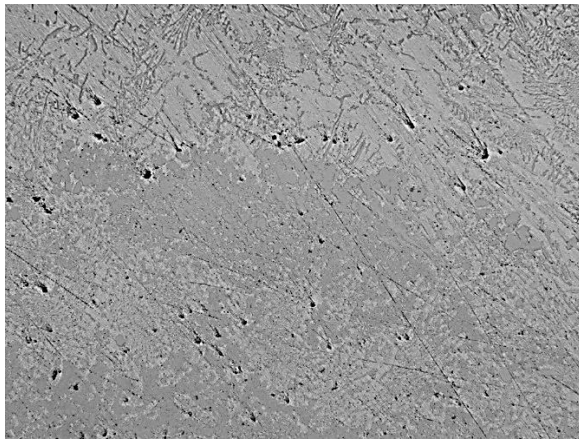


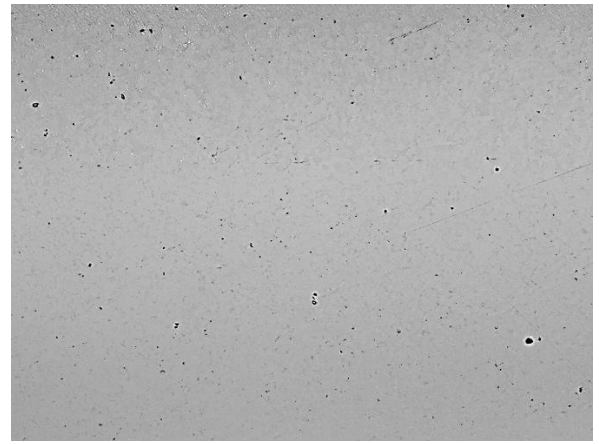
Рис. 4.15. Феноменологическая схема диффузионного взаимодействия подложки и покрытия системы Ni-Cr-Al в процессе нагрева при отсутствии ДБ (а) и его наличии (б)

На втором этапе оценивали структурно-фазовую стабильность покрытий, полученных при жидкостном алитировании сплавов X20H80 и X15H60. Исследования показали, что процессы трансформаций не имеют принципиальных отличий в сравнении с покрытиями, полученными в результате твердофазных реакций, при наличии некоторых особенностей, обусловленных введением четвертого компонента - железа (сплав X15H60).

Исследования показали, что в структуре металломатричного слоя практически полное исчезновение участков чистого закристаллизовавшегося алюминия при температурах 700 и 850 °C происходит уже после 5-минутной выдержки, т.е. объемное содержание интерметаллидных включений достигает ~ 100 % (рис. 4.16). Причем температура пост-ТО оказывает определяющее влияние на данный процесс: чем она выше, тем интенсивнее протекает процесс трансформации.



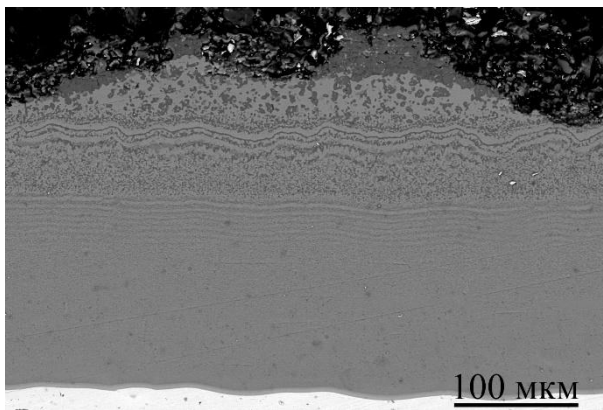
a



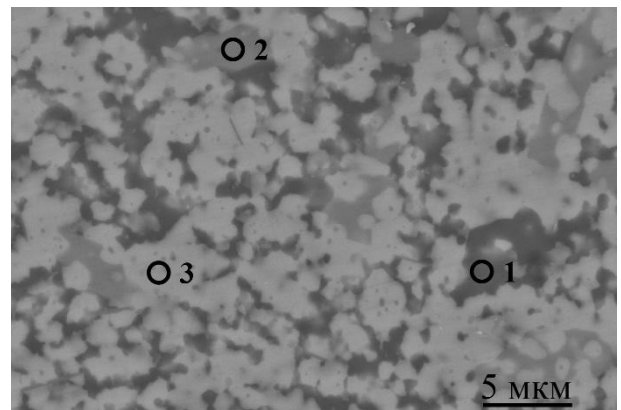
б

Рис. 4.16. Микроструктура покрытия на сплаве X20H80 после жидкостного алитирования и ТО при 700 °С в течение 1 мин (*a*) и 5 мин (*б*), $\times 500$

Более детальные металлографические исследования показали, что термообработка алитированного сплава X20H80 при 700 °С приводит к формированию специфической волнообразной мелкодисперсной структуры, состоящей из светлых и темных включений. При этом дисперсность структуры уменьшается от поверхности покрытия к подложке (рис. 4.17). В более глубоких слоях нивелируется регулярная волнообразная структура покрытия, становясь хаотичной.



a



б

Содержание элемента, ат. %			
№	Ni	Cr	Al
1	9,0	8,3	82,7
2	9,4	10,6	80,0
3	19,9	2,4	77,7

в

Рис. 4.17. СЭМ-изображения покрытия на сплаве X20H80 после жидкостного алитирования и ТО 700 °С в течение 5 мин (*a*, *б*) и результаты ЭДС анализа (*в*)

Из сопоставления данных ЭДС и РФА можно сделать вывод, что светлые участки соответствуют фазе NiAl_3 , а темные фазе CrNiAl_8 с различным

соотношением Ni и Cr. Согласно литературным данным, фаза CrNiAl_8 (ϕ -фаза) имеет большую область гомогенности $\text{Al}_{75}\text{Cr}_{25-x}\text{Ni}_x$, где $x = 5,6-9,7$. Полученные дифрактограммы (рис. 4.18) также свидетельствуют о наличии в приповерхностном слое покрытия на ранних этапах термообработки следовых количеств фазы CrAl_7 . При этом рефлексы чистого алюминия отсутствуют.

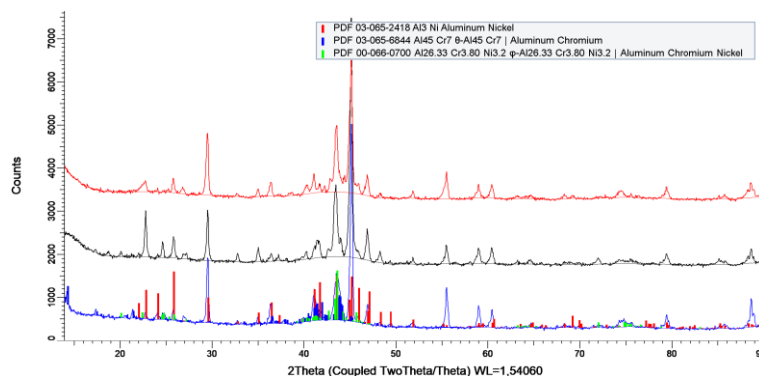


Рис. 4.18. Дифрактограммы, снятые с поверхности покрытия на сплаве X20Ni80 после жидкостного алитирования и ТО при 700 °С в течение 5 мин (а), 30 мин (б) и 5 ч (в)

С увеличением времени выдержки при 700 °С (рис. 4.19) происходит заметный рост содержания никеля в покрытии с градиентом от X20Ni80 к свободной поверхности. В глубинных слоях покрытия, более насыщенных Ni, происходит частичная трансформация фазы NiAl_3 в Ni_2Al_3 . При этом доля интерметаллидов CrNiAl_8 снижается.

Увеличение температуры стабилизирующей термообработки до 850 °С значительно интенсифицирует процессы трансформации. Однако выдержки в течение 1 мин оказалось недостаточно для полного исчезновения алюминиевой матричной оставляющей из структуры покрытия, о чем свидетельствуют результаты ЭДС и РФА (рис. 4.20). Кроме того, в приповерхностном слое имеются следовые количества фазы CrAl_7 . Окончательная трансформация фаз (Al) и CrAl_7 при 850 °С происходила после 3-минутной выдержки.

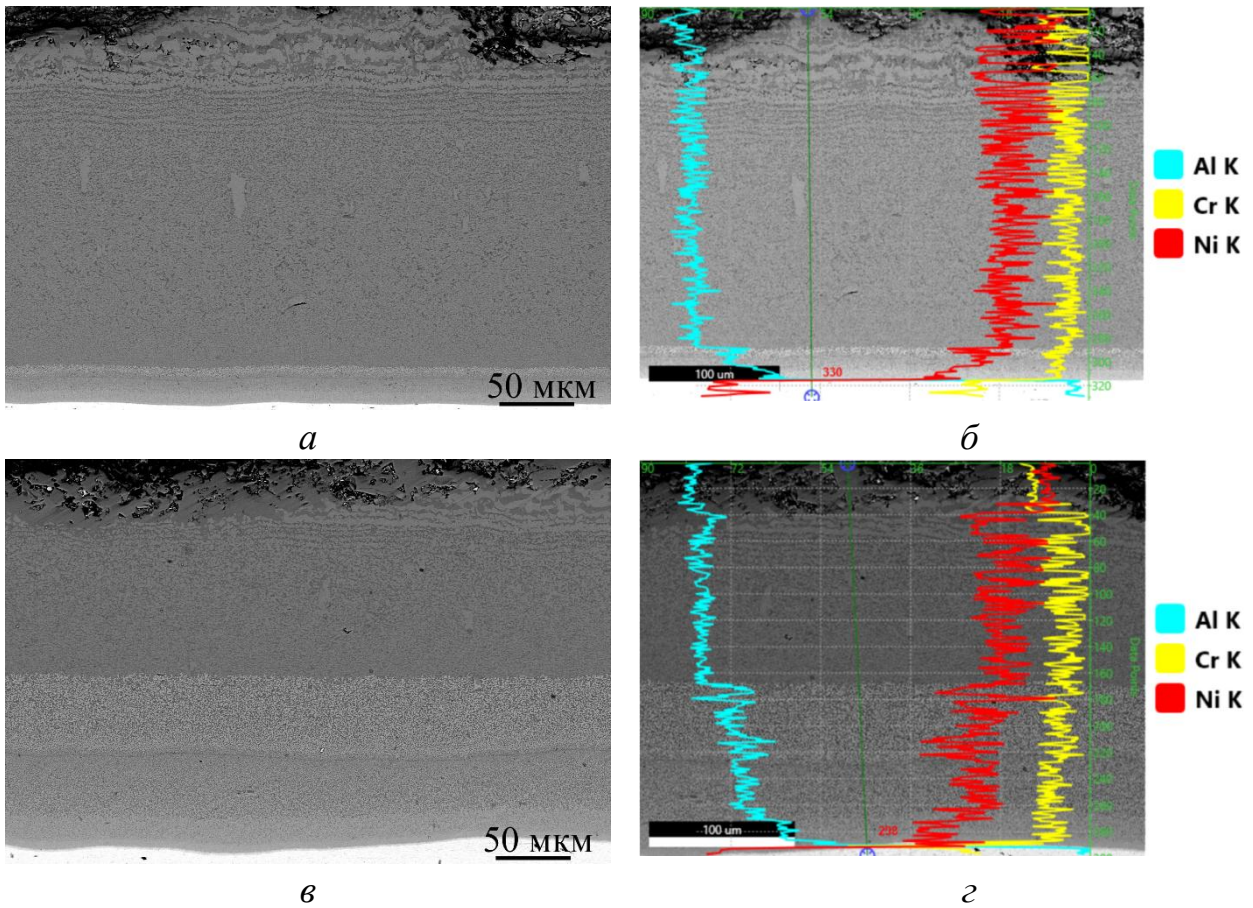


Рис. 4.19. СЭМ-изображения покрытия на сплаве X20H80 после жидкостного алитирования и ТО при 700 °С в течение 30 мин (а) и 5 ч (в) и соответствующие результаты ЭДС анализа (б, г)

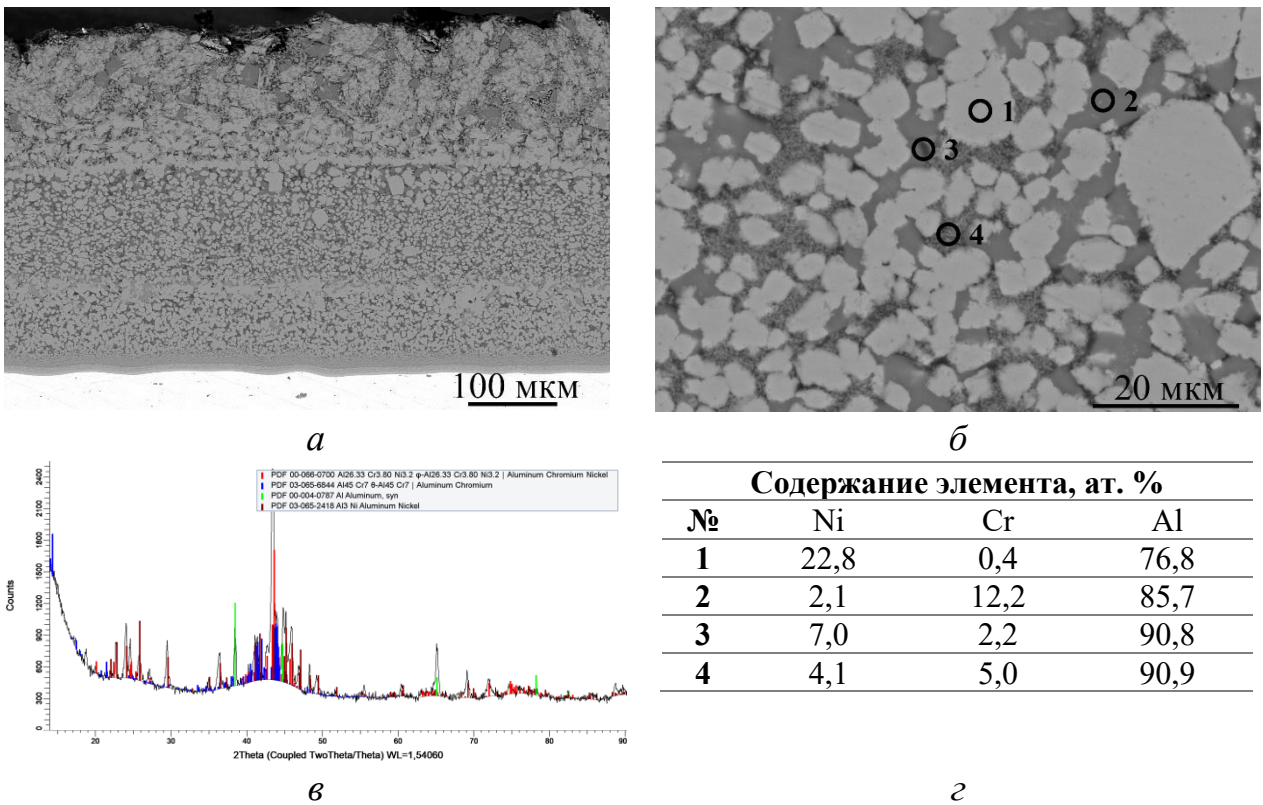


Рис. 4.20. СЭМ-изображения покрытия на сплаве X20H80 после жидкостного алитирования и ТО при 850 °С в течение 1 мин (а, б), дифрактограмма (в), полученная с его поверхности, и результаты ЭДС анализа (г)

Увеличение времени выдержки при 850 °С до 3 ч приводит к изменению структуры и состава покрытия. Согласно данным ЭДС и РФА (рис. 4.21), интерметаллид NiAl_3 по всему объему покрытия трансформируется в Ni_2Al_3 . В структуре наряду с ϕ -фазой CrNiAl_8 появляются включения состава $\sim 73,97$ ат. % Al, $\sim 11,29$ ат. % Ni и $\sim 14,75$ ат. % Cr, вероятно, соответствующие k -фазе тройной системы Al-Cr-Ni. Стоит, однако, отметить, что, несмотря на имеющиеся совпадения рефлексов экспериментальной дифрактограммы с линиями стандарта k -фазы (карточка базы данных PDF2 № 66-0699), обнаруженная фаза по химическому составу несколько отличается от литературных данных ($\text{Al}_{79,7}\text{Cr}_{15,6}\text{Ni}_{4,7}$) в сторону меньшего содержания алюминия и большего содержания никеля.

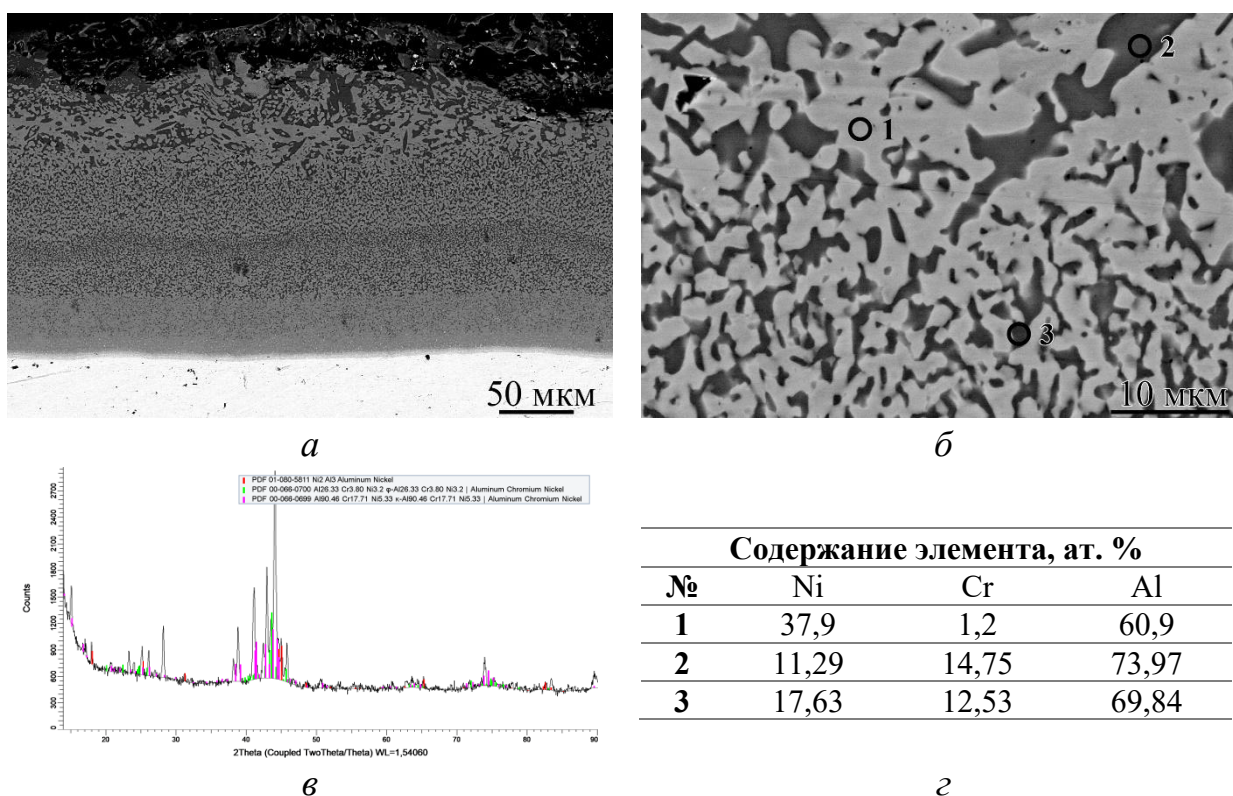


Рис. 4.21. СЭМ-изображения покрытия на сплаве X20H80 после жидкостного алитирования и ТО при 850 °С в течение 3 ч (*a*, *б*), дифрактограмма (*в*), полученная с его поверхности, и результаты ЭДС анализа (*г*)

Таким образом, оптимальным режимом пост-термообработки (с позиции максимально быстрой трансформации легкоплавкой матричной алюминиевой оставляющей в интерметаллидную при минимальном времени воздействия на подложку из сплава) представляется режим 700 °С, 5 мин. Очевидно, что

увеличение толщины покрытия, полученного на этапе алитирования, приведет к необходимости корректировки режимов термообработки в сторону увеличения времени выдержки при данной температуре.

Образцы сплавов X20H80 и X15H60 с покрытиями после жидкостного алитирования и пост-термообработки на оптимальном режиме подвергали высокотемпературным нагревам, имитирующим эксплуатационные. Исследования показали, что нагрев алитированных образцов по режиму 1100 °С, 5 ч привел перераспределению Al по глубине покрытия. В структуре покрытий наблюдаются две сплошные прослойки: более темная широкая и более светлая узкая. Согласно данным ЭДС анализа по составу они соответствуют интерметаллидным соединениям (Ni,Cr)Al (сплав X20H80) и (Ni,Fe,Cr)Al (сплав X15H60) на базе моноалюминида никеля NiAl с различным насыщением по Ni и Al (рис. 4.22, 4.23). Прослойка со стороны поверхности покрытия соответствует фазе Al-rich, а прослойка, примыкающая к нихромам, фазе Ni-rich.

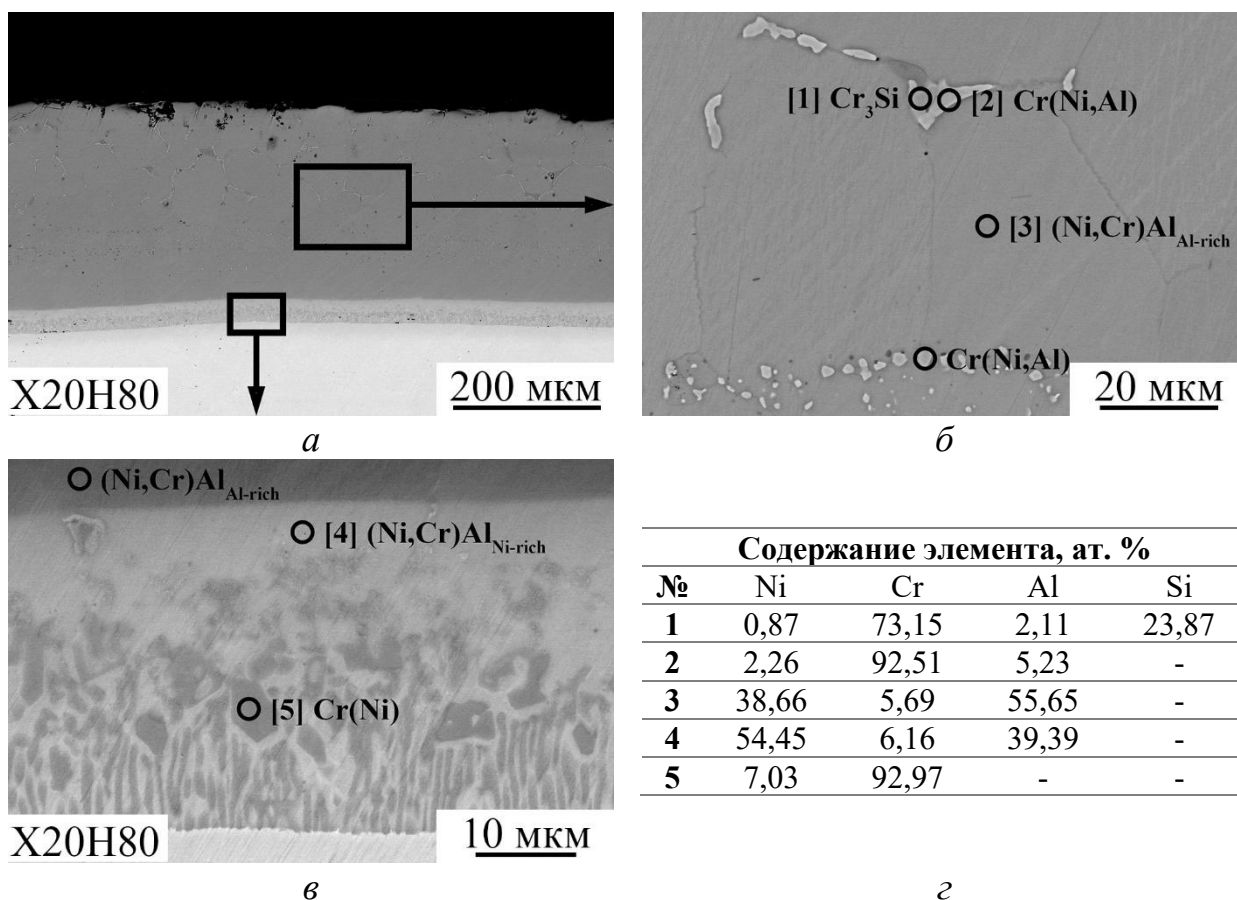
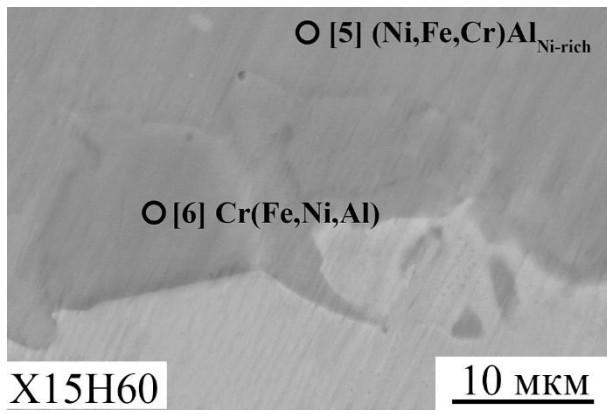
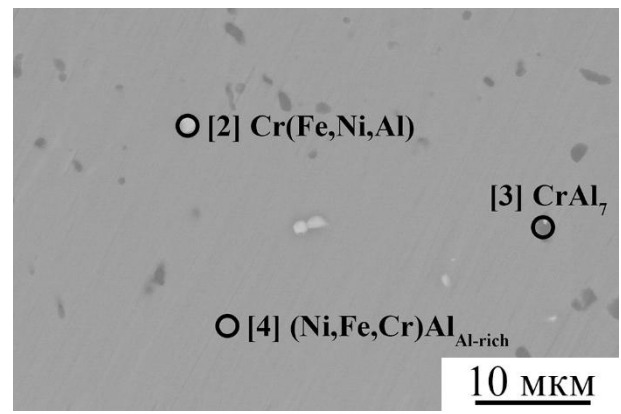
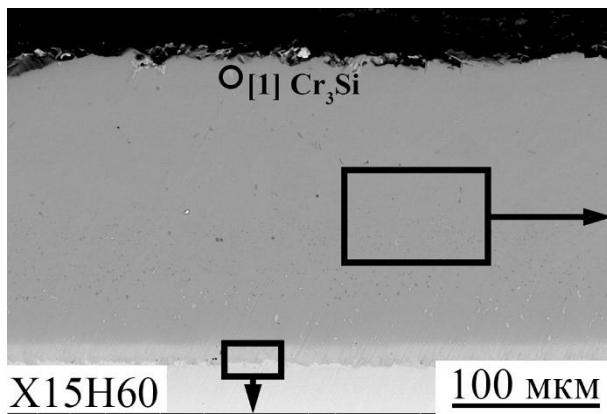


Рис. 4.22. СЭМ-изображения покрытия на сплаве X20H80 после жидкостного алитирования, ТО и нагрева по режиму 1100 °С, 5 ч (а - в) и результаты ЭДС анализа (з)



Содержание элемента, ат. %					
№	Ni	Cr	Fe	Al	Si
1	0,91	71,17	2,37	1,26	24,29
2	2,61	87,68	5,3	4,41	-
3	0,77	12,56	1,19	85,48	-
4	35,36	3,22	12,73	48,68	-
5	48,71	4,11	9,92	37,26	-
6	3,83	80,28	10,31	5,58	-

Рис. 4.23. СЭМ-изображения покрытия на сплаве X15H60 после жидкостного алитирования, ТО и нагрева по режиму 1100 °С, 5 ч (а - в) и результаты ЭДС анализа (з)

Согласно результатам РФА, основной фазой в покрытии является интерметаллид NiAl. На дифрактограммах также присутствуют рефлексы α -Al₂O₃, что свидетельствует о формировании на поверхности покрытия оксидной пленки (рис. 4.24). Рефлексов от промежуточных модификаций γ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃ или δ -Al₂O₃ не наблюдается.

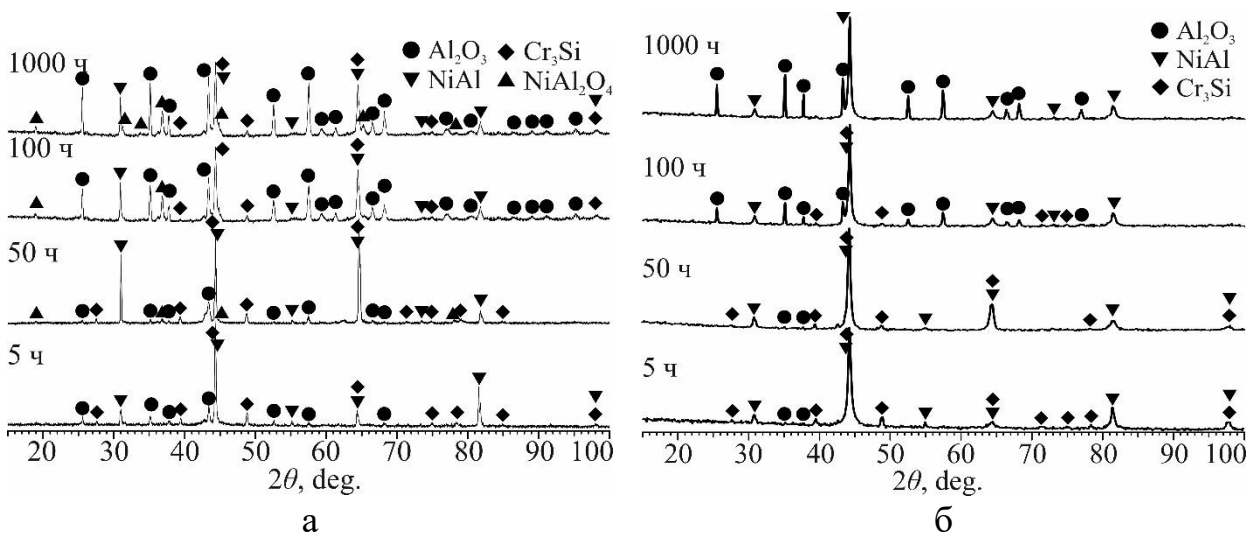


Рис. 4.24. Дифрактограммы покрытий на сплаве X20H80 (а) и на сплаве X15H60 (б) после жидкостного алитирования, ТО и нагрева до 1100 °С в течение 5-1000 ч

Более детальное изучение структуры покрытий указывает на наличие как в Al-rich слое, так и Ni-rich слое отдельных включений с высоким содержанием Cr и Si, соответствующих твердому раствору (Cr) и соединению Cr_3Si . При этом в первом слое включения более мелкие (~1-2 мкм) и расположены хаотично. Во втором слое, по границе со сплавами формируется реакционная зона (фактически диффузионный барьер) из более крупных включений твердого раствора на основе Cr (~5-10 мкм), причем толщина этой зоны в покрытии на сплаве X20H80 значительно больше (~30 мкм), чем на сплаве X15H60 (~10 мкм).

Как уже упоминалось выше, появление таких включений связано с ограниченной растворимостью Cr в алюминиде никеля NiAl. Так в $\text{NiAl}_{\text{Al-rich}}$ и $\text{NiAl}_{\text{Ni-rich}}$ по данным разных работ растворимость Cr может достигать 6-8 ат. %, в то время как в алюминиде NiAl стехиометрического состава с понижением температуры растворимость Cr уменьшается практически до нуля, что может приводить к подобному выделению вторичных фаз (Cr). Полученные результаты подтверждаются ЭДС анализом распределения химических элементов в поперечном сечении покрытия (рис. 4.25), из которого видно, что в области перехода от $\text{NiAl}_{\text{Al-rich}}$ к $\text{NiAl}_{\text{Ni-rich}}$ наблюдается снижение концентрации Cr до 1-2 ат. %. Вероятно, по тому же принципу в результате взаимодействия Cr с Si, содержащимся в сплавах X20H80 и X15H60, образуются и включения силицидов хрома Cr_3Si в NiAl матрице.

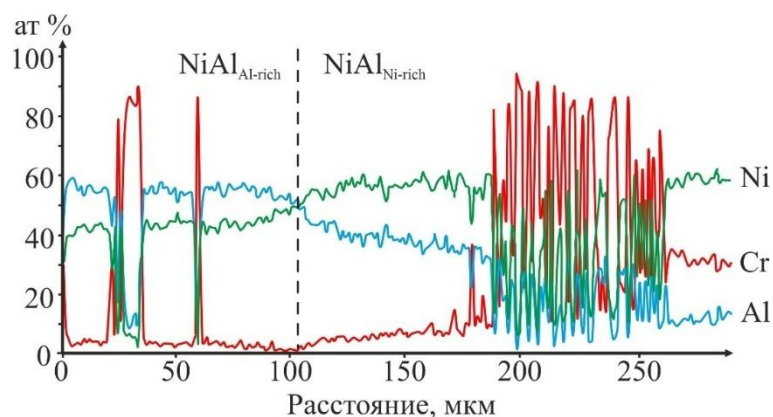


Рис.4.25. Результаты ЭДС анализа распределения химических элементов в поперечном сечении покрытия на сплаве X20H80 после жидкостного алитирования, ТО и нагрева по режиму 1100°C, 50 ч

Увеличение времени выдержки до 50 ч не приводит к значительному изменению структуры и состава покрытий. В результате диффузионного перераспределения Al и Ni происходит рост толщины слоя $(\text{Ni,Cr})\text{Al}_{(\text{Ni-rich})}$ (сплав X20H80) и $(\text{Ni,Fe,Cr})\text{Al}_{(\text{Ni-rich})}$ (сплав X15H60) с соразмерным уменьшением толщины слоя $(\text{Ni,Cr})\text{Al}_{(\text{Al-rich})}$ (сплав X20H80) и $(\text{Ni,Fe,Cr})\text{Al}_{(\text{Al-rich})}$ (сплав X15H60) соответственно. Вместе с движущимся фронтом диффузии (граница раздела «Al-rich - Ni-rich») мигрирует зона хаотично расположенных включений вторичных фаз (рис. 4.26, 4.27). При этом наблюдается увеличение разницы в объемной доле вторичных фаз Cr, расположенных на границе с подложкой, что связано как со снижением содержания Cr в сплаве X15H60 относительно X20H80, так и с наличием Fe в его составе.

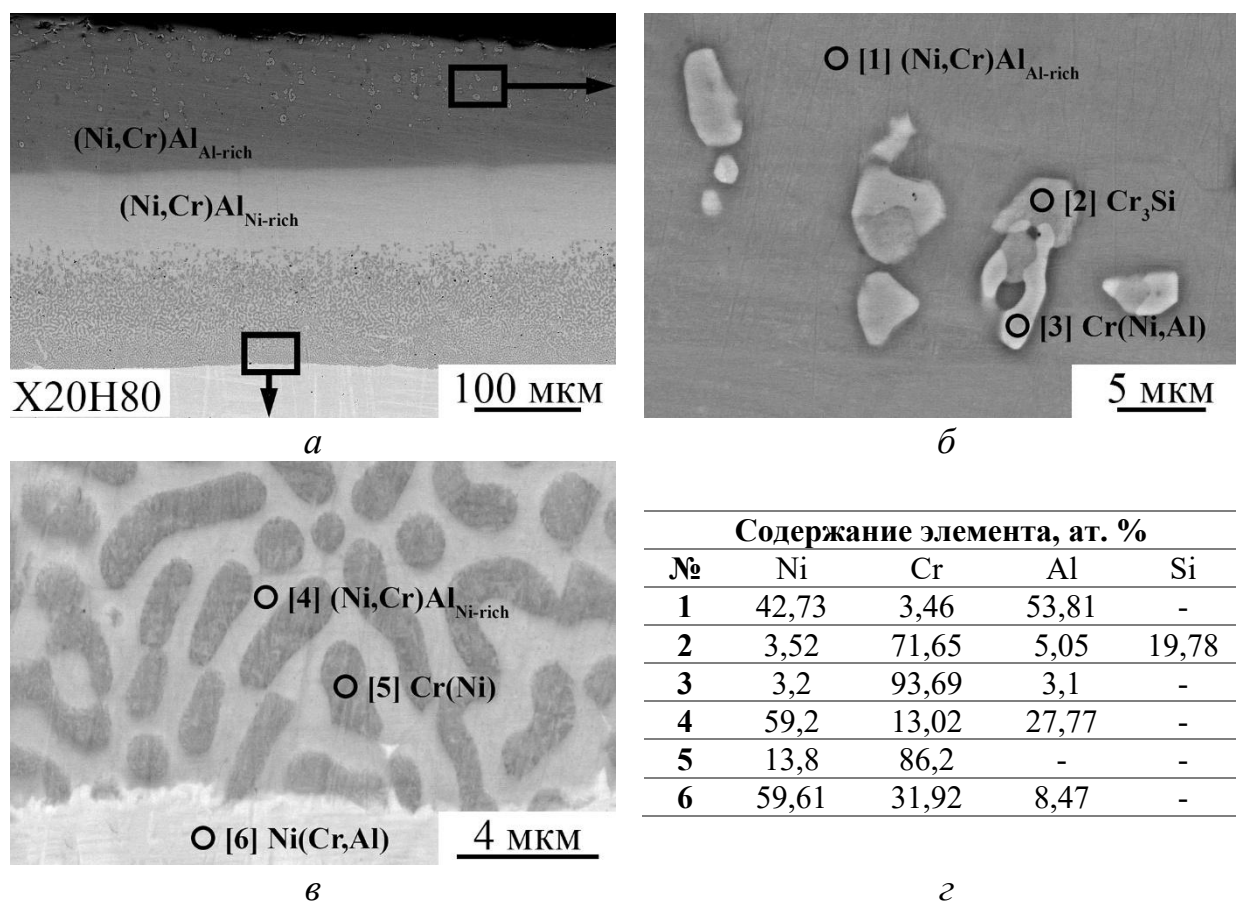


Рис. 4.26. СЭМ-изображения покрытия на сплаве X20H80 после жидкостного алитирования, ТО и нагрева по режиму 1100 °С, 50 ч (а - в) и результаты ЭДС анализа (з)

В случае сплава X20H80, ввиду ограниченной растворимости Cr в NiAl, наличие диффузионного потока элементов из подложки вынуждает атомы Cr

скапливаться на границе «покрытие-X20H80», что приводит к образованию диффузионного барьера.

В работе [220] показано, что введение в систему Ni-Cr-Al более 6 масс. % Fe значительно понижает свободную энергию Гиббса β - NiAl и повышает для Cr. Поэтому при использовании в качестве основы сплава X15H60 с более чем 20 масс. % Fe происходит стабилизация β -фазы, что, в свою очередь, препятствует интенсивному формированию на границе «покрытие-X15H60» включений вторичных фаз, богатых Cr.

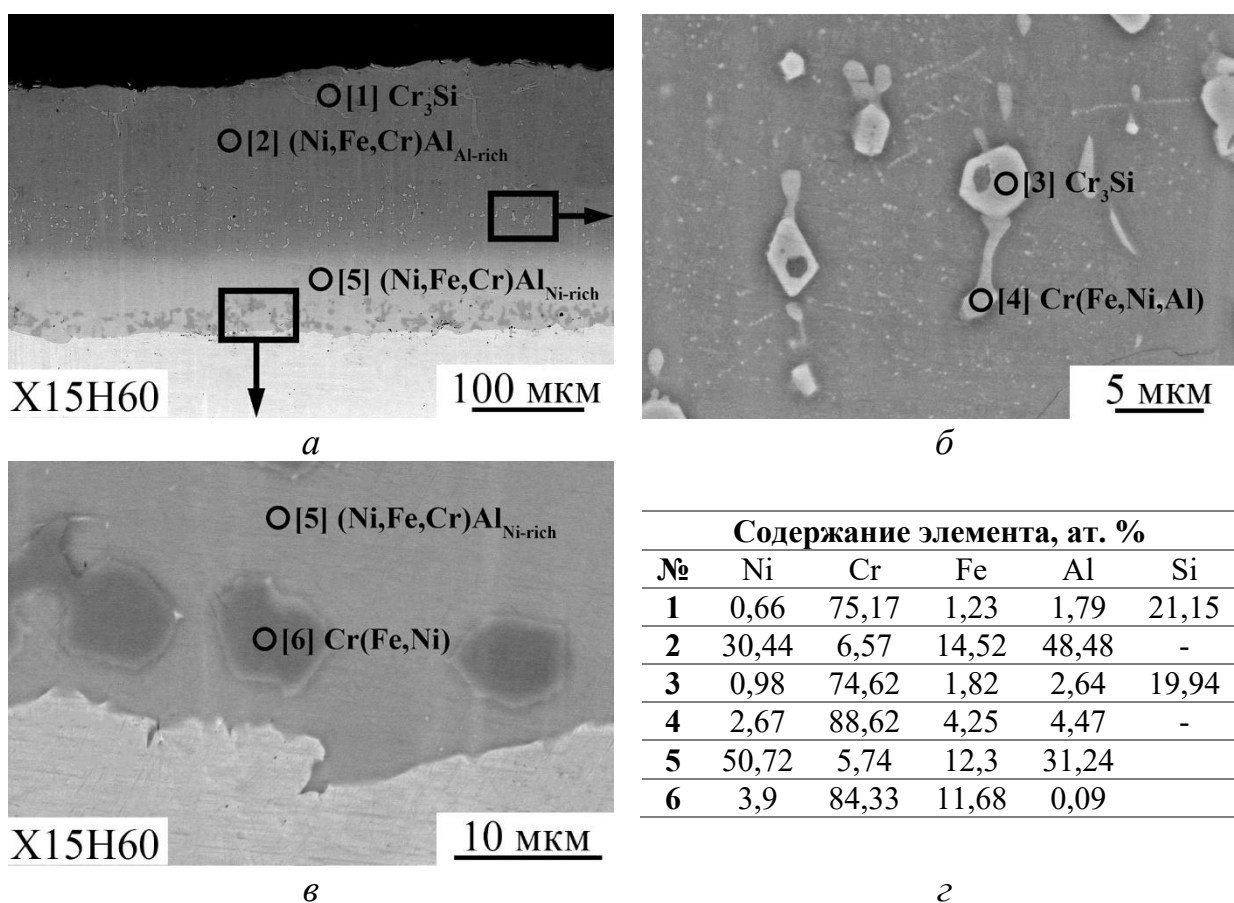
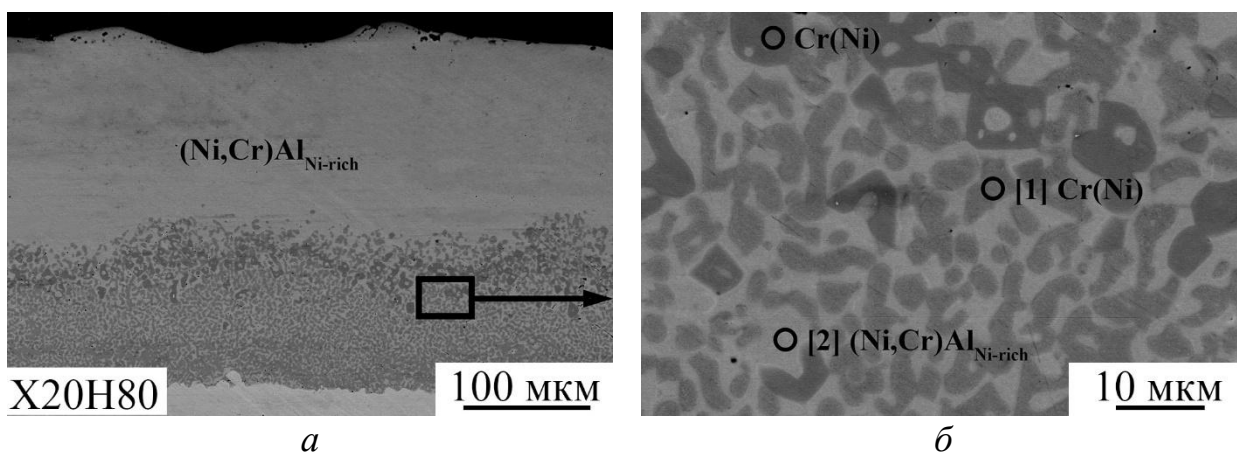


Рис. 4.27. СЭМ-изображения покрытия на сплаве X15H60 после жидкостного алитирования, ТО и нагрева по режиму 1100 °С, 50 ч (а - в) и результаты ЭДС анализа (з)

Рост времени выдержки до 100 ч привел к полной трансформации фазы (Ni,Cr)Al_(Al-rich) ((Ni,Fe,Cr)Al_(Al-rich)) в фазу (Ni,Cr)Al_(Ni-rich) ((Ni,Fe,Cr)Al_(Ni-rich)) в покрытиях на сплавах X20H80 и X15H60 соответственно. Слой (Ni,Cr)Al_(Ni-rich) в покрытии на сплаве X20H80 гомогенен без визуально наблюдаемых выделений вторичных фаз. Хотя на соответствующей дифрактограмме (рис. 4.24) все еще

присутствуют рефлексы Cr_3Si . Толщина РЗ на границе с основой увеличивается до ~ 150 мкм, в ней растёт объемная доля включений вторичных фаз $\text{Cr}(\text{Ni})$ (рис. 4.28).

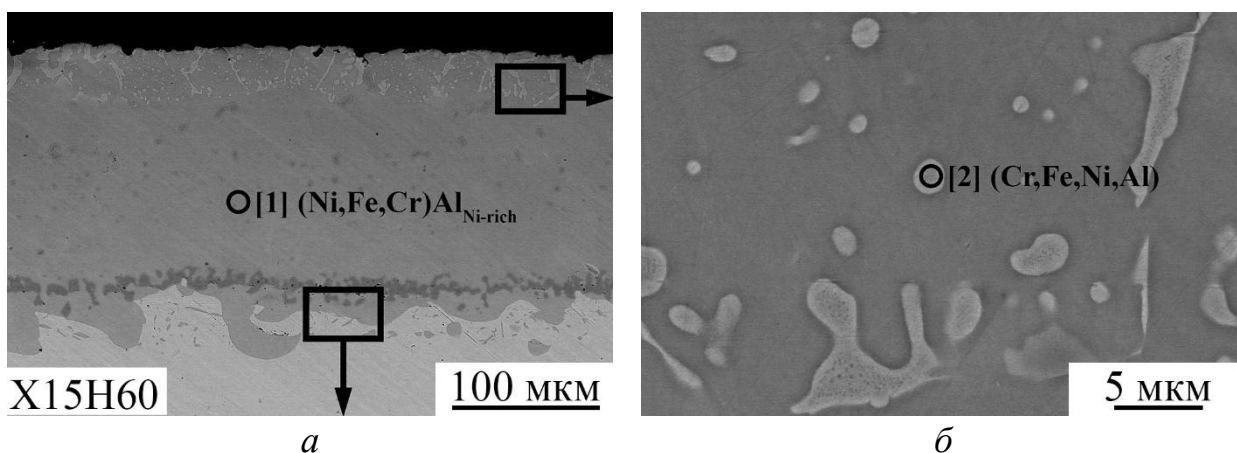


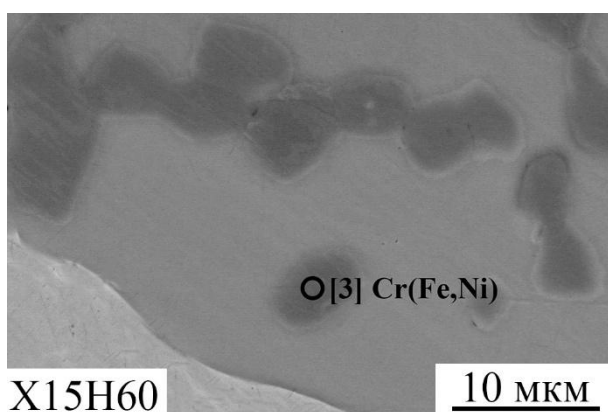
Содержание элемента, ат. %			
№	Ni	Cr	Al
1	5,52	94,48	-
2	56,84	11,09	32,06

в

Рис. 4.28. СЭМ-изображения покрытия на сплаве X20H80 после жидкостного алитирования, ТО и нагрева по режиму 1100°C , 100 ч (а, б) и результаты ЭДС анализа (в)

В покрытии на сплаве X15H60 зона хаотично расположенных включений вторичных фаз сместилась в приповерхностный слой фазы $(\text{Ni,Fe,Cr})\text{Al}_{(\text{Ni-rich})}$. При этом, как показал ЭДС анализ, по составу они значительно обеднены Cr, по сравнению со стабильными по химическому составу агломератами на границе с основой (рис. 4.29). Ввиду отсутствия сплошного слоя на основе Cr происходит «прорастание» фазы NiAl в сплав X15H60, чего не наблюдается на сплаве X20H80.

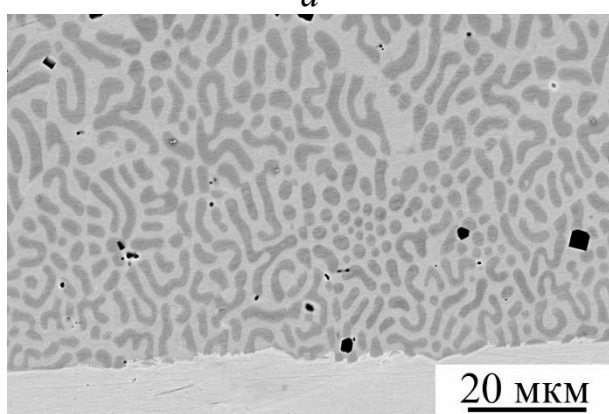
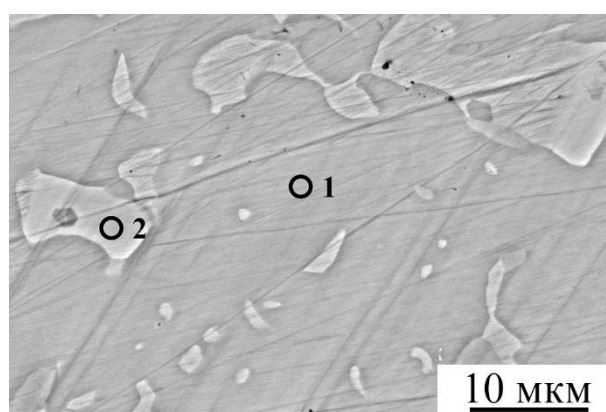
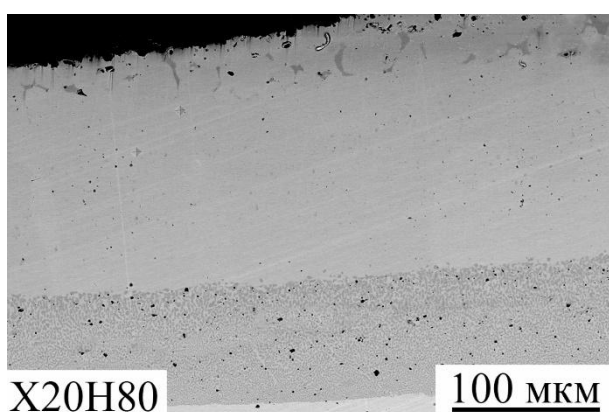




Содержание элемента, ат. %				
№	Ni	Cr	Fe	Al
1	43,87	4,64	12,45	39,05
2	13,6	37,05	42,68	6,66
3	4,18	84,83	10,99	-

Рис. 4.29. СЭМ-изображения покрытия на сплаве X15H60 после жидкостного алитирования, ТО и нагрева по режиму 1100 °С, 100 ч (а-в) и результаты ЭДС анализа (з)

Дальнейшее увеличение времени выдержки до 500 ч при 1000 °С приводит к скоплению богатых Cr фаз в тонком слое по границе с подложкой, а по всему объему покрытия, представляющего собой $(Ni,Cr)Al_{(Ni-rich)}$, равномерно распределены включения фазы (Cr) (рис.4.30).



Содержание элемента, ат. %			
№	Ni	Cr	Al
1	52,1	1,5	46,4
2	1,6	94,3	4,0
3	59,3	1,0	39,7
4	2,1	97,9	-
5	74,4	25,6	-

Рис. 4.30. СЭМ-изображения покрытия на сплаве X20H80 после жидкостного алитирования, ТО и нагрева по режиму 1100 °С, 500 ч (а-в) и результаты ЭДС анализа (з)

В покрытии на сплаве X15H60 после 500 ч основной фазой является фаза (Ni,Fe,Cr)Al с составом ~45,9 ат. % Al, ~42,1 ат. % Ni, ~9 ат. % Fe и ~3 ат. % Cr близким к эквиатомному, поэтому в структуре покрытия не наблюдается межфазной границы между разнонасыщенными по Ni и Al фазами NiAl. Граница взаимодействия «покрытие - сплав X15H60» несколько мигрирует в сторону основы, что отражается на соответствующем изменении толщины покрытия. Зона выделения вторичных фаз расположена в приповерхностном слое (рис. 4.31).

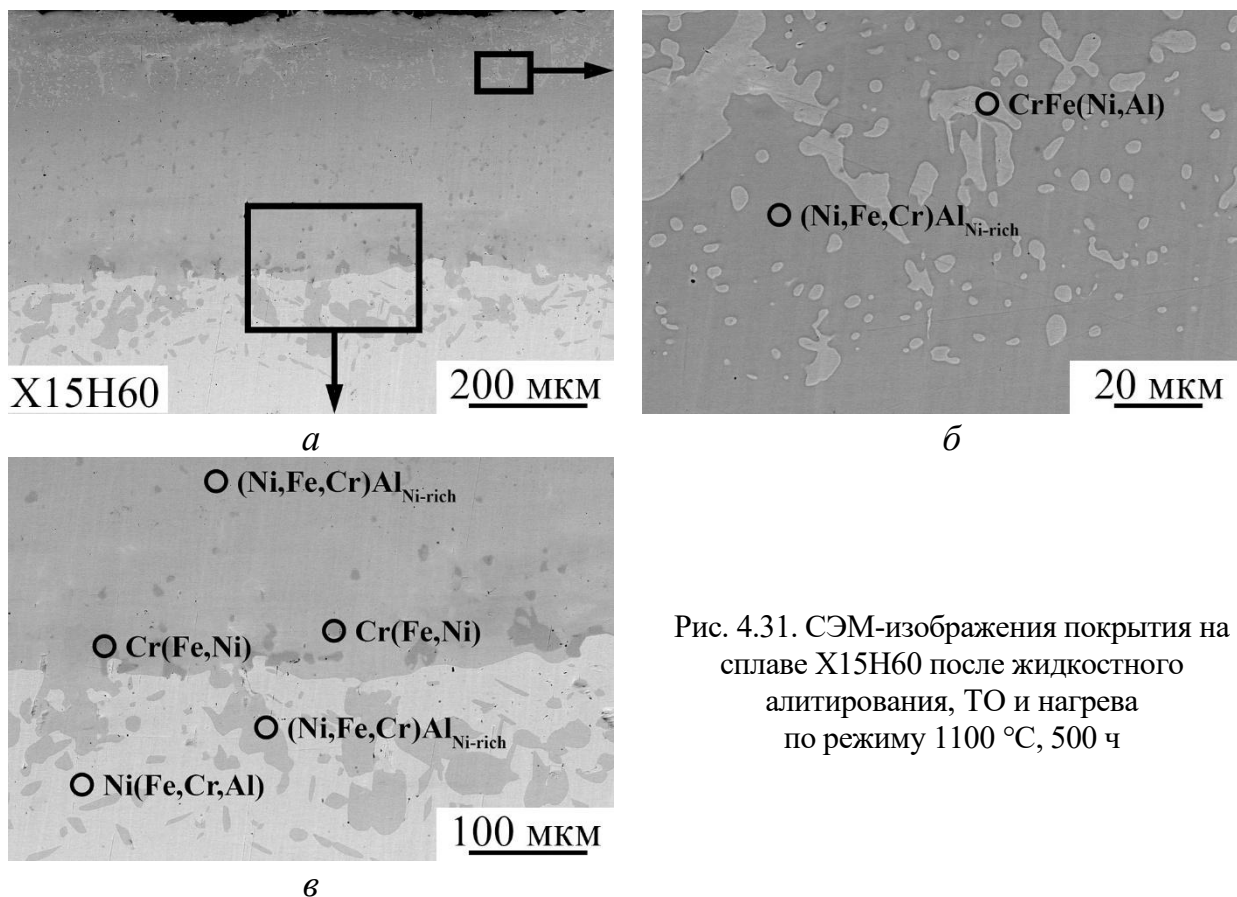


Рис. 4.31. СЭМ-изображения покрытия на сплаве X15H60 после жидкостного алитирования, ТО и нагрева по режиму 1100 °С, 500 ч

Увеличение времени выдержки вплоть до 1000 ч не приводит к значительным изменениям в структуре алюминидного покрытия на сплаве X20H80. В то же время, в покрытии на сплаве X15H60 исчезает зона выделения вторичных фаз в поверхностном слое. На границе между покрытием и подложкой формируется сплошная РЗ из высокохромистых включений. Содержание алюминия в поверхностном слое покрытий снижается до ~36- 38 ат. % (рис. 4.32).

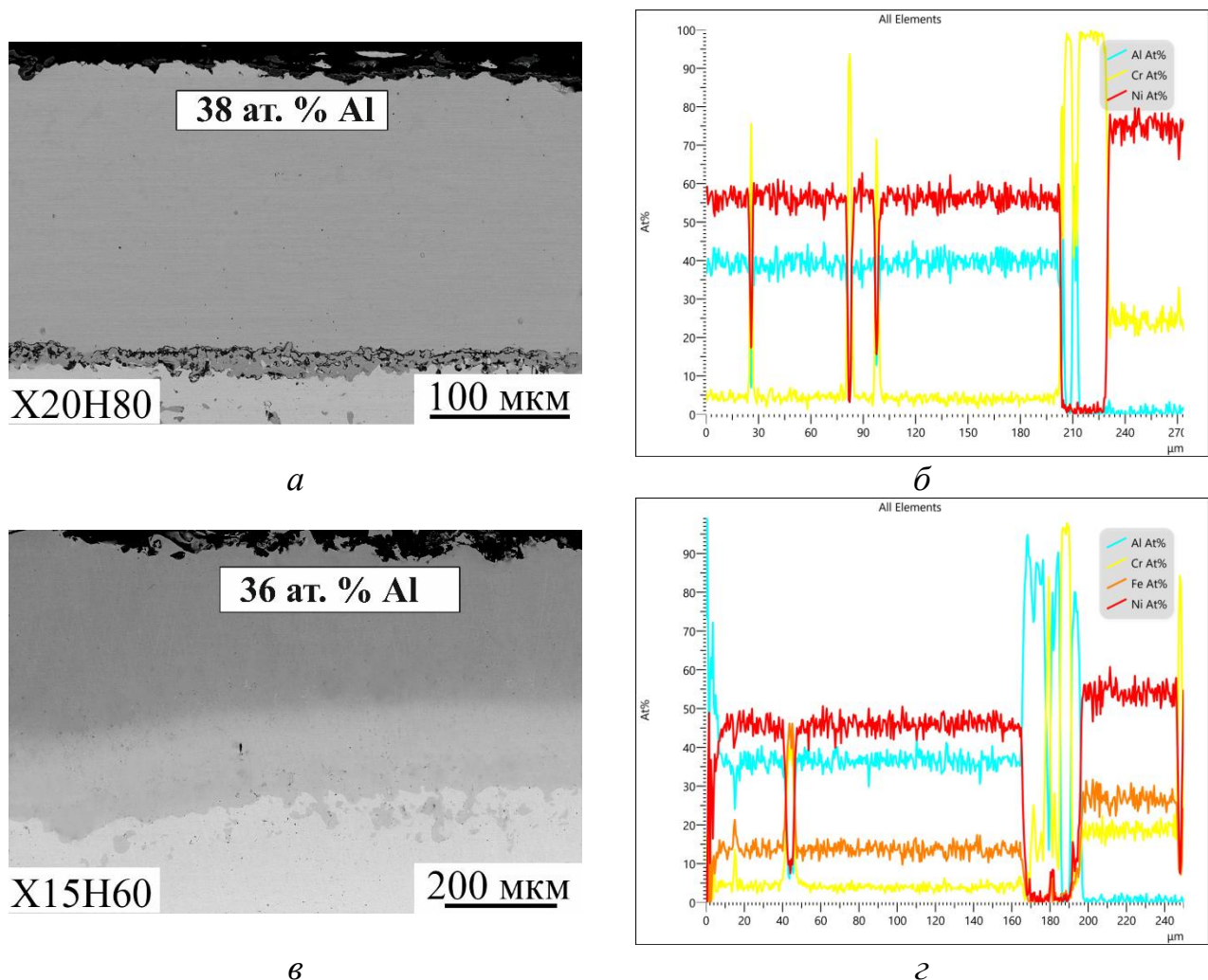


Рис. 4.32. СЭМ-изображения покрытий на сплавах X20H80 (а) и X15H60 (в) после жидкостного алитирования, ТО и нагрева по режиму 1100 °С, 1000 ч и соответствующие результаты ЭДС анализа (б, г)

Для оценки влияния толщины покрытия на его структурно-фазовую стабильность были проведены сравнительные высокотемпературные испытания при 1100 °С образцов, полученных при алитировании по режиму 740 °С, 1 мин. В этом случае толщина покрытия составила ~100 мкм (против ~180 мкм при алитировании по оптимальному режиму 740 °С, 2 мин).

Установлено, что фазовые трансформации протекают в той же последовательности, однако происходит значительное сокращение времени, затрачиваемого на отдельные фазовые переходы. Так, например, если при толщине покрытия ~180 мкм для завершения фазового перехода $\text{NiAl}_{\text{Al-rich}} \rightarrow \text{NiAl}_{\text{Ni-rich}}$ требовалось не менее 100 ч выдержки, то уменьшение толщины до ~100 мкм приводит к снижению требуемого времени до 50 ч. А после 500-часовой выдержки

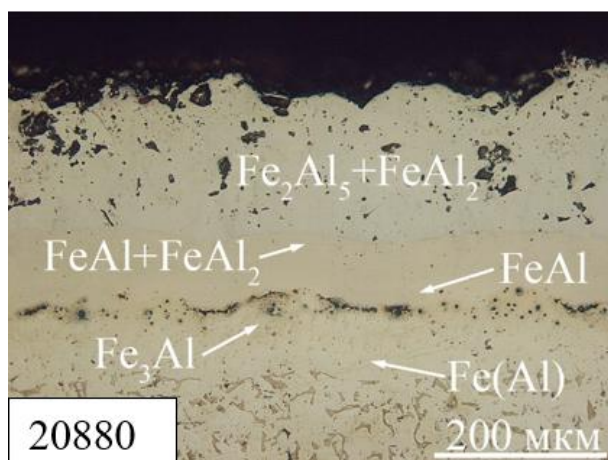
завершается трансформация $\text{NiAl}_{\text{Ni-rich}} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al}$, в то время как при большей толщине такой выдержки было недостаточно даже для начала этого перехода. Следовательно, начальная толщина покрытия является параметром, контролирующим кинетику фазовых превращений, ее уменьшение сопровождается снижением продолжительности фазового перехода, а увеличение толщины покрытия, соответственно, будет приводить к обратному эффекту.

Совершенно очевидно, что аналогичный эффект будет оказывать и изменение температуры нагрева. Ее уменьшение при прочих равных условиях приведет к снижению скорости фазовых трансформаций и увеличению времени, требуемого на отдельные фазовые переходы. Так, например, нагрев покрытия, полученного на оптимальных режимах, при $850\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 100 ч не приводит к окончательной трансформации фазы $(\text{Ni,Cr})\text{Al}_{(\text{Al-rich})}$ в фазу $(\text{Ni,Cr})\text{Al}_{(\text{Ni-rich})}$ по сравнению с аналогичным покрытием после нагрева при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение того же промежутка времени.

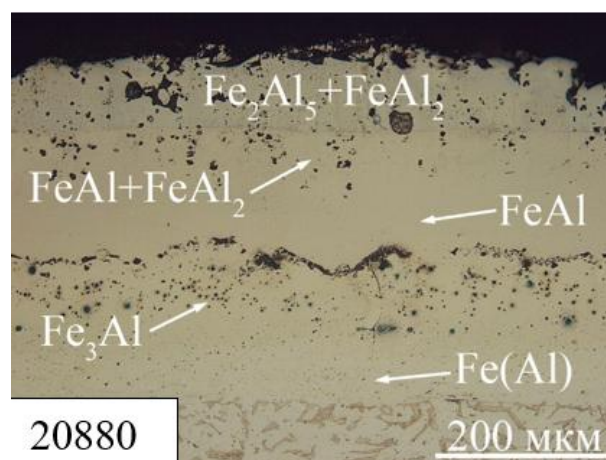
Сопоставление результатов исследования образцов с покрытиями, полученными на подложках из сплавов X20H80 и X15H60 при алитировании в расплаве алюминия и подвергнутых последующим высокотемпературным нагревам при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ вплоть до 1000 ч, указывают на абсолютную идентичность вышеописанным процессам трансформаций в покрытиях, сформированных с использованием энергии взрыва. В исследованном временном диапазоне нагрев покрытий, сформированных как на сплаве X20H80, так и на сплаве X15H60, приводит к трансформации твердого раствора на базе алюминида никеля NiAl , богатого Al, в твердый раствор на базе того же соединения, богатого Ni. При этом содержание Al в поверхностном слое покрытий снижается до $\sim 36 - 38\text{ ат. \%}$. Дальнейшее увеличение времени выдержки при данной температуре, очевидно, приведет к выравниванию градиента концентрации, трансформации фазы NiAl в Ni_3Al и, в конечном счете, к формированию покрытия, представляющего собой никелевый аустенит различного состава $\text{Ni}(\text{Cr, Al})$ (сплав X20H80) и $\text{Ni}(\text{Fe, Cr, Al})$ (сплав X15H60). При этом содержание Al в покрытии может стать недостаточным для образования пленки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и оно перестанет быть защитным.

4.2 Влияние высокотемпературных нагревов на структуру и фазовый состав покрытий на основе алюминидов Fe

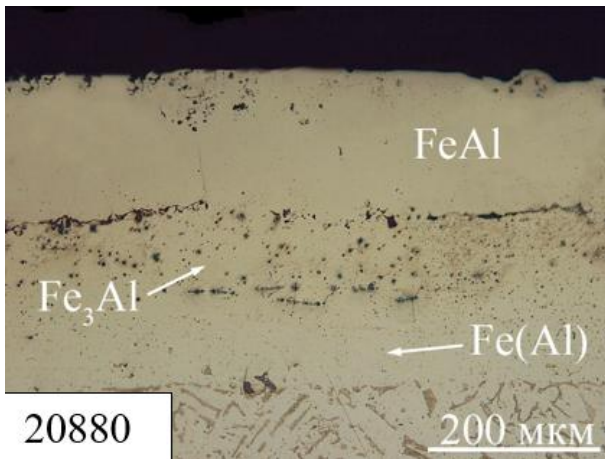
На первом этапе оценивали стабильность покрытий, полученных в условиях твердофазного взаимодействия. В качестве модельного материала использовали сталь марки Ст20880 толщиной 10 мм с нанесенным на ее поверхность с применением сварки взрывом покрытием Fe_2Al_5 толщиной 270 мкм (см. главу 3). Нагрев полученных образцов до 1100 °С в течение 10 мин привел к образованию между сталью и слоем Fe_2Al_5 (твердость которого понизилась с 12 до 10 ГПа) реакционной зоны, состоящей из двух прослоек, разделенных между собой пористой границей (рис. 4.33, а). Увеличение времени выдержки до 1 ч привело к росту толщины пористой границы (рис. 4.33, б). ЭДС анализ показал (рис. 4.34, в), что содержание Al в поверхностном слое снизилось с 73 до 68 ат. %, а данные РФА – изменение его фазового состава с Fe_2Al_5 до $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_2$. Первая прослойка переходной зоны представляет собой алюминид FeAl с игольчатыми включениями FeAl_2 (рис. 4.34, б), количество которых уменьшается по мере удаления от ее поверхности. Твердость прослойки меняется от 6 до 4,5 ГПа из-за ее переменного химического состава (с 55 до 35 ат. % Al). За пористой границей находится вторая прослойка с фазовым составом – $\text{Fe}_3\text{Al} \rightarrow \text{Fe}(\text{Al})$, причем видимых границ между фазами не наблюдается. Микротвердость Fe_3Al составляет 3,5 ГПа, а твердого раствора $\text{Fe}(\text{Al})$ – 2,5 ГПа.



а



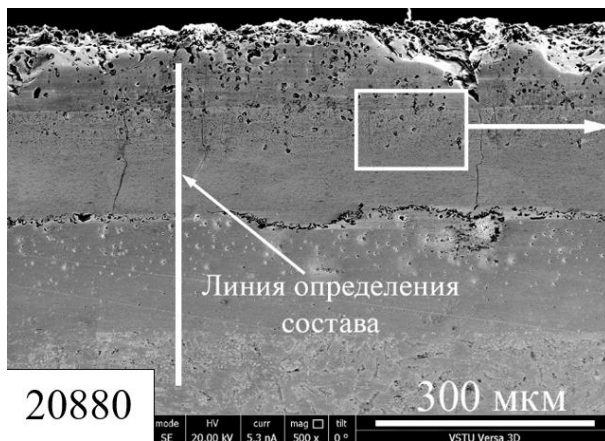
б



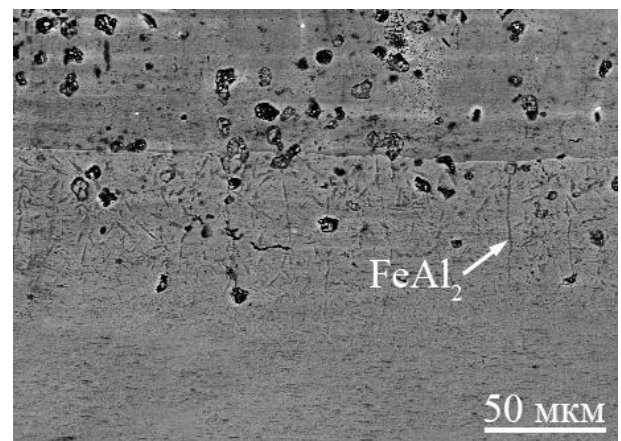
в

Рис.4.33. Структура покрытия на подложке из стали 20880 после сварки взрывом, твердофазной ТО и нагрева при 1100 °С в течение 10 мин (а), 1 ч (б) и 2 ч (в)

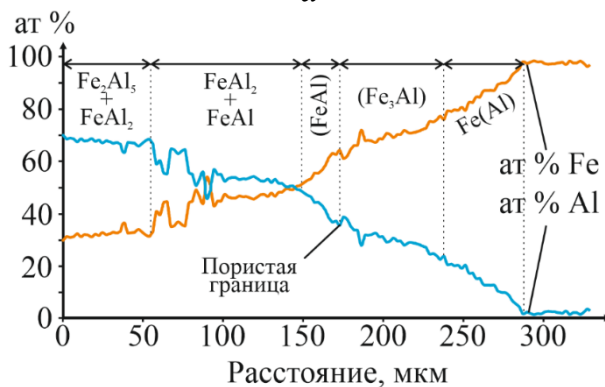
Увеличение времени выдержки до 2 ч (рис. 4.33, в) приводит к дальнейшей трансформации фазового состава покрытия. Алуминиды Fe_2Al_5 и $FeAl_2$ трансформируются в $FeAl$, Fe_3Al и твердый раствор $Fe(Al)$. Толщина покрытия при этом увеличивается до ~440 мкм, что на 170 мкм больше толщины исходного покрытия.



а



б



в

Рис. 4.34. СЭМ-изображения (а, б) покрытия на подложке из стали Ст20880 после сварки взрывом, термообработки по режиму твердофазного взаимодействия и нагрева при 1100 °С в течение 1 ч с результатами ЭДС анализа (в)

Динамика изменения фазового состава алюминидного покрытия в процессе нагрева при 1100 °С представлена на рис. 4.35. Так, если после 2 ч выдержки концентрация Al в поверхностном слое составляет примерно 45 ат. %, что соответствует интерметаллиду FeAl (рис. 4.35, а), то после 10 ч выдержки концентрация Al снижается до 32 ат. % и на поверхности присутствует только интерметаллид Fe₃Al, сохраняющийся и после 20 ч (~25 ат. % Al) (рис. 4.35, б). Выдержка 50 ч приводит к снижению концентрации Al до ~16 ат. % и исчезновению интерметаллидных фаз в составе покрытия. Последнее полностью состоит из твердого раствора на основе α-Fe переменного состава (рис. 4.35, в).

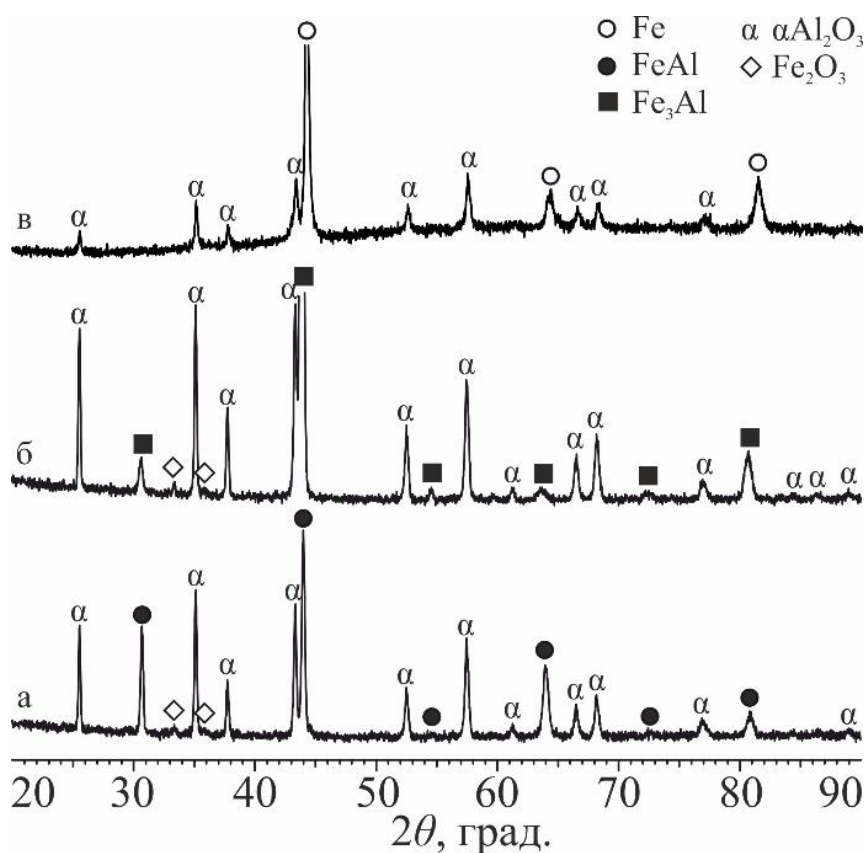


Рис. 4.35. Дифрактограммы, снятые с поверхности покрытий на подложке из стали 20880, полученных с применением СВ, после нагрева при 1100 °С в течение 2 (а), 20 (б) и 50 ч (в)

Пост-термообработка образцов из Ст20880, алитированных в расплаве алюминия, при 800 °С обеспечивает быстрый переход поверхностного алюминиевого слоя в интерметаллид Fe₂Al₅ (рис. 4.36), и дальнейшая трансформация структуры протекает в той же последовательности, что и в покрытиях, полученных с использованием сварки взрывом.

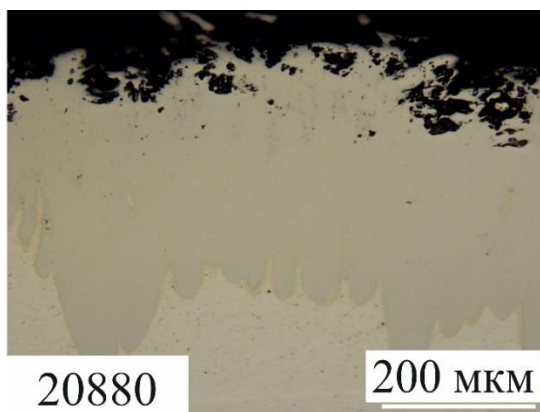
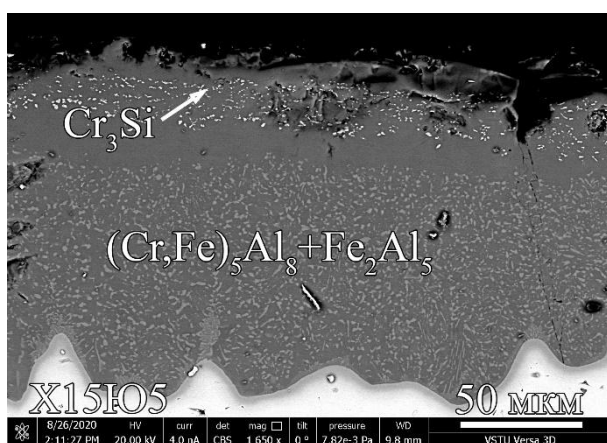
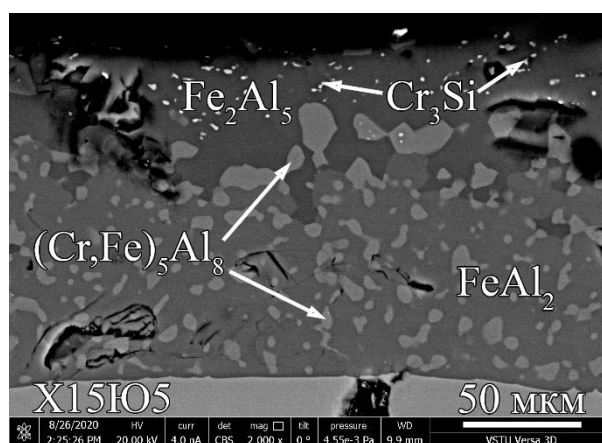


Рис. 4.36. Микроструктура покрытия на подложке из стали 20880 после жидкостного алитирования и ТО при 800 °С в течение 2 ч

Покрытие на поверхности сплава X15Ю5, полученное при алитировании в расплаве алюминия, после пост-термообработки при 800 °С в течение 1 ч состоит из нескольких визуально различных областей (рис. 4.37, *а*): интерметаллида Fe_2Al_5 с включениями Cr_3Si ; области, состоящей только из Fe_2Al_5 ; интерметаллида Fe_2Al_5 с включениями FeAl_2 . Увеличение времени выдержки приводит к перераспределению Al и формированию, помимо Fe_2Al_5 , прослойки интерметаллида FeAl_2 с крупными включениями $(\text{Cr,Fe})_5\text{Al}_8$ и прослоек $\text{FeAl}(\text{Cr})$ и $\text{Fe}(\text{Cr,Al})$ по границе со сплавом X15Ю5 (рис. 4.37, *б*). Микротвердость покрытия сохраняется на уровне 8-9 ГПа.



а



б

Рис. 4.37. СЭМ-изображения структуры покрытия на сплаве X15Ю5 после жидкостного алитирования и ТО при 800 °С в течение 1 (*а*) и 20 ч (*б*)

Высокотемпературные нагревы образцов после алитирования и пост-термообработки проводили при 1100 °С, что обеспечивало формирование богатых

железом алюминидов, таких как FeAl и Fe₃Al, в которых, судя по тройной диаграмме состояния Fe-Al-Cr, растворяется до 40 ат. % Cr [80].

Сопоставление данных ЭДС и РФА позволило установить, что после выдержки в течение 20 ч при 1100 °С покрытие на поверхности сплава X15Ю5 имеет переменный состав, изменяющийся от поверхности к основе: FeAl(Cr) → Fe₃Al(Cr) → Fe(Al, Cr) (рис. 4.38).

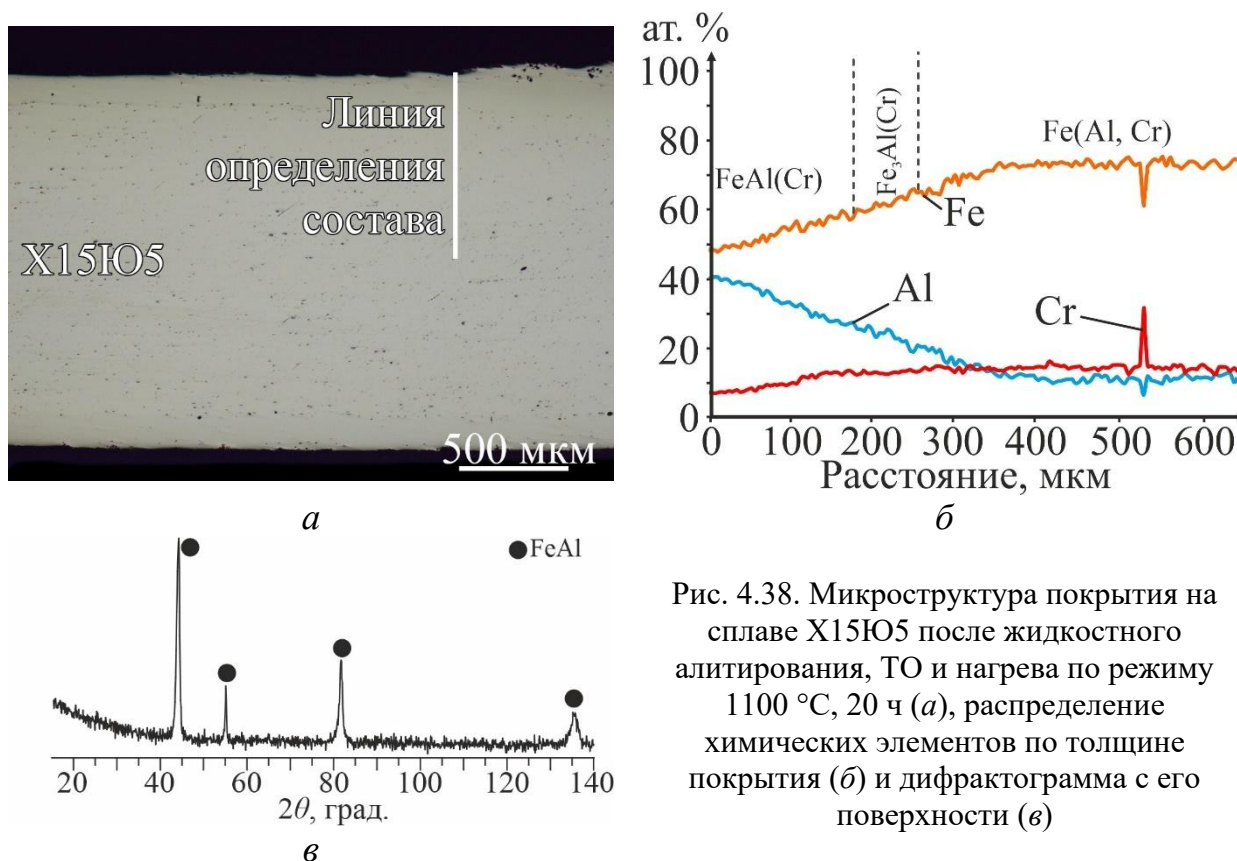


Рис. 4.38. Микроструктура покрытия на сплаве X15Ю5 после жидкостного алитирования, ТО и нагрева по режиму 1100 °С, 20 ч (а), распределение химических элементов по толщине покрытия (б) и дифрактограмма с его поверхности (в)

Электролитическое травление алитированных образцов позволило выявить структуру покрытия толщиной ~260 мкм на поверхности сплава X15Ю5 (рис. 4.39, а). Из распределения химических элементов (рис. 4.38, б) видно, что сердцевина образца по составу соответствует сплаву X15Ю5. Микротвердость образцов (рис. 4.40) с алюминидным покрытием уменьшается от поверхности покрытия (~3,5 ГПа) к основе (~1,6 ГПа). Причем микротвердость сплава X15Ю5 значительно уменьшилась в сравнении с исходным (до нагревов) состоянием (~2,1 ГПа), что можно объяснить увеличением размера зерна и уменьшением плотности карбидных включений.

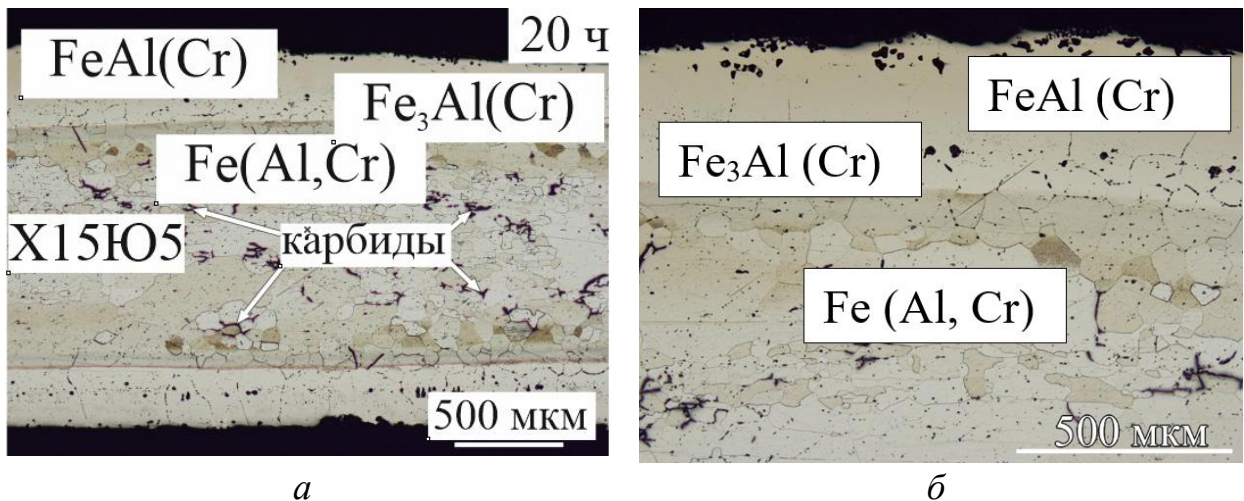


Рис. 4.39. Микроструктура покрытия на сплаве X15Ю5 после жидкостного алитирования, ТО и нагрева по режиму 1100 °С, 20 ч (а) и 50 ч (б) после электролитического травления

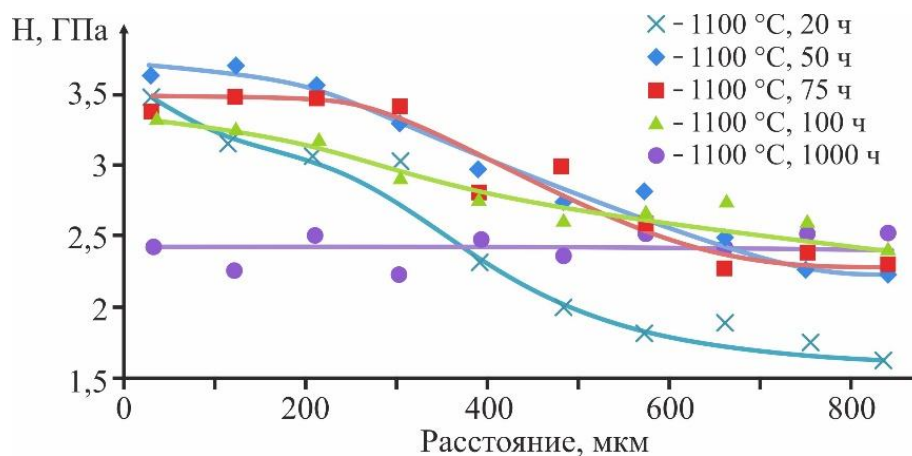


Рис.4.40. Распределение микротвердости по толщине покрытия на сплаве X15Ю5 после жидкостного алитирования, ТО и нагрева при 1100 °С

Увеличение времени выдержки при 1100 °С до 50 ч привело к увеличению толщины покрытия до 350 мкм, сглаживанию границы раздела между покрытием и сплавом X15Ю5, а также значительному росту зерна в последнем (рис. 4.39, б). Содержание Al в поверхностном слое понижается до ~30 ат. % Al, а на дифрактограмме (рис. 4.42, в) наблюдается смещение рефлекса на ~44° в сторону больших углов (по базе PDF2 отражение (220) Fe₃Al лежит на 0,18° правее отражения (110) FeAl) и появление рефлексов на ~31° и ~98°, которые не были выявлены на исходном образце с покрытием после серии повторных съемок, несмотря на то, что, согласно базе PDF2, для фазы FeAl в области вышеуказанных углов также должны присутствовать отражения. Сопоставление данных по химическому составу поверхности покрытия с дифракционной картиной позволило надежно идентифицировать интерметаллид Fe₃Al. Микротвердость

покрытия у поверхности сохранилась на уровне $\sim 3,5$ ГПа, а сплава X15Ю5 – возросла до $\sim 2,0$ ГПа (рис. 4.40).

После 100 ч выдержки минимальное содержание Al в сердцевине образца повысилось до 13 ат. %, а в поверхностном слое снизилось до 25 ат. % (рис. 4.41, б, г). При этом на дифрактограмме (рис. 4.42, г), снятой с поверхности покрытия, исчезает отражение на $\sim 55^\circ$ и появляется (200) на $\sim 64^\circ$, что делает дифракционную картину аналогичной полученной для исходного сплава X15Ю5 (рис. 4.42, а). Исходя из этого, можно сделать вывод, что структура всего образца представляет собой твердый раствор переменного состава на основе α -Fe. Данный вывод подтверждает и исчезновение визуально различимой границы между покрытием и сплавом X15Ю5. При этом значения микротвердости по толщине образца сохранились на уровне, характерном для 50 ч выдержки (рис. 4.40).

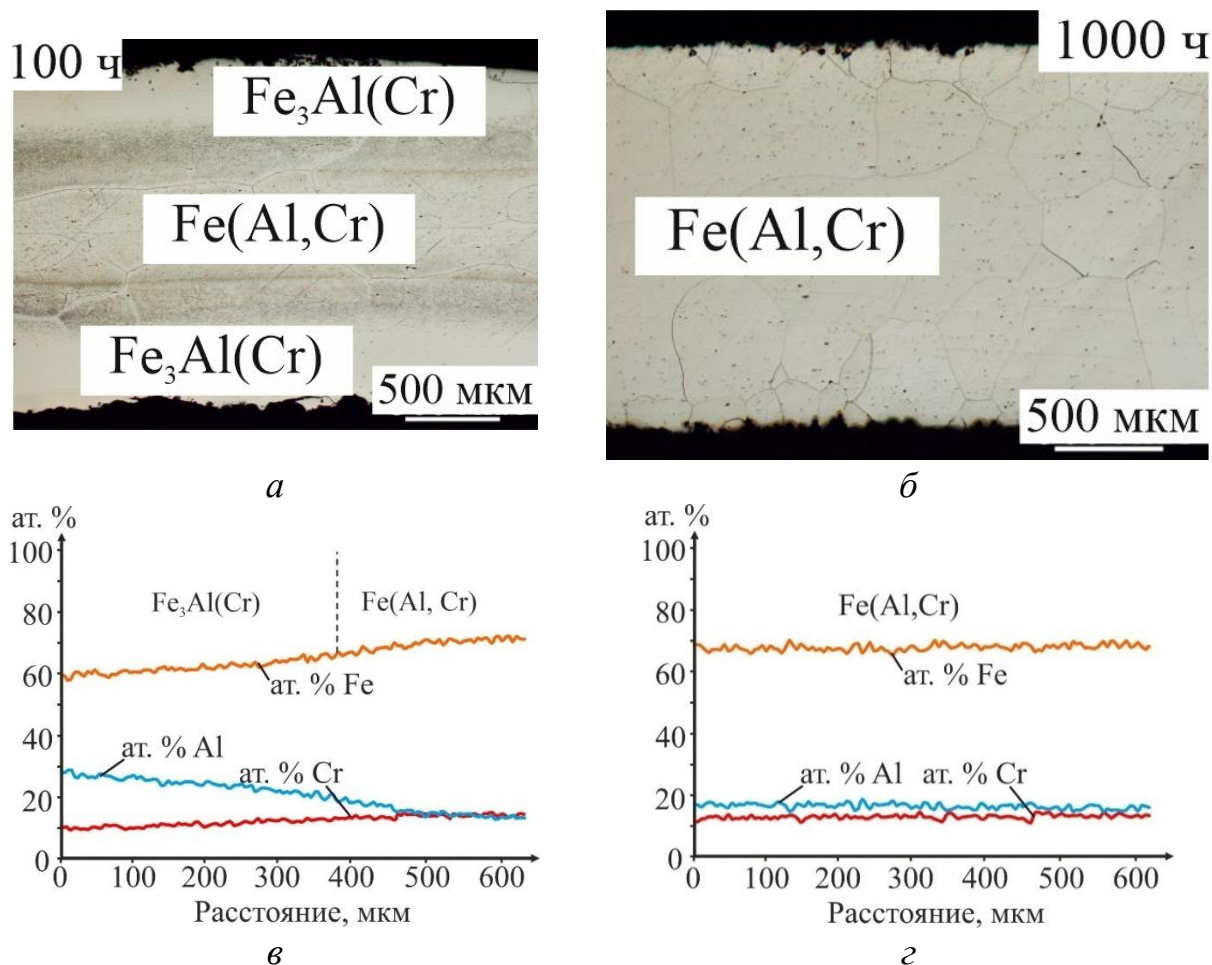


Рис. 4.41. Микроструктура и распределение химических элементов по толщине образцов с покрытием на сплаве X15Ю5 после жидкостного алитирования, ТО и нагрева при $1100^\circ C$ в течение 100 ч (а, в) и 1000 ч (б, г)

Дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к выравниванию химического состава по всей толщине образца (1,7 мм). После 1000 ч содержание Al находится на уровне 18 ат. %, Cr – 14 ат. %. Дифракционная картина более не претерпевает изменений, а смещение отражения (110) в область меньших углов свидетельствует об изменении параметров ОЦК решетки α -Fe за счет изменения содержания в ней Al и Cr. Микротвердость также выровнялась по толщине образца и составила $\sim 2,4$ ГПа.

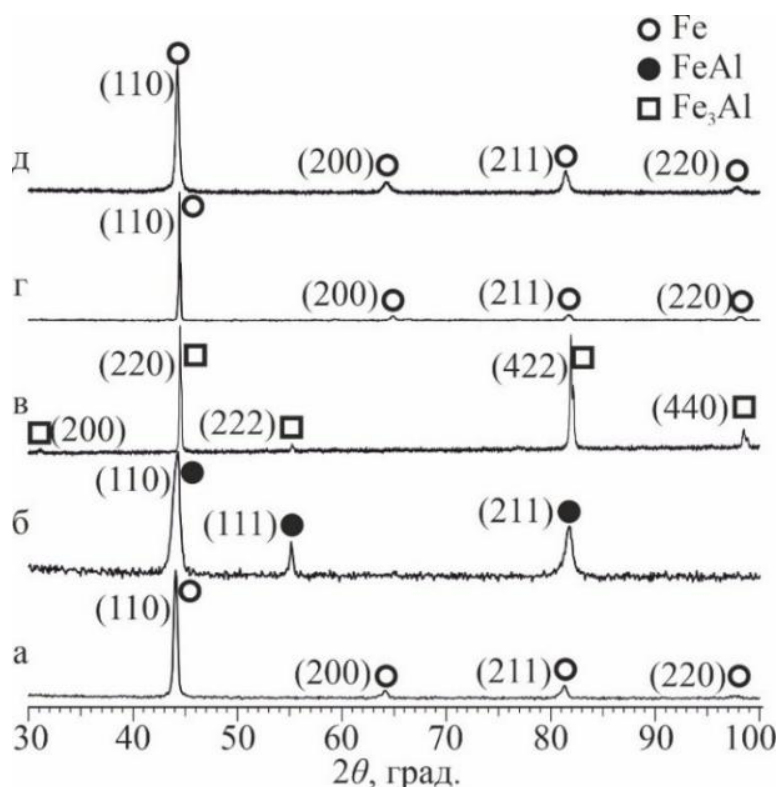


Рис. 4.42. Дифрактограммы, снятые с поверхности сплава X15Ю5 (а) и покрытий на его поверхности после жидкостного алитирования, ТО и нагрева при 1100 °С в течение 20 ч (б), 50 ч (в), 100 ч (г) и 1000 ч (д)

Увеличение содержания Cr в композиции при замене сплава X15Ю5 на сплав X23Ю5 не изменяет структуры и фазового состава покрытия. Его трансформация при 1100 °С протекает в точно такой же последовательности, как и на сплаве X15Ю5, и сопровождается снижением концентрации алюминия в поверхностном слое до 19 ат.% после 100 ч выдержки (рис. 4.43) и до 16 ат. % после 1000 ч. Основным отличием применения подложки с более высоким содержанием Cr является увеличение микротвердости покрытия на всех этапах его трансформации.

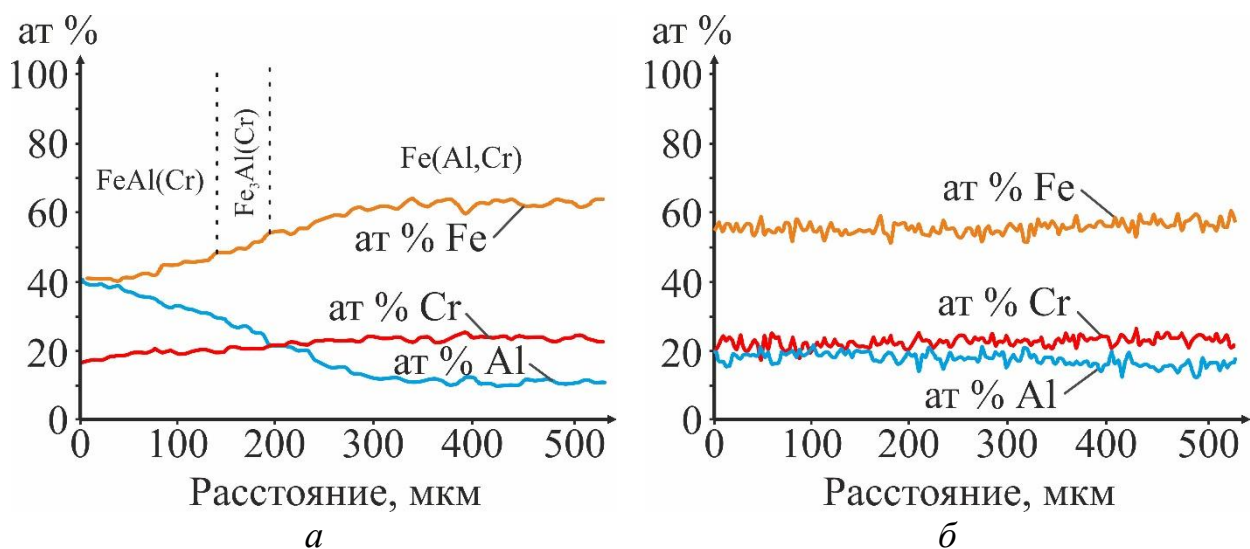


Рис.4.43. Распределение химических элементов по толщине покрытия на сплаве X23Ю5 после жидкостного алитирования, ТО и нагрева при 1100 °С в течение 20 ч (а) и 1000 ч (б)

В покрытиях системы Fe-Cr-Ni-Al после нагревов при 1100 °С аустенитная структура основы из сплава 08X18Н10 обуславливает ряд отличий в протекании диффузионных процессов. Из-за ограниченной растворимости Al в γ -Fe (менее 2 ат. %), его диффузия в подложку сопровождается формированием подслоя α -железа, по границе которого концентрация Al изменяется скачкообразно. После 5 ч выдержки концентрация Al в поверхностном слое покрытия снизилась до 37 ат. %, а его толщина составила 400 мкм (рис. 4.44). Анализ СЭМ-изображения (рис. 4.44, а) показал, что алюминидное покрытие имеет слоистую структуру. На основании данных ЭДС и РФА (рис. 4.44, б и 4.45) установлено, что верхний слой является твердым раствором на основе интерметаллида FeAl(Cr,Ni) (толщина 150 мкм), а нижний – твердым раствором α Fe(Al,Cr,Ni) (толщина 250 мкм) с плавно убывающим к стали 08X18Н10 содержанием Al. Наблюдаемый на распределении химических элементов скачок в концентрации Ni (до 20 ат. %) по границе слоев покрытия связан с формированием β -фазы, соответствующей неограниченному твердому раствору на основе интерметаллидов FeAl и NiAl [221]. Микротвердость покрытия плавно уменьшается по его толщине от 5,7 до 4 ГПа, а стальной основы находится на уровне 2 ГПа.

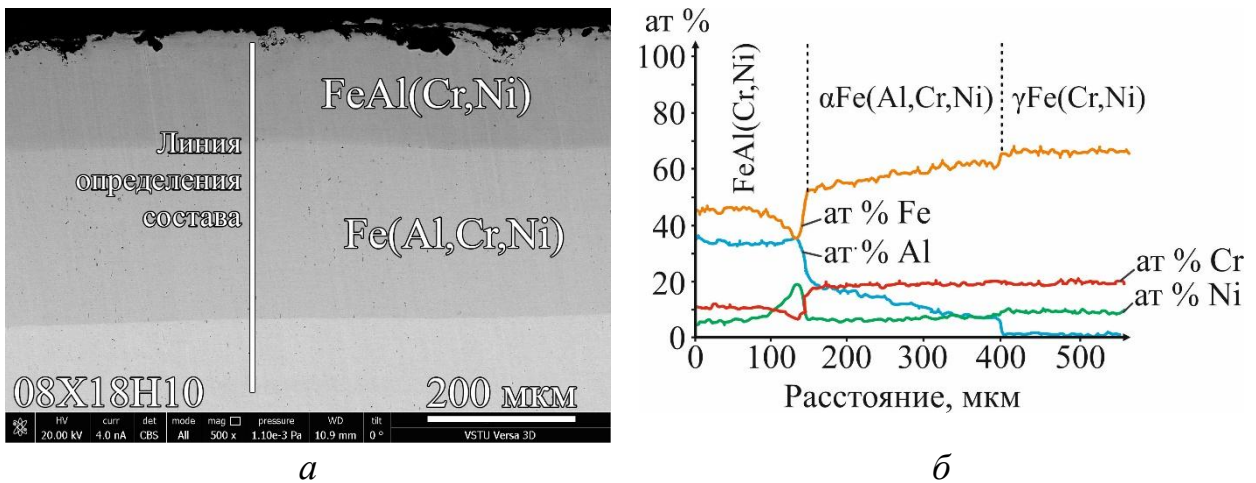


Рис. 4.44. СЭМ-изображение покрытия на стали 08X18H10 после жидкостного алитирования, ТО и нагрева при 1100 °С в течение 5 ч (а) и распределение химических элементов по его толщине (б)

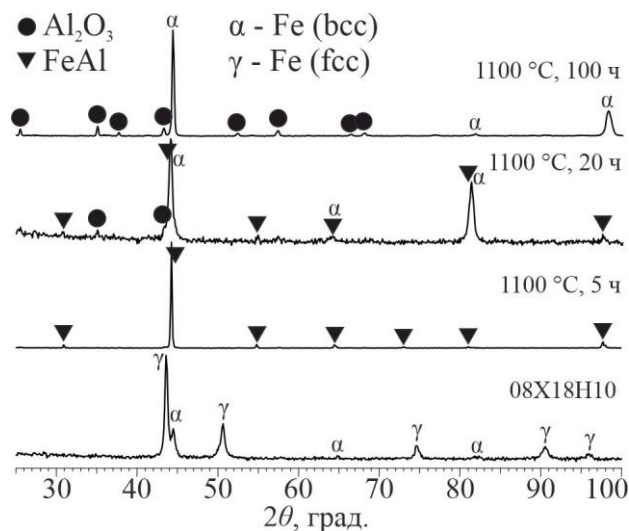


Рис. 4.45. Дифрактограммы, снятые с поверхности стали 08X18H10 (а) и покрытий на ее поверхности после жидкостного алитирования, ТО и нагрева при 1100 °С в течение 5 ч (б), 20 ч (в) и 100 ч (г)

Увеличение времени выдержки до 20 ч сопровождается увеличением толщины покрытия до 600 мкм и снижением концентрации Al в поверхностном слое до 25 ат. % (рис. 4.46). При этом покрытие сохраняет слоистую структуру со скачком концентрации Ni на границе слоев (до 20 ат. %), однако концентрация Al в области скачка значительно снизилась (с 37 до 30 ат. %). Изменение химического состава привело к смещению структуры в двухфазную область, соответствующую смеси β-фазы и α-Fe (на тройной диаграмме состояния Fe-Ni-Al), что подтверждается наблюдаемой на СЭМ-изображении, сделанном при увеличении ×60000, двухфазной структурой. Присутствие смеси фаз также подтверждается

данными с дифрактограммы (рис. 4.45), на которой наблюдаются слабо различимые рефлекссы (100) на угле $2\theta = 30,8^\circ$ и (111) на $54,9^\circ$, соответствующие β -фазе, и уширение всех рефлекссов, общих для β -фазы и α -Fe. Микротвердость покрытия снизилась до 5 - 3,8 ГПа, а стали – до 1,6 ГПа.

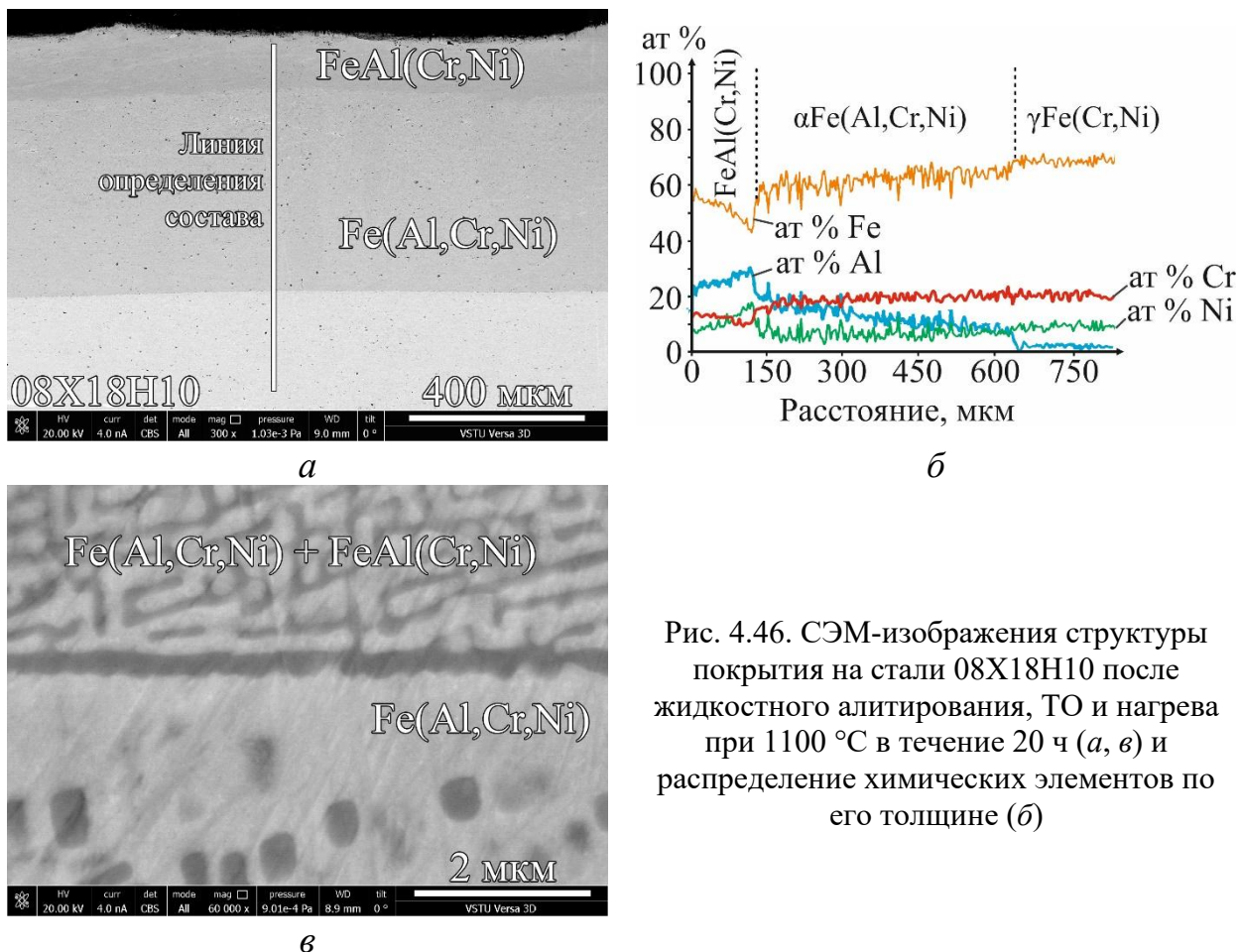


Рис. 4.46. СЭМ-изображения структуры покрытия на стали 08X18H10 после жидкостного алитирования, ТО и нагрева при 1100°C в течение 20 ч (а, в) и распределение химических элементов по его толщине (б)

Дальнейшее увеличение времени выдержки привело к исчезновению слоистой структуры покрытия (после 50 ч) и выравниванию химического состава по всей толщине образца до 20 ат. % Al, 19 ат. % Cr и 8 ат. % Ni (после 100 ч). Несмотря на сложный химический состав, дифракционная картина (рис. 4.45) соответствует ОЦК решетке α -Fe, а смещение отражений относительно табличных значений (PDF-00-006-0696) в область меньших углов свидетельствует об изменении параметров ОЦК решетки α -Fe за счет ее легирования Al, Ni и Cr. Диаграмма Шеффлера [222], позволяющая прогнозировать количество феррита и аустенита для сталей различного химического состава с помощью расчета хром- и никель-эквивалентов, также указывает, что структура соответствует α -Fe. Микротвердость образца выравнивалась по его толщине и составила $\sim 4,2$ ГПа.

В покрытии на поверхности сплава ХН32Т после жидкостного алитирования и пост-термообработки при 850 °С в течение 5 мин происходит исчезновение алюминия, при этом в составе все еще присутствует богатый алюминием тройной интерметаллид FeNiAl₉. Дальнейший нагрев такого покрытия до 1100 °С в течение 10 мин приводит к формированию слоистой структуры (рис. 4.47). На поверхности наблюдается слой, содержание Al в котором достигает 60 ат.%, Fe до 22 ат. %, Cr до 16 ат. %, в то время как Ni менее 2 ат.%. По химическому составу этот слой соответствует алюминиду (CrFe)₅Al₈ (рис. 4.47). В составе поверхностного слоя наблюдаются включения, соответствующие FeAl и FeNiAl₅ (τ₂) (рис. 4.48, а). Центральный наиболее обширный слой покрытия представлен β-фазой (Fe,Ni)Al, богатой алюминием.

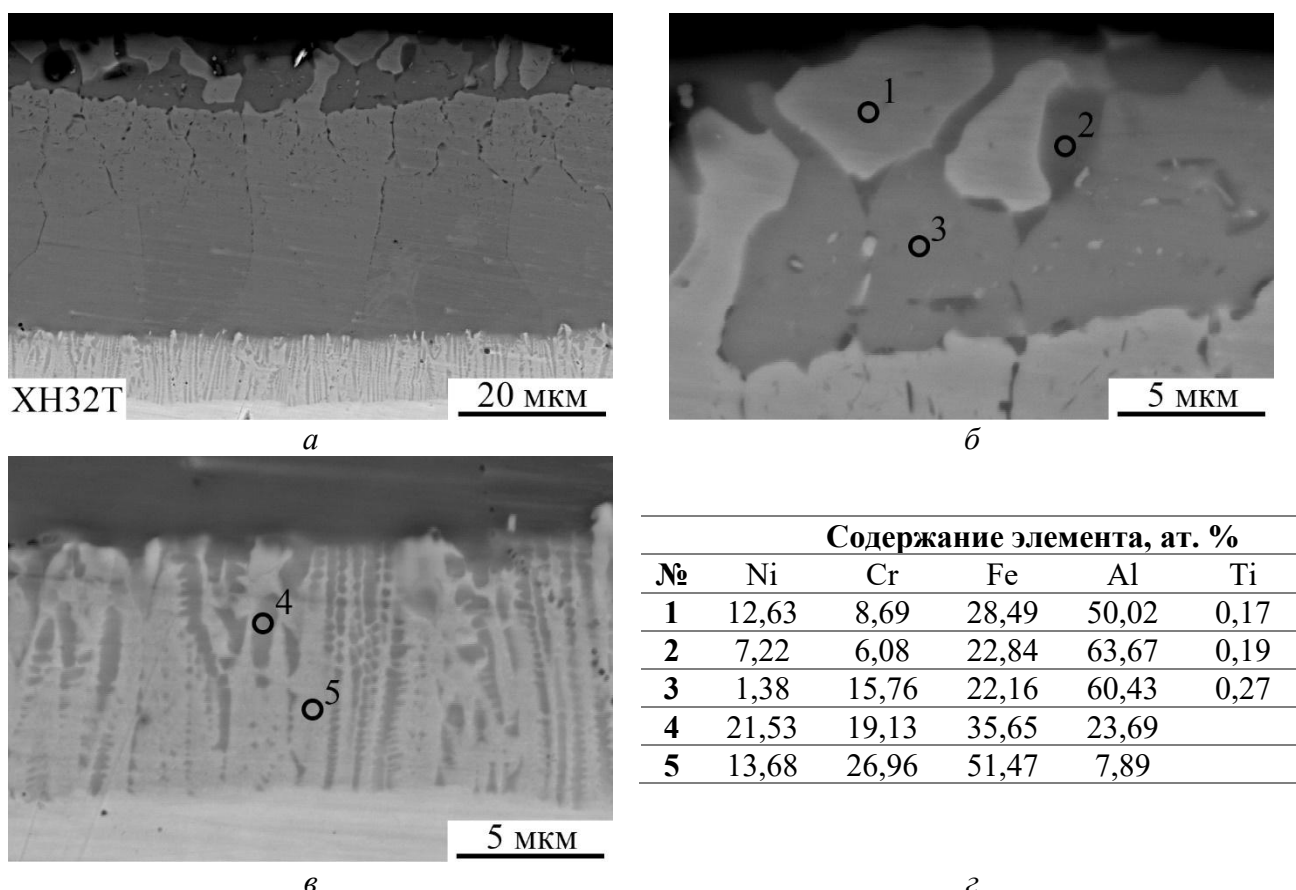


Рис. 4.47. СЭМ-изображения покрытия на сплаве ХН32Т после жидкостного алитирования, ТО и нагрева по режиму 1100°С, 10 мин (а-в) и результаты ЭДС анализа (з)

После 20 ч выдержки в поверхностном слое покрытия формируется только интерметаллид (Fe,Ni)Al (рис. 4.48, б). Увеличение времени выдержки до 100 ч сопровождается формированием трех четко различимых слоев (рис. 4.49). Слой у поверхности имеет выраженную гетерогенную структуру, состоящую из темной

матрицы из β -фазы, обогащенной никелем. Средний слой представлен фазой (Fe,Ni)Al. Слой со стороны подложки представляет собой с отдельные крупные включения (Fe,Ni)Al (рис. 4.48, в).

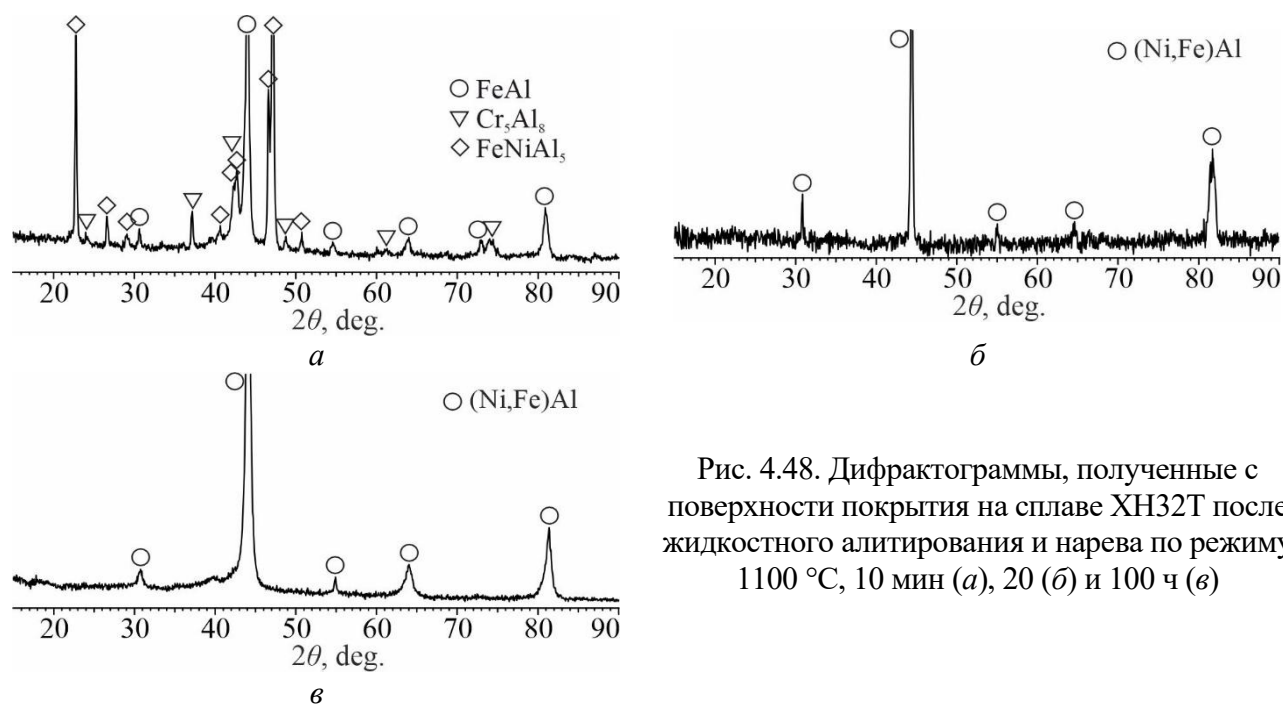
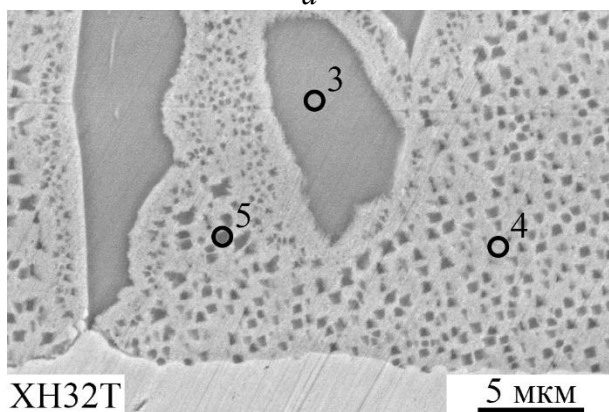
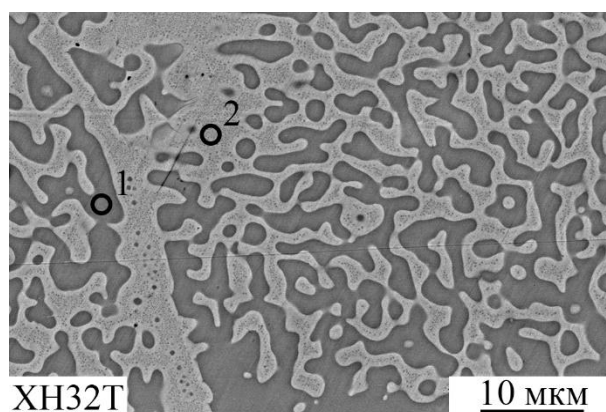
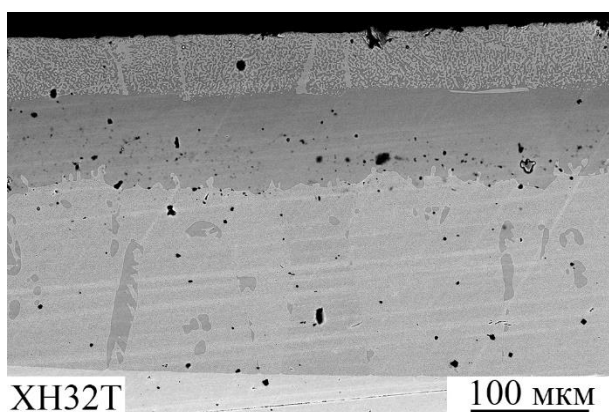


Рис. 4.48. Дифрактограммы, полученные с поверхности покрытия на сплаве ХН32Т после жидкостного алитирования и нарева по режиму 1100 °С, 10 мин (а), 20 (б) и 100 ч (в)



Содержание элемента, ат. %					
№	Ni	Cr	Fe	Al	Ti
1	41,04	6,18	24,01	28,77	
2	12,80	24,49	50,58	12,14	
3	45,79	6,55	23,12	23,78	0,75
4	12,62	28,29	54,95	3,19	0,95
5	27,79	19,16	39,15	13,35	0,54

Рис. 4.49. СЭМ-изображения покрытия на сплаве ХН32Т после жидкостного алитирования, ТО и нагрева по режиму 1100°С, 100 ч (а-в) и результаты ЭДС анализа (г)

Увеличение времени выдержки до 500 ч при 1100°C не приводит к значительным изменениям структуры покрытия (рис. 4.50). По данным ЭДС анализа происходит снижение концентрации алюминия в поверхностном слое покрытия до 15 ат.%. При этом концентрация Al в слое (Fe,Ni)Al незначительно повышается и находится на уровне 33 ат. %.

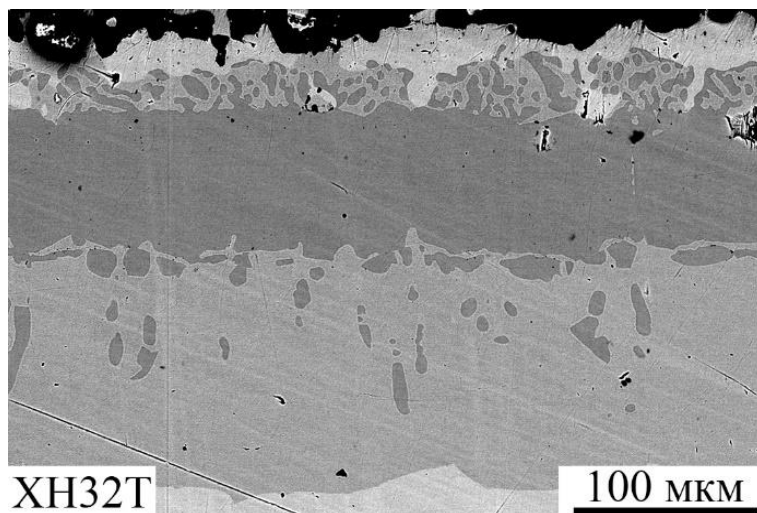


Рис. 4.50. СЭМ-изображение покрытия на сплаве XH32T после жидкостного алитирования, ТО и нагрева по режиму 1100 °С, 500 ч

Стоит отметить, что получение достоверной информации о стабильности структуры и фазового состава покрытий с определением вклада в процесс их эволюции каждого из основных факторов (температура, время, начальная толщина) требует постановки весьма длительных экспериментов. Результаты прогнозной оценки работоспособности покрытий будут приведены в главе 5.

4.3 Процессы оксидообразования в приповерхностном слое покрытий на основе бинарных и легированных алюминидов Ni и Fe

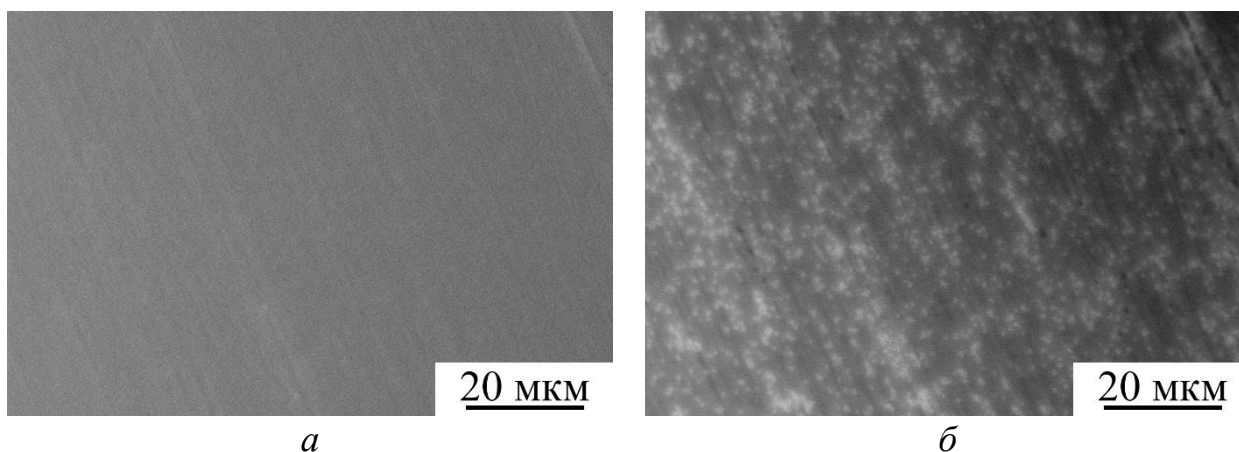
В первой главе было показано, что высокая жаростойкость покрытий на основе алюминидов Ni и Fe обусловлена образованием на их поверхности сплошной защитной пленки на основе Al_2O_3 , прочно связанной с основным покрытием. Легирующие элементы, присутствующие в покрытии, могут стабилизировать α -модификацию Al_2O_3 на ранних стадиях окисления, формировать собственные оксиды

или шпинели, а также препятствовать образованию чистых оксидов Ni и Fe, снижающих жаростойкие свойства материала.

Поскольку состав покрытий, формирующихся как в результате твердофазных реакций, так и в присутствии жидкой фазы, оказался практически идентичен, то в настоящем разделе исследования осуществляли на образцах с покрытиями систем Ni-Al, Ni-Cr-Al, Ni-Fe-Cr-Al, Fe-Al, Fe-15Cr-Al, Fe-23Cr-Al, Fe-18Cr-10Ni-Al, Fe-20Cr-32Ni-Al, поученными при погружении сплавов (соответственно НП2, Х20Н80, Х15Н60, 20880, Х15Ю5, Х23Ю5, 08Х18Н10, ХН32Т) в расплав алюминия. После стабилизирующей ТО указанные покрытия в исследуемом температурно-временном интервале нагревов обладали близким соотношением основных составляющих компонентов, т.е. Ni (или Fe) и Al. Образцы исследовались после длительных нагревов в лабораторной печи в атмосфере воздуха. Изучение начальных этапов процесса окисления покрытий проводилось также в режиме «*in situ*» - непосредственно в колонне электронного микроскопа.

Анализ результатов *in situ* исследований процесса формирования структуры и морфологии пленки, выполненных непосредственно в колонне электронного микроскопа при температуре 1100 °С, показал следующее.

В покрытиях на основе алюминидов Ni независимо от системы легирования процесс окисления начинается с образования на поверхности покрытий отдельных округлых визуально светлых включений - предположительно «центров кристаллизации» оксидной пленки. Увеличение времени выдержки приводит к росту размеров включений, образовавшихся на более ранних этапах, в то время как их количество при этом не меняется (рис. 4.51).



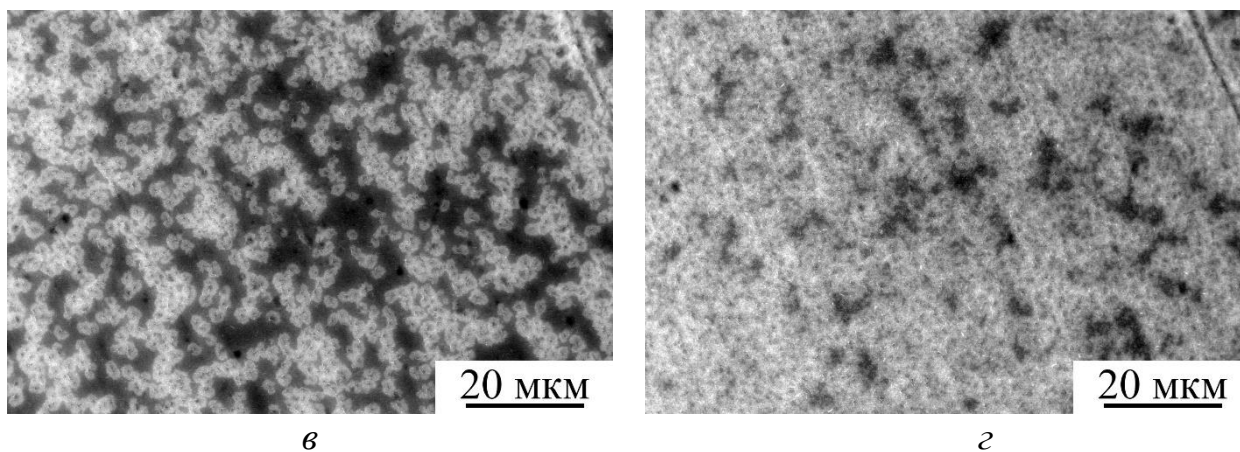


Рис. 4.51. СЭМ-изображения исходной поверхности покрытия системы Ni-Al (а) и этой же поверхности после нагрева при 1100 °С в течение 30 (б), 60 (в) и 120 мин (г) (*in situ*)

Более детальное изучение структуры поверхности оксидного слоя показало, что, как светлые участки, возвышающиеся над поверхностью, так и пространство между ними, морфологически представлены кристаллами пластинчатого вида. Длина пластин составляет порядка 500 нм, а толщина -60 нм (рис. 4.52). В случае покрытий системы Ni-Cr-Al указанные значения составляют ~400 нм и 50 нм, соответственно.

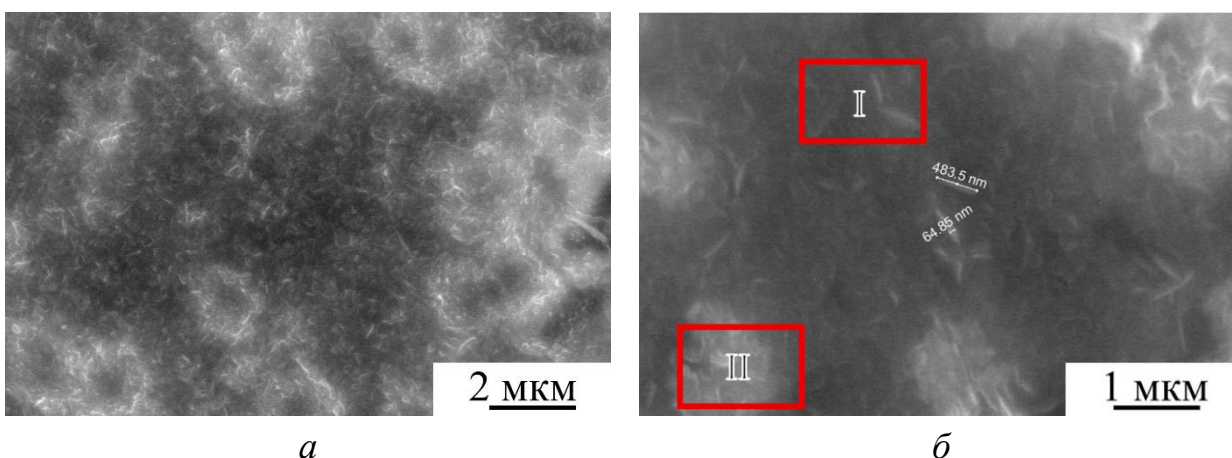


Рис. 4.52. СЭМ-изображения поверхности покрытия системы Ni-Al после нагрева при 1100 °С в течение 10 (а) и 60 (б) мин с различным увеличением (*in-situ*)

Сравнительные *in situ* исследования процессов окисления при более низкой температуре (900 °С) показали, что скорость процесса значительно снижается (рис. 4.53, 4.54). Так, если для формирования на поверхности покрытия системы Ni-Al ~ 10 % (по площади) «центров кристаллизации» при 1100 °С требуется десятиминутный нагрев, то при 900 °С такое же их количество наблюдалось только после часовой выдержки (рис. 4.53).

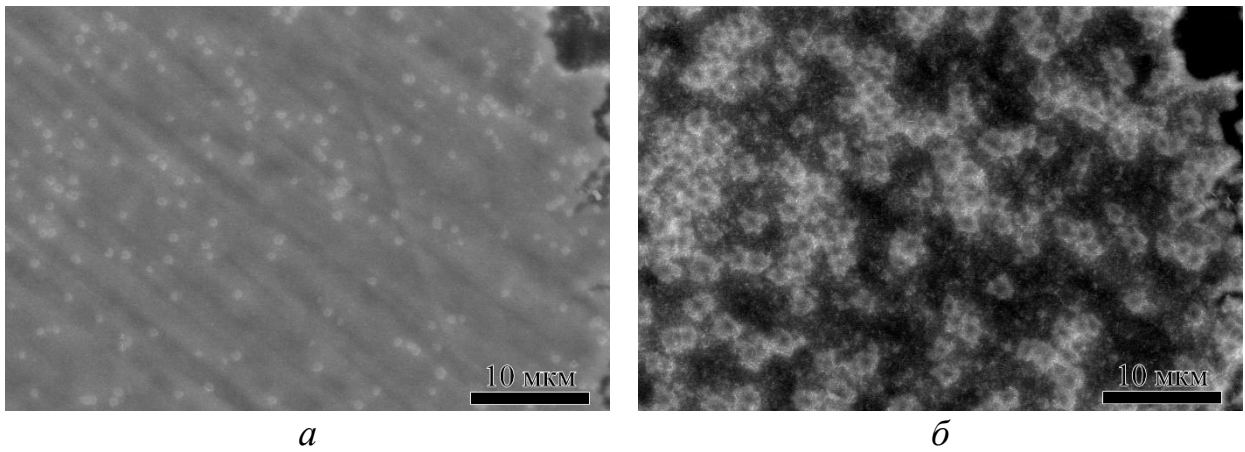


Рис. 4.53. СЭМ-изображения поверхности покрытия системы Ni-Al после нагрева при 900 °С в течение 60 (а) и 260 (б) мин (*in-situ*)

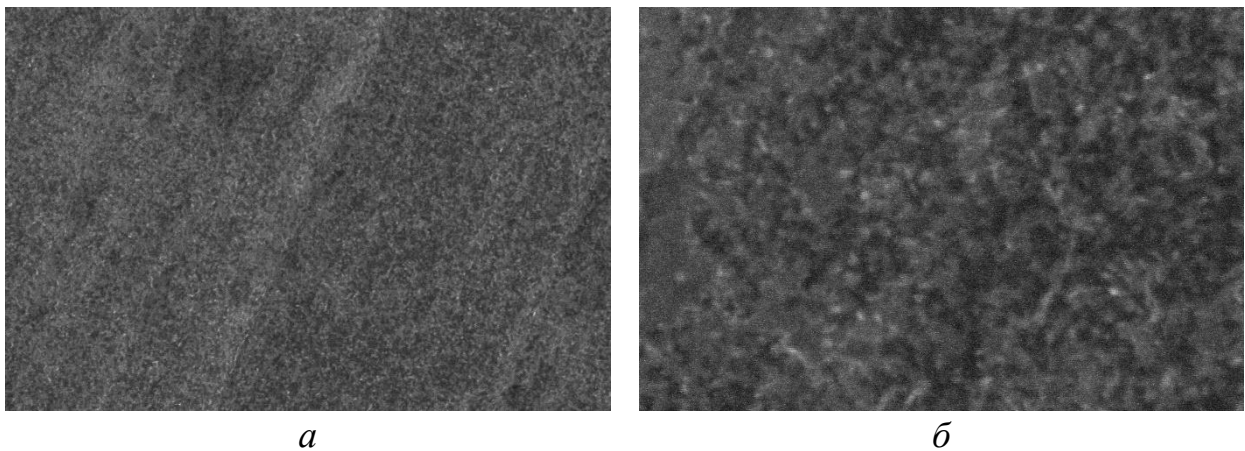


Рис. 4.54. СЭМ-изображения поверхности покрытия системы Ni-Cr-Al после нагрева при 900 °С в течение 60 мин $\times 30000$ (а) и $\times 120000$ (б) (*in situ*)

Стоит отметить, что оксидная пленка, являясь диэлектриком, заряжается под электронным пучком, что, в свою очередь, ведёт к появлению артефакта контраста на изображениях. Причем накопление статического электричества, выражающееся в появлении светлых заряженных островков, затрудняющих выход вторичных электронов, происходит в наибольшей степени на выступающих частях рельефа поверхности, что особенно хорошо заметно на фотографии, представленной на рис. 4.52, а. Т.е., по сути, выступающие участки рельефа поверхности пленки и участки впадин имеют один и тот же элементный состав и содержат, согласно данными энергодисперсионного анализа, в среднем ~ 40 ат. % Al и ~ 60 ат. % O, что соответствует фазе Al_2O_3 (табл. 4.1).

С ростом температуры и времени выдержки длина и толщина пластин кристаллов растет. Так, например, в покрытии системы Ni-Al после нагрева по режиму 900 °С, 500 ч указанные параметры составляют, соответственно, 1600 и 90

нм, а по режиму 1100 °С, 500 ч - 1900 и 100 нм. При этом химический состав пластин кристаллов остается неизменным (рис. 4.55, табл. 4.1).

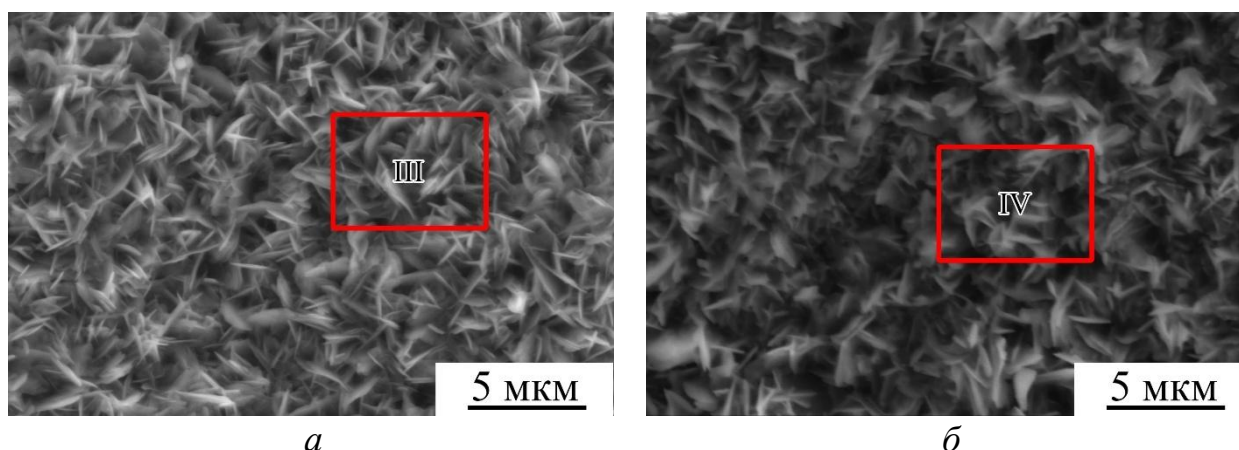


Рис. 4.55. СЭМ-изображения поверхности покрытия системы Ni-Al после нагрева в лабораторной печи при 900 (а) и 1100 °С (б) в течение 500 ч. Римскими цифрами указаны области ЭДС анализа

Таблица 4.1. Результаты энергодисперсионного анализа химического состава оксидного слоя на поверхности покрытия системы Ni-Al

Режим нагрева	Анализируемый участок (см. рис. 4.52, 4.55)	Содержание элемента, ат.%		Предполагаемая фаза
		Al	O	
1100 °С, 1 ч	I	40,75	59,25	Al ₂ O ₃
	II	40,13	59,87	Al ₂ O ₃
900 °С, 500 ч	III	37,42	62,58	Al ₂ O ₃
1100 °С, 500 ч	IV	38,69	61,31	Al ₂ O ₃

Структура и морфология оксидных пленок, формирующихся на поверхности покрытий систем Ni-Cr-Al и Ni-Fe-Cr-Al, идентична наблюдаемой в покрытиях бинарного состава (рис. 4.56, табл. 4.2). Имеются изменения в кинетике процесса: в легированных покрытиях формирование выраженной пластинчатой структуры пленки происходит на более ранних этапах окисления.

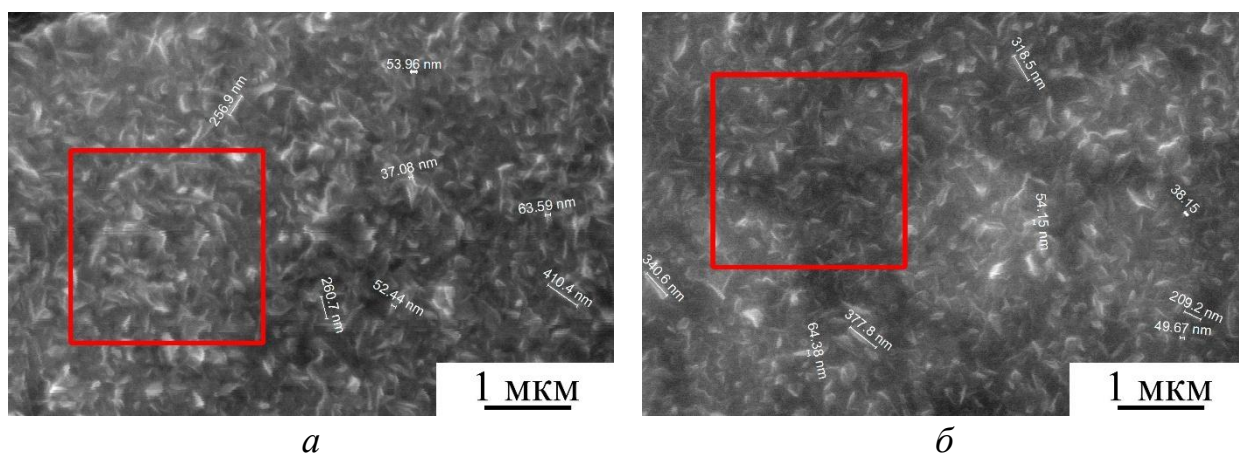


Рис. 4.56. СЭМ-изображения поверхности покрытий системы Ni-Cr-Al (а) и Ni-Fe-Cr-Al (б) после нагрева при 1100 °С в течение 1ч (*in-situ*). Квадратами обозначены области ЭДС анализа

Согласно результатам ЭДС анализа легированных покрытий (табл. 4.2), химический состав исследуемых участков соответствует фазе Al_2O_3 . Причем, в отличие от покрытий системы Ni-Fe-Cr-Al, в поверхностном слое покрытий системы Ni-Cr-Al наблюдается некоторое содержание Cr (~4 ат. % Cr).

Таблица 4.2. Результаты энергодисперсионного анализа химического состава оксидного слоя на поверхности легированных покрытий

Режим нагрева	Система легирования (см. рис. 4.56)	Содержание элемента, ат.%			Предполагаемая фаза
		Al	O	Cr	
1100 °C, 1 ч	Ni-Cr-Al	37,67	58,62	3,68	Al_2O_3 (Cr)
	Ni-Fe-Cr-Al	41,92	58,08	-	Al_2O_3

Анализ результатов рентгеноструктурных исследований (рис. 4.57) экспериментальных образцов бинарных Ni-Al покрытий после нагрева до 1100 °C в воздушной атмосфере лабораторной печи показал, что рефлексы от стабильной модификации оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), а также от промежуточных метастабильных модификаций (δ - и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) на поверхности алюминида никеля начинают появляться на дифрактограммах образцов уже после часовой выдержки. При этом происходит трансформация фазы Ni_2Al_3 в NiAl.

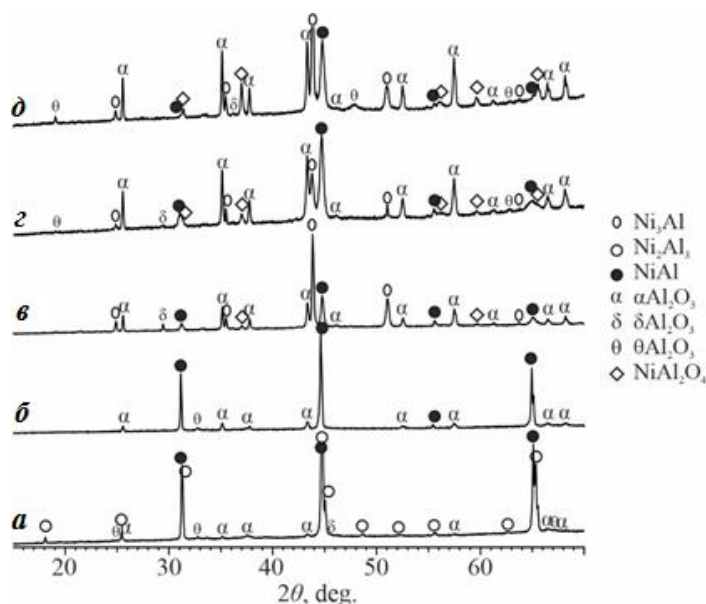


Рис. 4.57. Дифрактограммы с поверхности покрытия системы Ni-Al после нагрева до 1100 °C в течение 1 ч (а), 5 ч (б), 25 ч (в), 100 ч (г) и 500 ч (д), снятые в геометрии Брегга-Брентано

С ростом времени выдержки до 5 ч переход $\text{Ni}_2\text{Al}_3 \rightarrow \text{NiAl}$ завершается и начинается трансформация фазы NiAl в Ni_3Al . К 25 ч на поверхности алюминида

регистрируются рефлексы от $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и шпинели NiAl_2O_4 и, по-прежнему, рефлексы от метастабильных модификаций Al_2O_3 . При этом интенсивность рефлексов от стабильной модификации увеличивается, а от промежуточных метастабильных модификаций уменьшается.

При понижении температуры испытаний до 900°C визуально различимые при данных условиях съемки (соотношение «сигнал-фон») рефлексы от оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) на поверхности алюминида начинают появляться на дифрактограммах образцов после 25-часовой выдержки, а на дифрактограмме, снятой после часовой выдержки, наблюдается только набор рефлексов, соответствующий Ni_2Al_3 (рис. 4.58). Увеличение времени выдержки при данной температуре приводит, с одной стороны, к началу фазового перехода $\text{Ni}_2\text{Al}_3 \rightarrow \text{NiAl}$ в структуре самого покрытия, а с другой - выражается в изменении фазового состава оксидной пленки: к рефлексам от стабильного оксида $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на дифрактограммах добавляются рефлексы от промежуточных метастабильных модификаций δ - и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полученная дифракционная картина практически не изменяется вплоть до 500-часовой выдержки: после 25-ти часовой выдержки происходит завершение фазового перехода $\text{Ni}_2\text{Al}_3 \rightarrow \text{NiAl}$, а количество и интенсивность рефлексов от различных модификаций Al_2O_3 с ростом времени выдержки увеличивается.

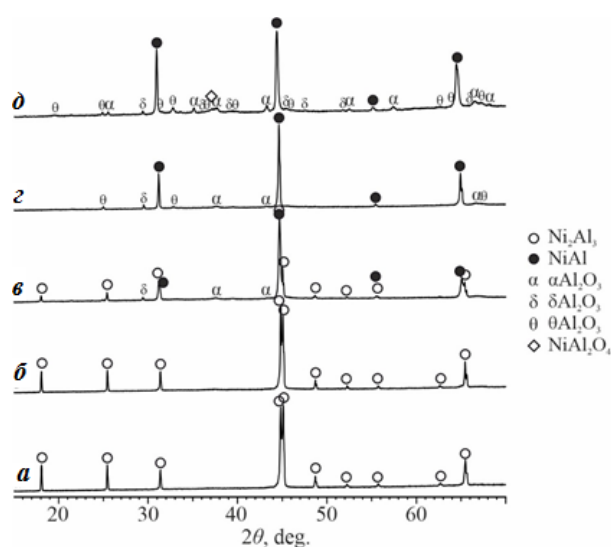


Рис. 4.58. Дифрактограммы с поверхности покрытия системы Ni-Al после нагрева до 900°C в течение 1 ч (а), 5 ч (б), 25 ч (в), 100 ч (г) и 500 ч (д), снятые в геометрии Брегга-Брентано

Интерпретация результатов исследования фазового состава оксидной пленки, формирующейся на начальных этапах процесса окисления, полученных в геометрии Брегга-Брентано ввиду особенностей схемы съемки, специфики строения и малой толщины пленки может быть неоднозначной. Поэтому дополнительно проводили дифракционные исследования в геометрии скольжения, которая позволяет регулировать глубину проникновения первичного рентгеновского пучка, а, соответственно, и толщину анализируемого оксидного слоя.

На первом этапе исследования в геометрии скольжения проводили на образцах бинарных Ni-Al после их нагрева до температуры 1100 °С в течение от 0,1 до 25 ч (рис. 4.59). Анализ полученных дифрактограмм свидетельствует о наличии значительного количества рефлексов от метастабильных модификаций Al₂O₃ на самых ранних этапах окисления, которые с ростом времени выдержки довольно быстро нивелируются. Кроме того, видно, что, первые рефлексы от шпинели NiAl₂O₄ появляются уже после получасовой выдержки.

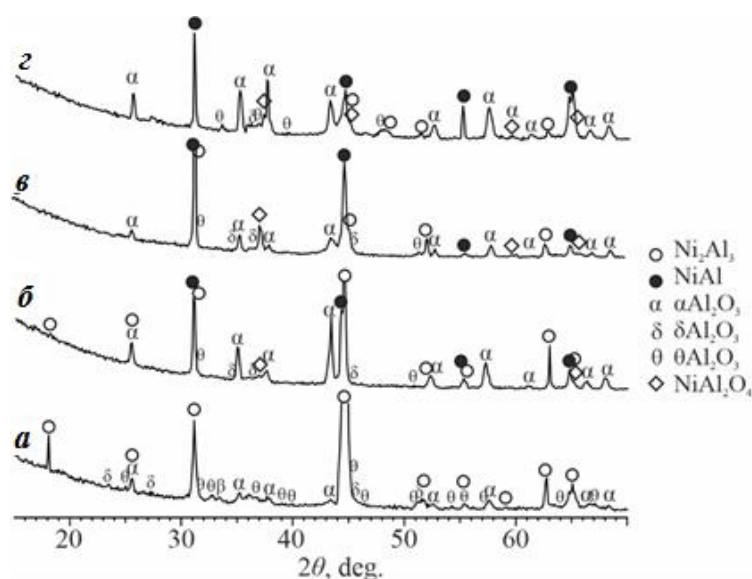


Рис. 4.59. Дифрактограммы с поверхности покрытия системы Ni-Al после нагрева до 1100 °С в течение 0,1 ч (а), 0,5 ч (б), 1 ч (в) и 25 ч (г), снятые в геометрии скольжения (угол падения 2°)

Переход к геометрии скольжения для образцов после нагрева до 900 °С, подтверждает отсутствие рефлексов от оксидных фаз (как стабильной, так и метастабильных) на начальных этапах окисления бинарного покрытия. Их первые рефлексы появляются только после 1 ч (рис. 4.60).

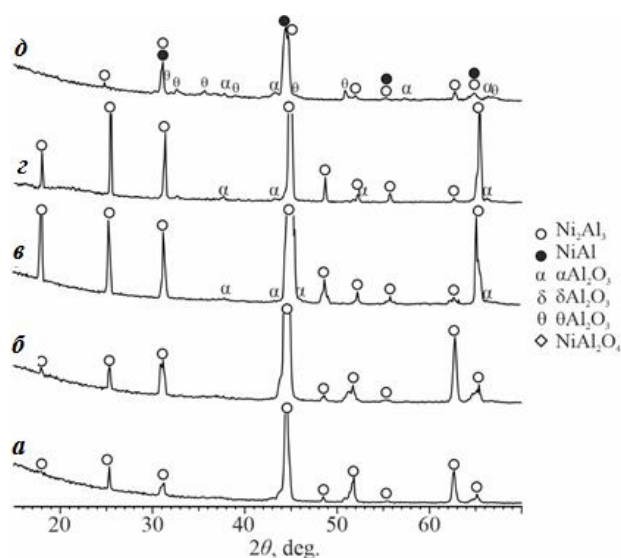


Рис. 4.60. Дифрактограммы с поверхности покрытия системы Ni-Al после нагрева до 900 °С в течение 0,1 ч (а), 0,5 ч (б), 1 ч (в), 5 ч (г), 25 ч (д), снятые в геометрии скольжения (угол падения 2°)

Следует отметить, что наличие в структуре пленки на бинарных покрытиях значительного количества метастабильных θ , δ -модификаций Al_2O_3 может отрицательно сказываться на жаростойких свойствах покрытий. Это обусловлено несколькими факторами. Во-первых, метастабильные модификации имеют параболические константы роста примерно на два порядка больше, чем $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Следовательно, на их формирование будет расходоваться большее количество алюминия из покрытия, что очевидно приведет к уменьшению срока его службы. Во-вторых, θ , δ -модификации Al_2O_3 имеют менее плотную моноклинную кристаллическую структуру по сравнению с плотноупакованной структурой, что ввиду объемных изменений может стать причиной образования трещин и отколов.

Учитывая специфику результатов, полученных на бинарных Ni-Al покрытиях, рентгеноструктурные исследования легированных покрытий проводили при температуре наиболее интенсивного окисления (1100 °С) в скользящей геометрии.

Исследования образцов с легированными покрытиями после их нагрева до 1100 °С в воздушной атмосфере лабораторной печи показали наличие отдельных рефлексов как стабильной модификации оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и метастабильной $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, на дифрактограммах имеются рефлексы, соответствующие соединению Cr_3Si , которое, как ранее было установлено,

присутствует в структуре покрытия в виде мелких включений по границам зерен NiAl (рис. 4.61, 4.62).

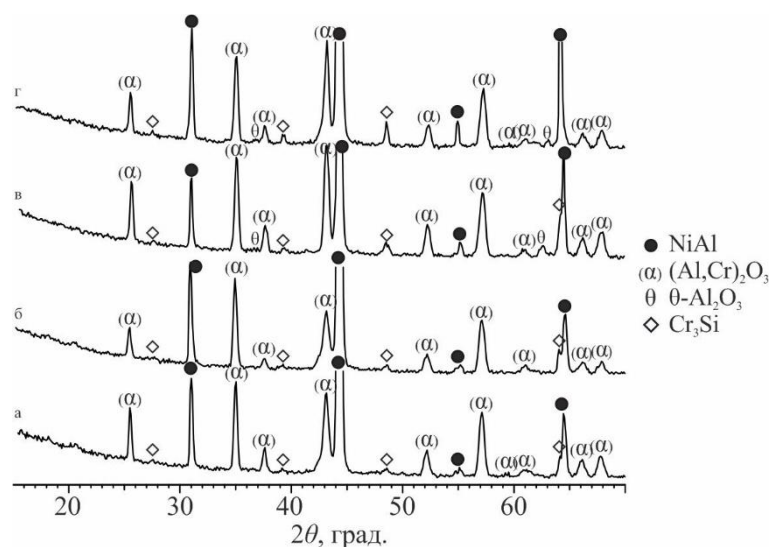


Рис. 4.61. Дифрактограммы, снятые в геометрии скольжения с поверхности покрытия системы Ni-Cr-Al после нагрева при 1100 °С в течение 30 мин (а), 1 ч (б), 5 ч (в), 20 ч (г)

С ростом времени выдержки происходит увеличение количества регистрируемых рефлексов α -Al₂O₃, при этом интенсивность сигнала ранее обнаруженных рефлексов этой фазы растет. Причем наиболее выражено в системе Ni-Cr-Al. Почти на всех дифрактограммах наблюдаются слабые отражения метастабильной θ -модификации Al₂O₃. Рефлексов от других метастабильных Al₂O₃ модификаций, например, δ -Al₂O₃ как в случае бинарной системы, в исследованном временном диапазоне не обнаружено. Также не обнаруживаются и оксиды легирующих элементов Cr и Fe, а также оксиды по типу шпинелей.

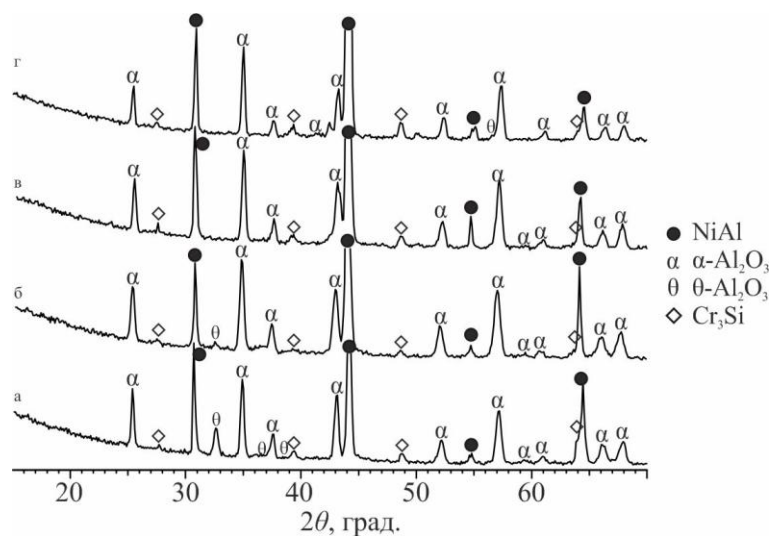


Рис.4.62. Дифрактограммы, снятые в геометрии скольжения с поверхности покрытия системы Ni-Fe-Cr-Al после нагрева при 1100 °С в течение 30 мин (а), 1 ч (б), 5 ч (в), 20 ч (г)

Более детальный анализ положения центров тяжести рефлексов α - Al_2O_3 на экспериментальных дифрактограммах покрытий различных систем легирования в сравнении с табличными значениями (рис. 4.63) свидетельствует о том, что для покрытий системы Ni-Cr-Al характерно их смещение в область меньших углов 2θ , что может быть связано с образованием твердого раствора Cr в α - Al_2O_3 и согласуется с результатами ЭДС анализа этого образца (см. табл. 4.2). Полученная фаза наиболее полно отвечает соединению $\text{Al}_{1,2}\text{Cr}_{0,8}\text{O}_3$ (карточка PDF-2 00-051-1394), в котором ионы Cr^{3+} равномерно заместили часть позиций Al^{3+} в решетке Al_2O_3 . На соответствующих дифрактограммах ее обозначили как (α) - $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$.

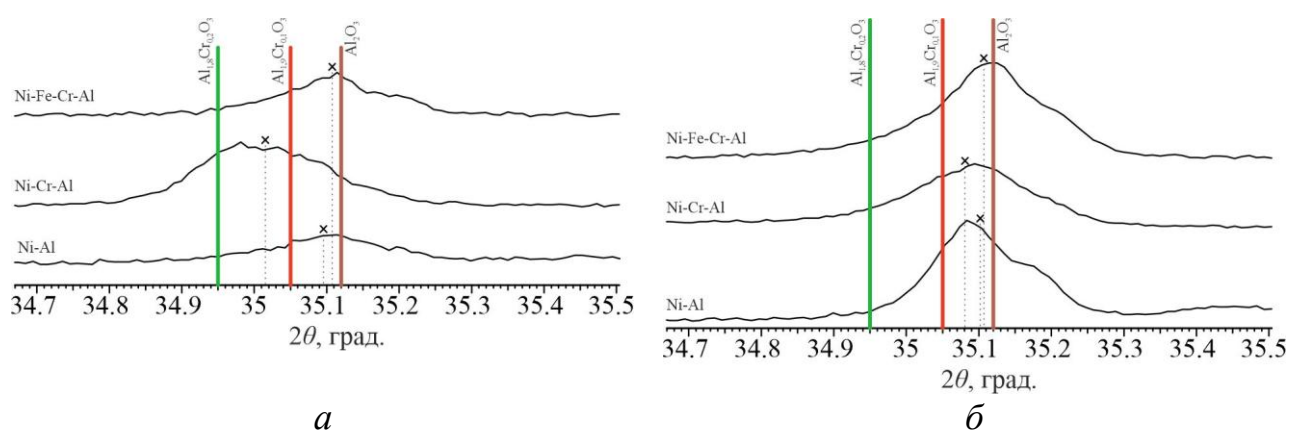
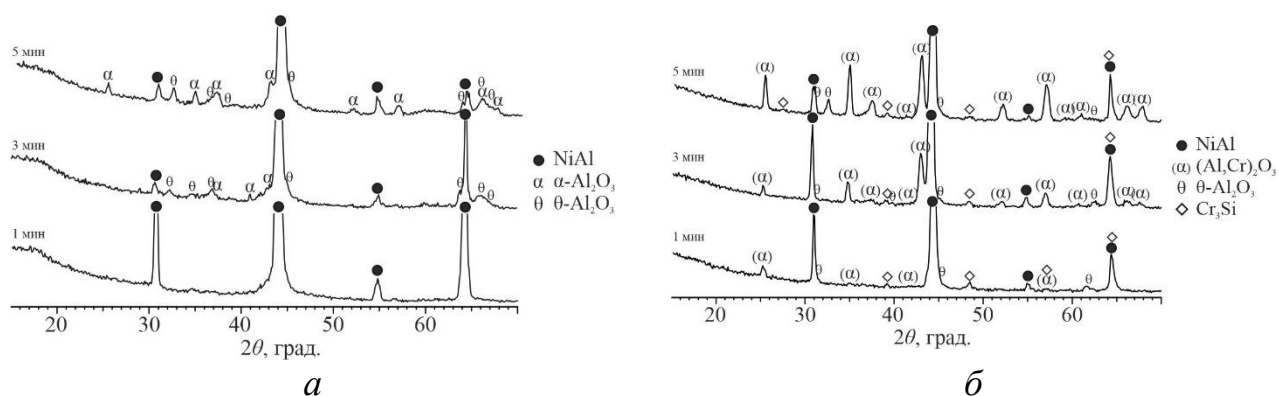


Рис. 4.63. Экспериментальные профили рефлекса 104 фазы Al_2O_3 , полученные с поверхности покрытий различного состава после окисления при 1100°C в течение 25 (а) и 500 ч (б). Для наглядности вертикальными линиями показаны табличные значения для соответствующих фаз

Важно отметить, что в системе с двойным легированием Cr и Fe этот эффект не наблюдается, а с ростом времени выдержки до 500 ч нивелируется и в Ni-Cr-Al покрытиях.

Для оценки кинетики окисления покрытий различного состава на начальных этапах проводили рентгеноструктурные исследования образцов после нагрева при 1100°C в течение 1, 3 и 5 мин (рис. 4.64).



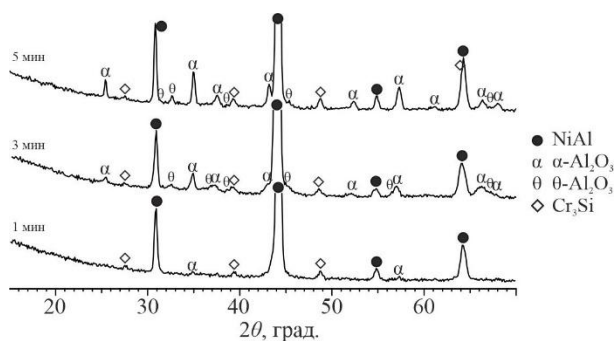


Рис. 4.64. Дифрактограммы, снятые в геометрии скольжения с поверхности покрытий систем Ni -Al (а), Ni-Cr-Al (б) и Ni-Fe-Cr-Al (в) после нагрева при 1100 °С в течение 1, 3 и 5 мин

в

Анализ полученных данных позволяет заключить, что наиболее интенсивно окисляются покрытия системы Ni-Cr-Al. Так, появление первых различимых при имеющемся соотношении «сигнал-фон» рефлексов α -Al₂O₃ в тройной системе происходит уже после минутной выдержки, тогда как в системе Ni-Fe-Cr-Al только после выдержки течение трех минут. На поверхности бинарных покрытий набор основных рефлексов α -Al₂O₃ наблюдается только после пятиминутной выдержки.

Таким образом окисление легированных покрытий по сравнению с бинарными характеризуется большей интенсивностью, минимальным содержанием метастабильных модификаций оксида Al, а также отсутствием комплексных оксидов по типу шпинели. Наблюдаемые изменения в характере окисления связаны, по всей видимости, с эффектом третьего компонента, в роли которого выступает Cr.

Исходя из предположения, что доля энергии рентгеновских лучей, поглощенной при их прохождении через достаточно тонкий слой вещества, пропорциональна толщине этого слоя, были определены критические углы скольжения, при которых на дифрактограммах исследуемых образцов исчезали рефлексы от алюминидных покрытий различного состава при наличии рефлексов от Al₂O₃. Обработка полученных данных по критическим углам скольжения в приложении AbsorbDX (Bruker AXS) позволила оценить толщину оксидной пленки, которая составила ~1-3 мкм.

Для количественной оценки влияния температурно-временных режимов нагрева на толщину оксидной пленки готовили поперечные объекты для исследования. Для этого с помощью газоинжекционной системы электронного микроскопа на поверхность оксидной пленки наносили слой платины,

необходимый для защиты ее поверхности от воздействия ионного пучка. Далее проводили травление сфокусированным пучком ионов сверху и снизу платинового слоя, получая, таким образом, поперечные срезы на соответствующих образцах (рис. 4.65-4.67).

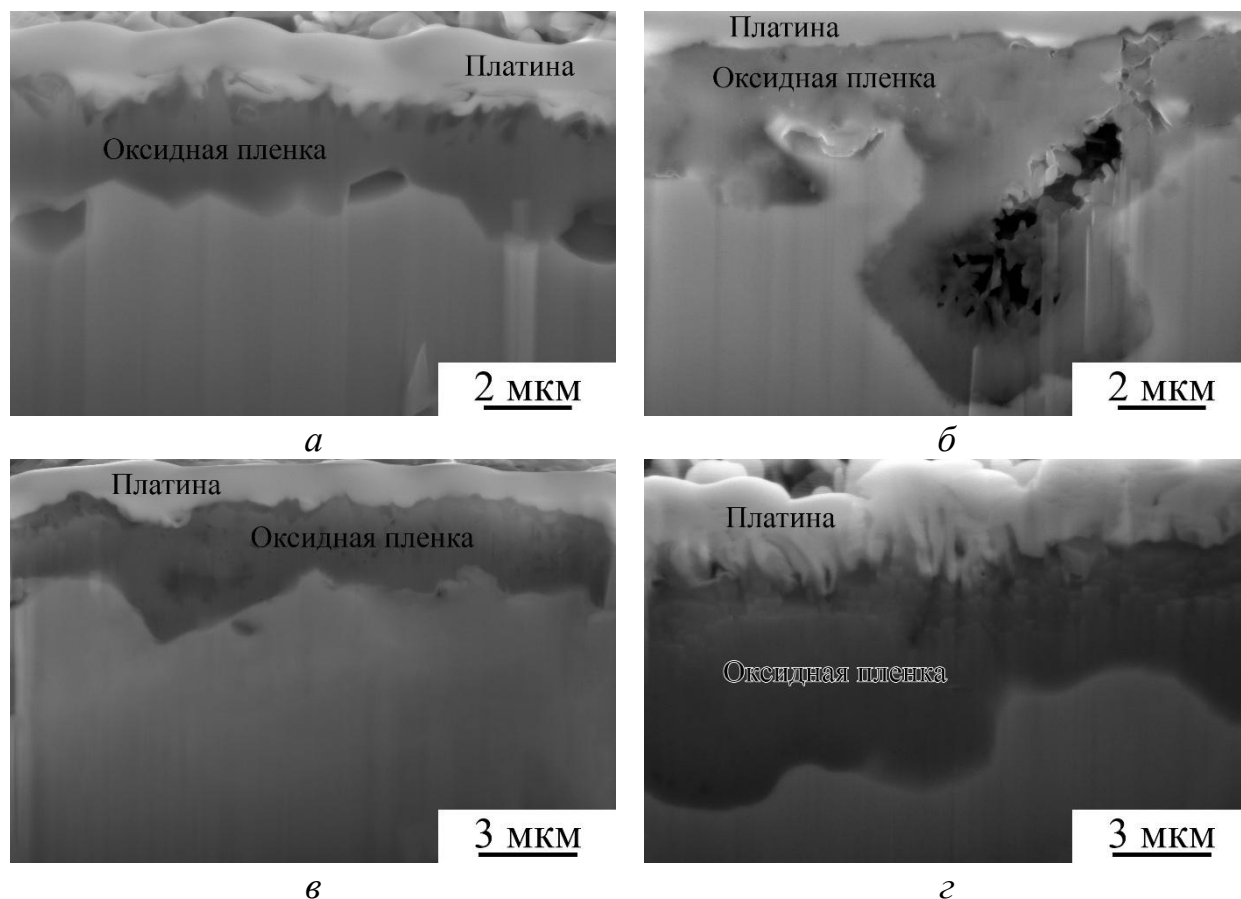


Рис. 4.65. СЭМ-изображения поперечных срезов поверхности покрытия системы Ni -Al после нагрева в лабораторной печи при 900 (а, б) и 1100 °С (в, г) в течение 75 (а, в) и 500 ч (б, г)

Анализ полученных изображений свидетельствует о том, что толщина сплошной пленки на поверхности бинарных покрытий составляет в среднем ~2..6 мкм, в большей степени определяется температурой нагрева и практически не зависит от времени выдержки.

Из рис. 4.65, б видно, что в область поперечного среза оксидной пленки на бинарном покрытии случайно попала полость, наиболее вероятно изначально присутствовавшая на поверхности покрытия, и также подвергшаяся процессу окисления. Более детальное изучение структуры полости (рис. 4.66) указывает на квазислоистое строение оксидной пленки: имеются внутренний сплошной слой,

примыкающий к алюминидному покрытию, и внешний слой, представленный пластинчатыми кристаллами.

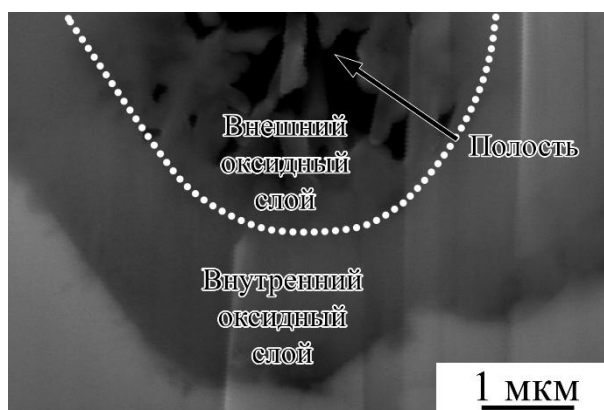


Рис. 4.66. СЭМ-изображение полости на поверхности покрытия системы Ni -Al после нагрева в лабораторной печи при 900 °С в течение 500 ч

В легированных покрытиях толщина пленки практически зависела от температурно-временных режимов нагревов и оказалась несколько меньше ~1..2 мкм (рис. 4.67). Пленка равномерна по толщине, визуальна гомогенна.

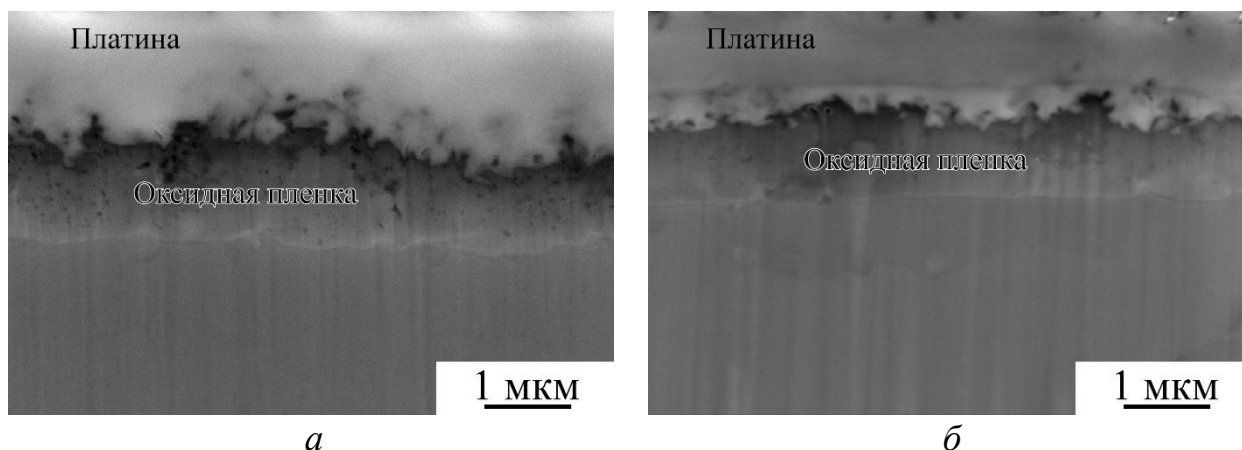


Рис. 4.67. СЭМ-изображения поперечных срезов поверхности покрытия систем Ni-Cr-Al (а) и Ni-Fe-Cr-Al (б) после нагрева в лабораторной печи при 1100 °С в течение 1ч

С целью уточнения структуры оксидной пленки в ее поперечном сечении проводили фрактографический анализ экспериментальных образцов на электронном микроскопе в режиме Z-контраста (CBS детектор). Для более эффективного растрескивания и отслаивания оксидной пленки охлаждение образцов осуществляли на воздухе.

Анализ СЭМ-изображения излома поверхности бинарного покрытия, полученного после нагрева образца в лабораторной печи при 1100 °С в течение 500

ч и ускоренного охлаждения на воздухе, показал следующее. На полученном изломе наблюдаются светлые участки структуры, соответствующие по составу алюминидному покрытию, на поверхности которых находится темный сплошной слой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Далее располагается зона пластинчатых кристаллов $\theta(\delta)$ -модификации Al_2O_3 , растущих нормально к сплошному слою, а на поверхности кристаллов, в свою очередь, имеются округлые включения шпинели NiAl_2O_4 (рис. 4.68, табл. 4.3).

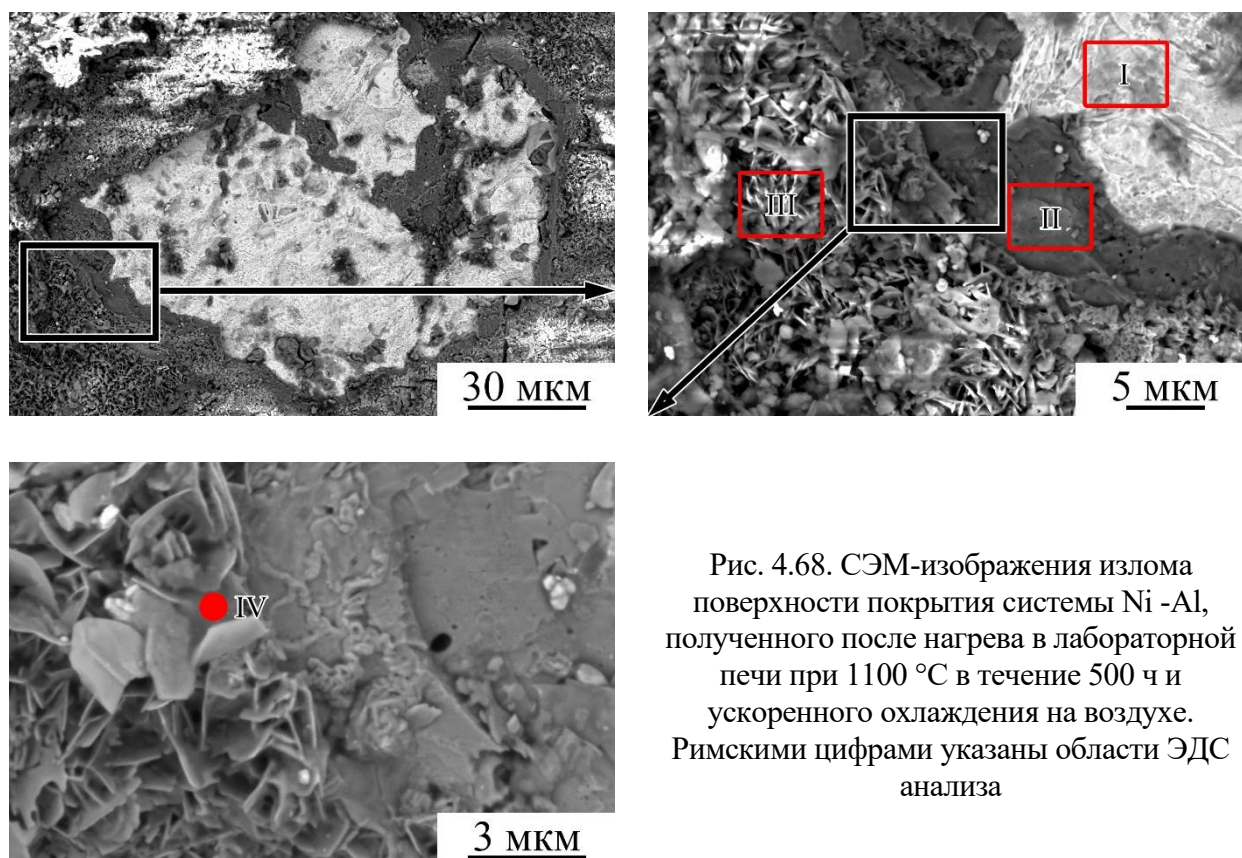


Рис. 4.68. СЭМ-изображения излома поверхности покрытия системы Ni -Al, полученного после нагрева в лабораторной печи при 1100 °С в течение 500 ч и ускоренного охлаждения на воздухе. Римскими цифрами указаны области ЭДС анализа

Таблица 4.3. Результаты энергодисперсионного анализа химического состава участков излома оксидного слоя на бинарном покрытии

Анализируемый участок (см. рис 4.68)	Содержание элемента, ат %			Предполагаемая фаза
	Al	O	Ni	
I	33,98	-	49,57	NiAl
II	40,64	59,36	-	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
III	39,53	60,47	-	$\theta(\delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$
IV	28,2	63,4	8,4	NiAl_2O_4

СЭМ-изображения изломов поверхности легированных покрытий (рис. 4.69, табл. 4.4) свидетельствуют о наличии только светлых участков алюминидных

покрытий на основе фазы NiAl, на поверхности которых расположена сплошная пленка α -Al₂O₃.

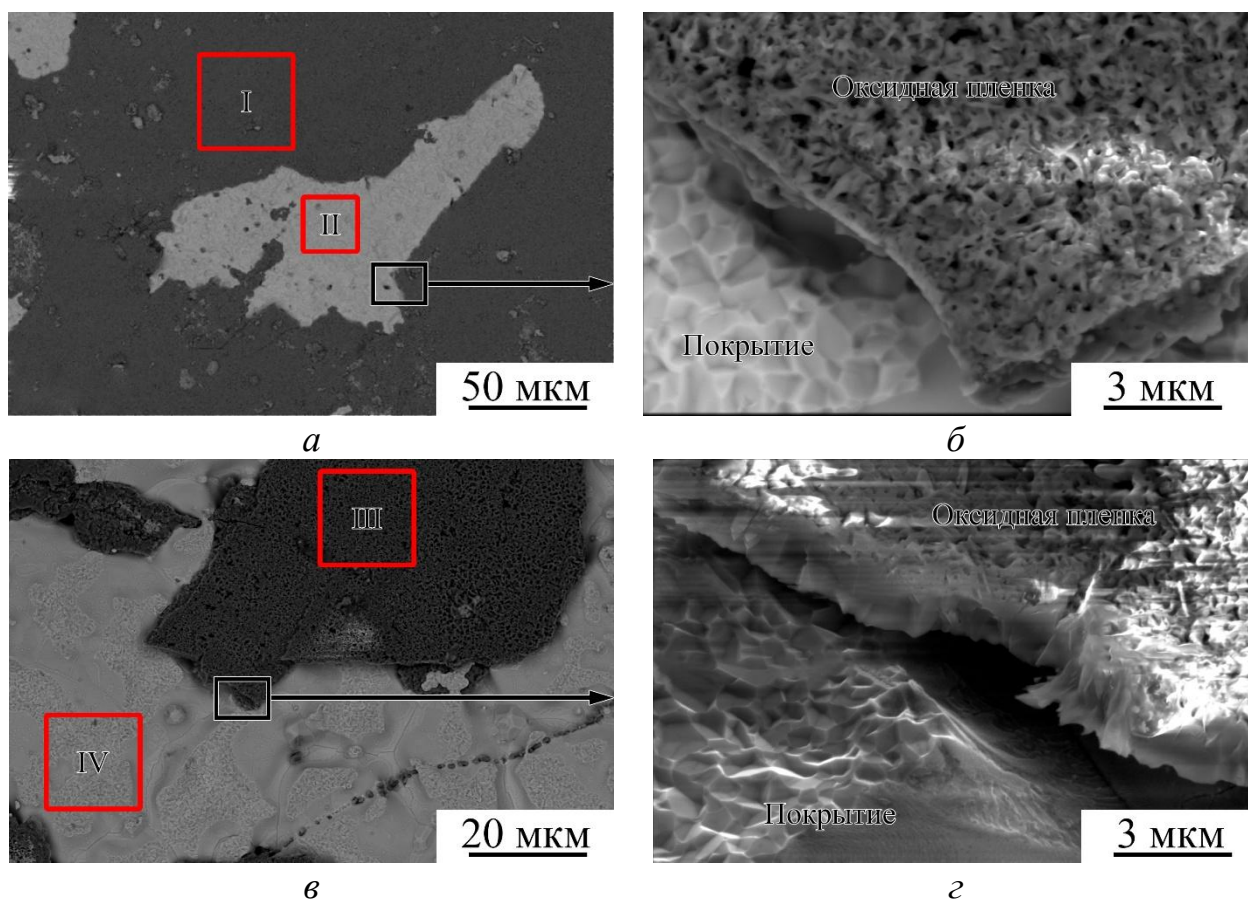


Рис. 4.69. СЭМ-изображения изломов поверхности покрытий систем Ni-Cr-Al (а, б) и Ni-Fe-Cr-Al (в, г), полученных после нагрева в лабораторной печи при 1100 °С в течение 25 ч и ускоренного охлаждения на воздухе. Римскими цифрами указаны области ЭДС анализа

Таблица 4.4. Результаты энергодисперсионного анализа химического состава участков излома оксидного слоя на поверхности легированных покрытий

Анализируемый участок (см. рис 4.69)	Содержание элемента, ат %					Предполагаемая фаза
	Al	O	Ni	Cr	Fe	
I	38,33	58,7	-	2,97	-	(α)-(Al,Cr) ₂ O ₃
II	52,59	-	43,28	4,12	-	NiAl(Cr)
III	42,19	57,81	-	-	-	α -Al ₂ O ₃
IV	42,73	-	41,27	4,46	11,54	NiAl(Cr,Fe)

Аналогичный комплекс исследований проводили для покрытий на основе алюминидов Fe. Процесс их окисления вне зависимости от системы легирования начинается с визуального потемнения всей поверхности покрытия, что свидетельствует о формировании сплошного оксидного слоя (рис. 4.70). Отдельные более темные пятна проявляются из-за неоднородной по толщине оксидной пленки и представляют собой «впадины» на поверхности покрытия.

Более детальное изучение структуры оксидного слоя показало, что вся его поверхность представлена кристаллами пластинчатого вида (рис. 4.71). На начальных стадиях окисления пластины равноосны и не превышают в размерах 200 нм. По мере увеличения времени выдержки происходит рост толщины оксидной пленки и ее разнотолщинности. В результате, по аналогии с темными пятнами, появляются светлые области (рис. 4.70, *з*), являющиеся выступающими частями рельефа поверхности, на которых происходит более активное накопление заряда от электронного пучка. Увеличивается и размер пластинчатых кристаллов по всей поверхности покрытия. Так, в бинарном покрытии через 2 ч при 1100 °С длина пластинок достигает 500 нм, а толщина – 100 нм, а после 50 ч в лабораторной печи указанные параметры достигают 2000 нм и 200 нм, соответственно (рис. 4.72).

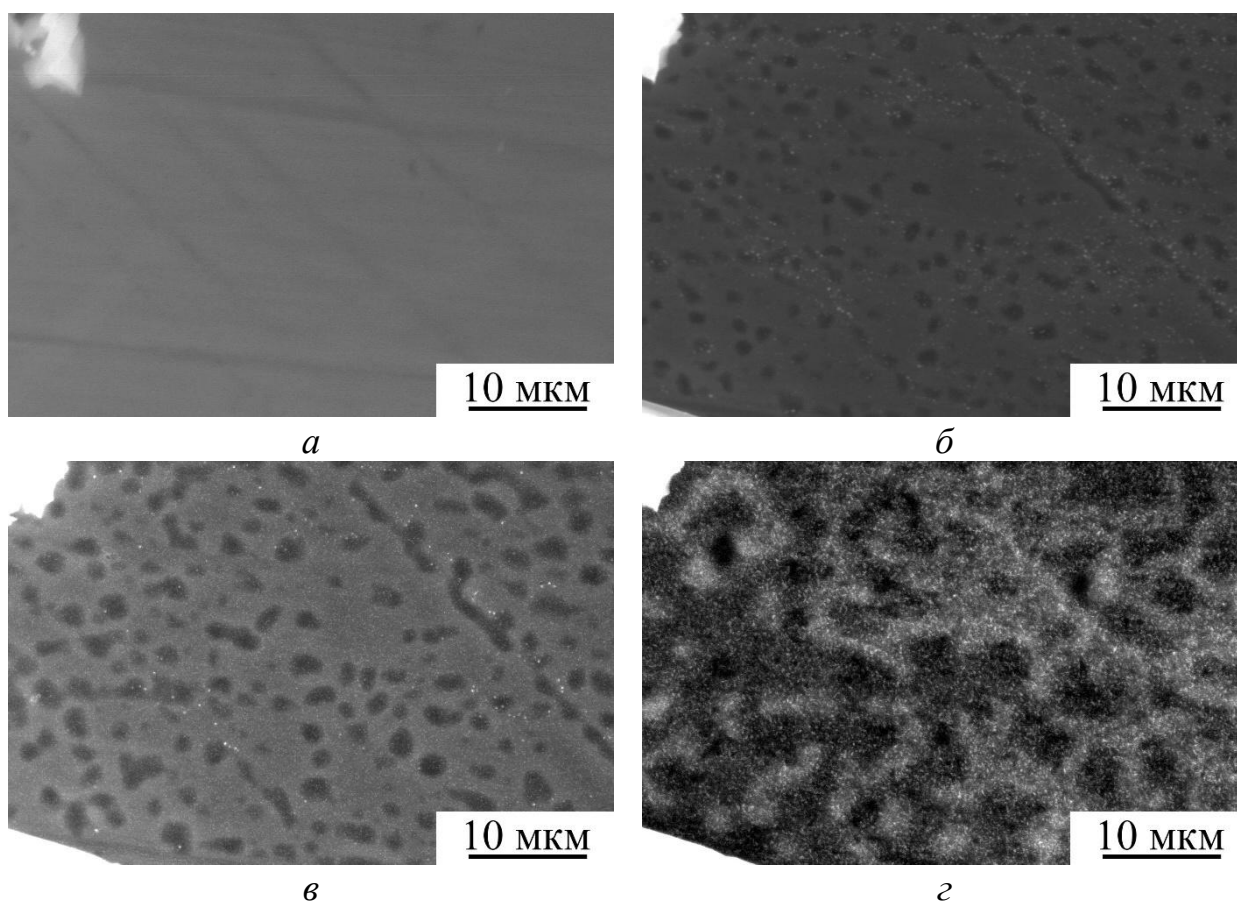


Рис. 4.70. СЭМ-изображения исходной поверхности покрытия системы Fe-Al (*а*) и этой же поверхности после нагрева при 1100 °С в течение 30 мин (*б*), 60 мин (*в*) и 120 мин (*з*) (*in situ*)

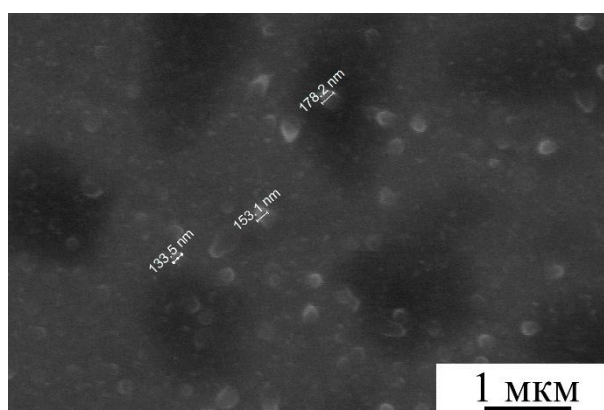


Рис. 4.71. СЭМ-изображение поверхности покрытия системы Fe-Al после нагрева при 1100 °С в течение 30 мин (*in situ*)

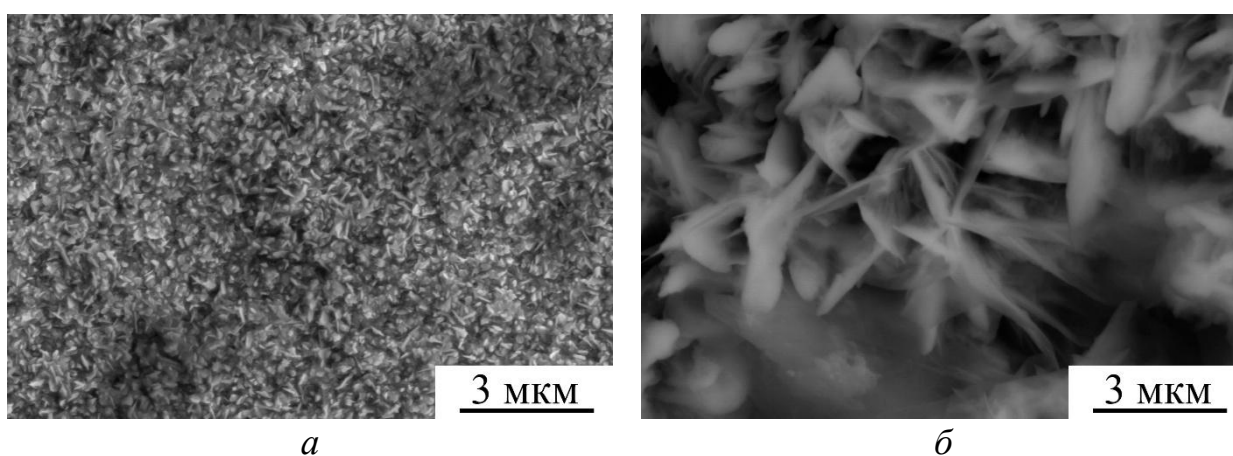


Рис.4.72. СЭМ-изображения поверхности покрытия системы Fe-Al после нагрева в лабораторной печи при 1100 °С в течение 2 (*а*) и 50 ч (*б*)

Для оценки кинетики окисления покрытий различного состава на начальных этапах проводили рентгеноструктурные исследования образцов после нагрева при 1100 °С в течение 1, 3, 5 и 30 мин (рис. 4.73).

На представленных дифрактограммах видно, что бинарное покрытие с 1 мин выдержки начинает окисляться с образованием оксидов железа (Fe_2O_3), а появление первых следов от оксида алюминия наблюдается после 3 мин выдержки, при этом формирование оксидов железа продолжается, что подтверждается ростом интенсивности соответствующих им рефлексов.

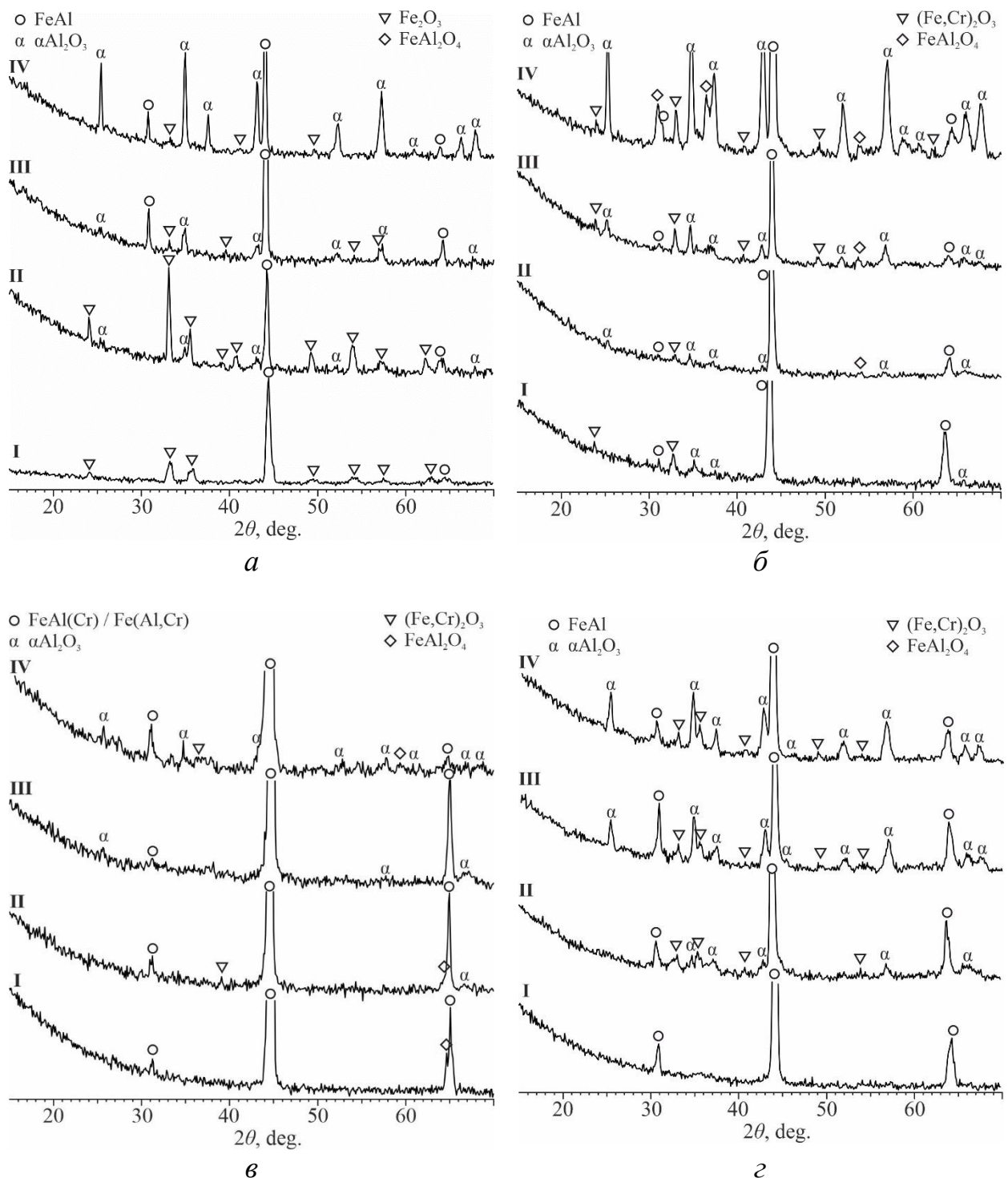


Рис. 4.73. Дифрактограммы, снятые с поверхности покрытий системы Fe-Al (*a*), Fe-15Cr-Al (*б*), Fe-23Cr-Al (*в*) и Fe-Cr-Ni-Al (*г*) после нагрева при 1100 °C в течение 1 мин (I), 3 мин (II), 5 мин (III) и 30 мин (IV)

Окисление покрытий, легированных Cr, с 1 мин сопровождается формированием стабильной модификации оксида алюминия α - Al_2O_3 и тройного оксида $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$, отличающегося большей стабильностью в сравнении с Fe_2O_3 . Увеличение времени выдержки до 5 мин приводит к росту интенсивности рефлексов корунда.

Введение Ni в систему Fe-Cr-Al снижает количество рефлексов от Fe-содержащих оксидов, однако появление первых рефлексов α - Al_2O_3 наблюдается только после 3 мин выдержки.

При окислении покрытия системы Fe-20Cr-32Ni-Al на сплаве ХН32Т преобладает формирование α -модификации оксида алюминия. Кроме этого, после 15 мин наблюдается образование θ -модификации Al_2O_3 (рис. 4.74).

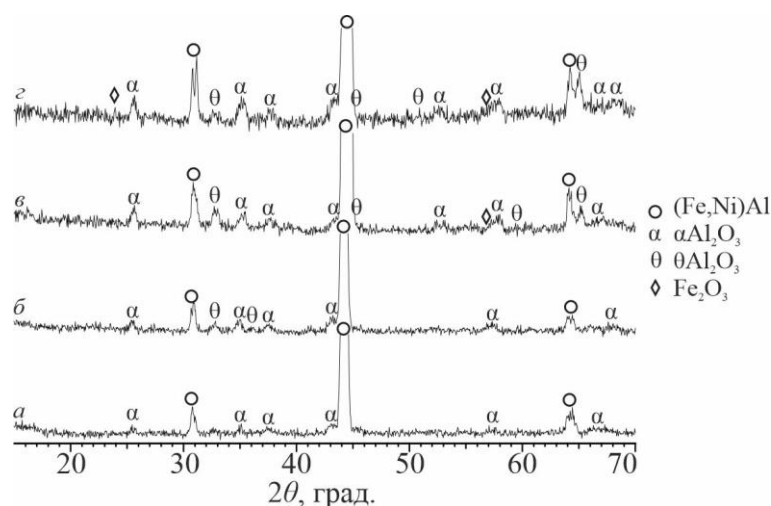


Рис. 4.74. Дифрактограммы, снятые с поверхности покрытия системы Fe-20Cr-32Ni-Al после нагрева при 1100 °С в течение 5 мин (а), 15 мин (б), 30 мин (в) и 60 мин (г)

Исследование структуры поверхности покрытия системы Fe-Al после высокотемпературных испытаний показало, что после малых времен выдержки (до 2 ч) происходит частичное разрушение оксидной пленки с обнажением поверхности покрытия (рис. 4.75). Толщина оксидной пленки при этом не превышает 1,5 мкм. Анализ данных ЭДС показал, что светлые области содержат 44 ат. % Fe, 43 ат. % Al и 13 ат. % Cr, и соответствуют твердому раствору на базе интерметаллида FeAl(Cr), на поверхности которого располагается оксидная пленка Al_2O_3 (58 ат. % O и 42 ат. % Al).

Охлаждение после длительных нагревов не приводит к отслаиванию оксидной пленки с поверхности алюминидного покрытия системы Fe-Cr-Al (рис. 4.76). Однако кроме темных областей, соответствующих оксиду Al_2O_3 , отмечается присутствие большого количества светлых включений оксидов Fe и Cr.

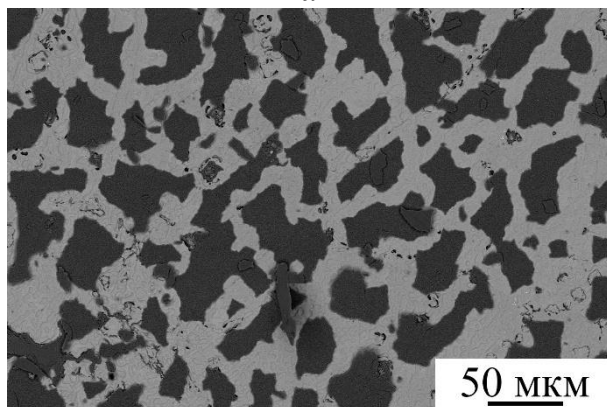
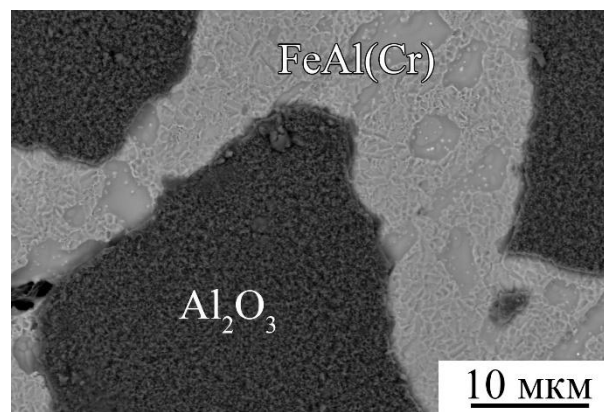
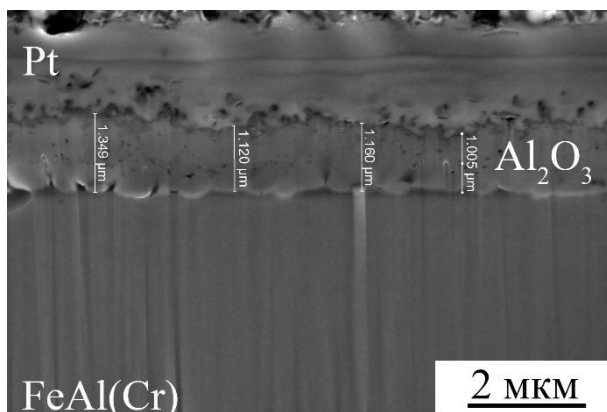


Рис. 4.75. СЭМ-изображения поверхности покрытия системы Fe-Al (*а, б*) и его поперечного среза (*в*) после нагрева в лабораторной печи при 1100 °С в течение 2 ч

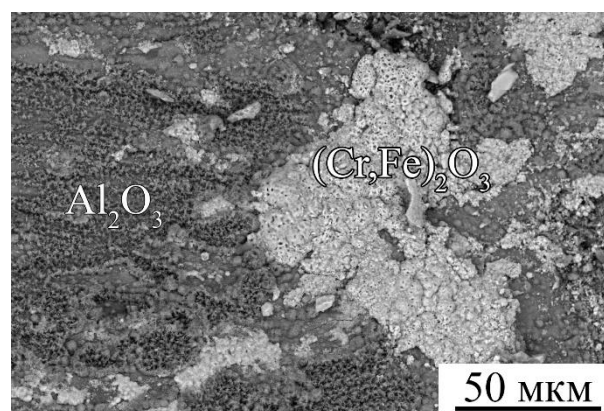
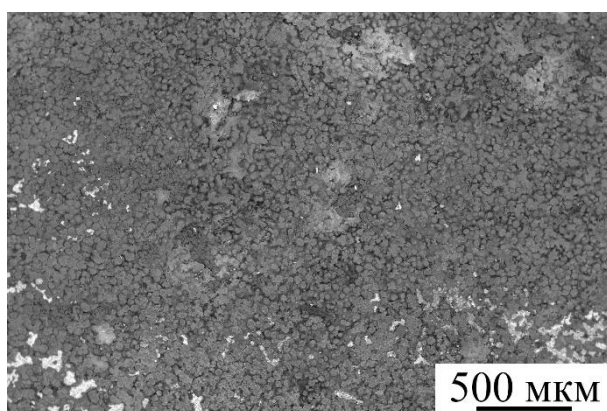


Рис. 4.76. СЭМ-изображения поверхности покрытия системы Fe-Cr-Al после нагрева при 1100 °С в течение 2 ч

Дополнительно проводили исследования влияния концентрации Al в поверхностном слое на фазовый состав оксидных пленок проводили на покрытиях системы Fe-Cr-Al. Нагрев алитированного сплава X15Ю5 (далее 10Al15Cr) по режиму 1100 °С, 20 ч позволил сформировать покрытие, содержащее 40 ат. % Al и 7 ат. % Cr (далее образец 40Al7Cr). После 100 ч выдержки - покрытие, содержащее 25 ат. % Al и 11 ат. % Cr (далее образец 25Al11Cr) и после 500 ч выдержки -

покрытие, содержащее 18 ат. % Al и 13 ат. % Cr (далее образец 18Al13Cr). Перед испытанием на окисление поверхность образцов зачищалась от оксидной пленки, полученной на предыдущем этапе нагрева так, чтобы окислению всегда подвергалась «чистая» поверхность покрытия.

На рис. 4.77-4.80 представлены дифрактограммы, снятые после нагрева при 900 и 1100 °С образцов с различным содержанием Al. На поверхности образца 10Al15Cr (рис. 4.77, а) после 1 ч выдержки при 900°С достоверно идентифицируется твердый раствор Cr и Al в α -Fe. Также наблюдаются рефлекссы, соответствующие α -Al₂O₃ и поликристаллическому твердому раствору (FeCr)₂O₃, имеющему аналогичную гематиту (α -Fe₂O₃) тригональную структуру. Увеличение времени выдержки до 20 ч (рис. 4.77, б) приводит к увеличению количества рефлекссов, соответствующих α -Al₂O₃, исчезновению (FeCr)₂O₃ и появлению герценита FeAl₂O₄.

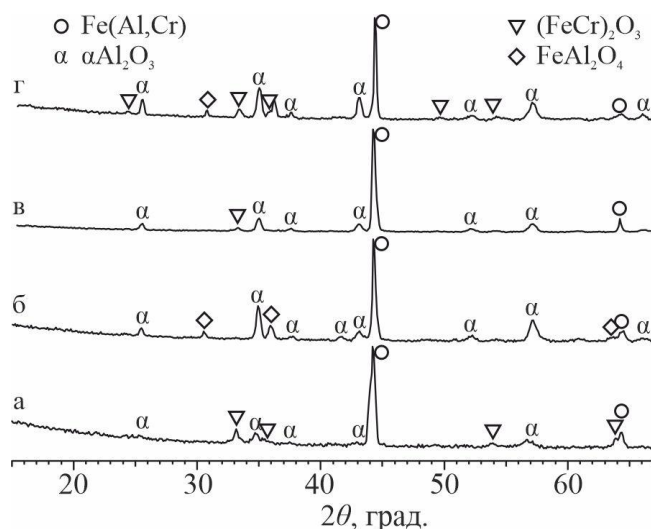


Рис. 4.77. Дифрактограммы, снятые с поверхности образца 10Al15Cr после нагрева при 900 °С в течение 1 ч (а) и 20 ч (б), а также при 1100 °С в течение 5 мин (в) и 20 ч (г)

Увеличение концентрации Al на поверхности до 18 ат. % (18Al13Cr) (рис. 4.78, а, б) приводит к уменьшению количества рефлекссов, соответствующих (FeCr)₂O₃, после нагрева в течение 1 ч, а количество рефлекссов от α -Al₂O₃ увеличивается. После 20 ч, как и на образце 10Al15Cr, исчезают рефлекссы, соответствующие (FeCr)₂O₃, появляются рефлекссы FeAl₂O₄ и растет интенсивность рефлекссов корунда. Также наблюдаются отчетливые рефлекссы, соответствующие метастабильной модификации оксида алюминия – δ -Al₂O₃.

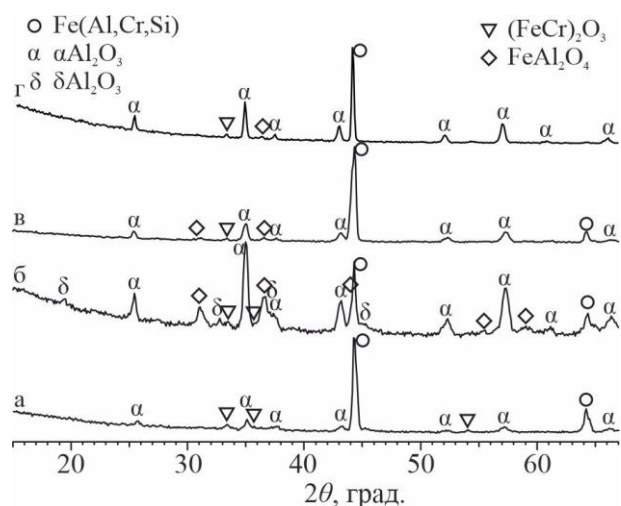


Рис. 4.78. Дифрактограммы, снятые с поверхности образца 18Al13Cr после нагрева при 900 °С в течение 1 ч (а) и 20 ч (б), а также при 1100 °С в течение 5 мин (в) и 20 ч (г)

Для образцов 25Al11Cr и 40Al7Cr (рис. 4.79 и 4.80) характер окисления при 900 °С полностью аналогичен рассмотренному выше. Возрастает интенсивность рефлексов от α-Al₂O₃ и FeAl₂O₄, а также на больших временах сохраняются отдельные рефлекссы (FeCr)₂O₃.

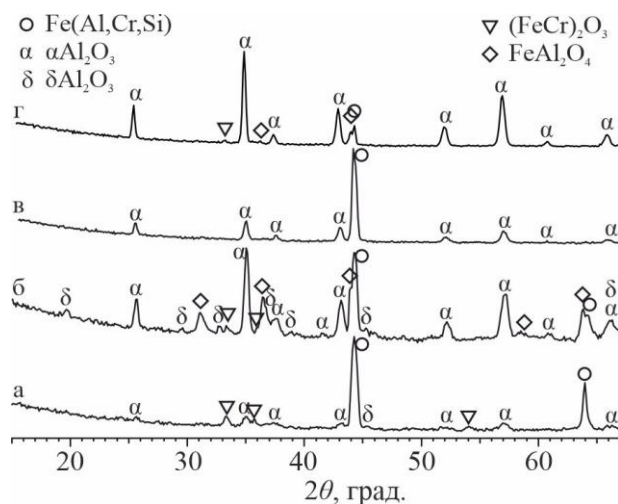


Рис. 4.79. Дифрактограммы, снятые с поверхности образца 25Al11Cr после нагрева при 900 °С в течение 1 ч (а) и 20 ч (б), а также при 1100 °С в течение 5 мин (в) и 20 ч (г)

Нагревы при 1100 °С образцов 10Al15Cr с малыми временами выдержки показали, что на начальных стадиях окисление идет только с образованием корунда, с повышением времени выдержки появляются рефлекссы, соответствующие (FeCr)₂O₃ (рис. 4.77, в, г). Нагревы образцов 18Al13Cr, 25Al11Cr и 40Al7Cr показали схожие результаты (рис. 4.77-4.80). На малых временах выдержки сначала появляются рефлекссы корунда и герценита. С увеличением времени выдержки появляются (FeCr)₂O₃ и δ-Al₂O₃.

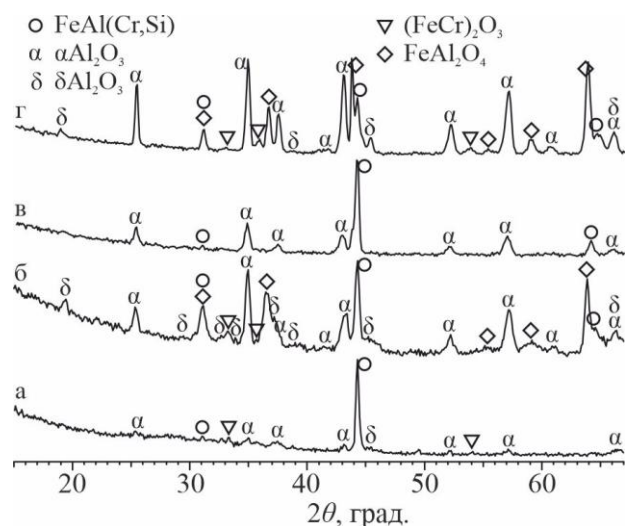


Рис. 4.80. Дифрактограммы, снятые с поверхности образца 40Al7Cr после нагрева при 900 °C в течение 1 ч (а) и 20 ч (б), а также при 1100 °C в течение 5 мин (в) и 20 ч (г)

Присутствие δ -фазы оксида Al на всех образцах, кроме 10Al15Cr, по-видимому, связано со снижением в тонких поверхностных слоях при длительных выдержках концентрации Cr (рис. 4.81), обеспечивающего ускоренную трансформацию метастабильных оксидов в стабильный оксид α -Al₂O₃ (эффект третьего элемента).

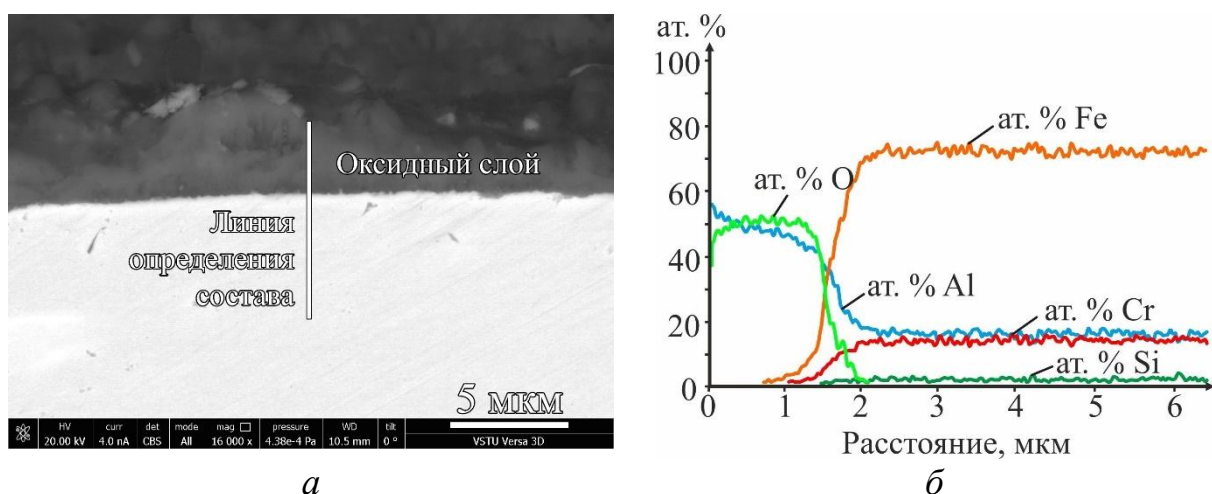


Рис. 4.81. СЭМ-изображение оксидного слоя на образце 18Al13Cr и распределение химических элементов по его толщине

Научный и практический интерес представляет определение необходимого и достаточного для формирования защитной пленки α -Al₂O₃ содержания алюминия в поверхностном слое алюминидных покрытий. Для этого реализовали *in situ* дифракционный эксперимент с использованием монтируемой на дифрактометр высокотемпературной камеры (см. главу 2).

Установлено, что присутствие сплошного слоя α - Al_2O_3 в покрытиях на основе бинарных алюминидов Ni обеспечивается при содержании в их приповерхностном слое не менее 12 ат. % Al, а случае присутствия хрома – не менее 5 ат. % Al (рис. 4.82). В бинарной системе Fe-Al критическое содержание алюминия, обеспечивающее наличие сплошного слоя α - Al_2O_3 , составляет не менее 15 ат. % Al и не менее 3 ат. % Al в случае легирования покрытий Cr (рис. 4.83). При меньшем содержании алюминия покрытия окисляются с образованием более рыхлых оксидов Cr, Ni и Fe, не обеспечивающих сохранение жаростойких свойств.

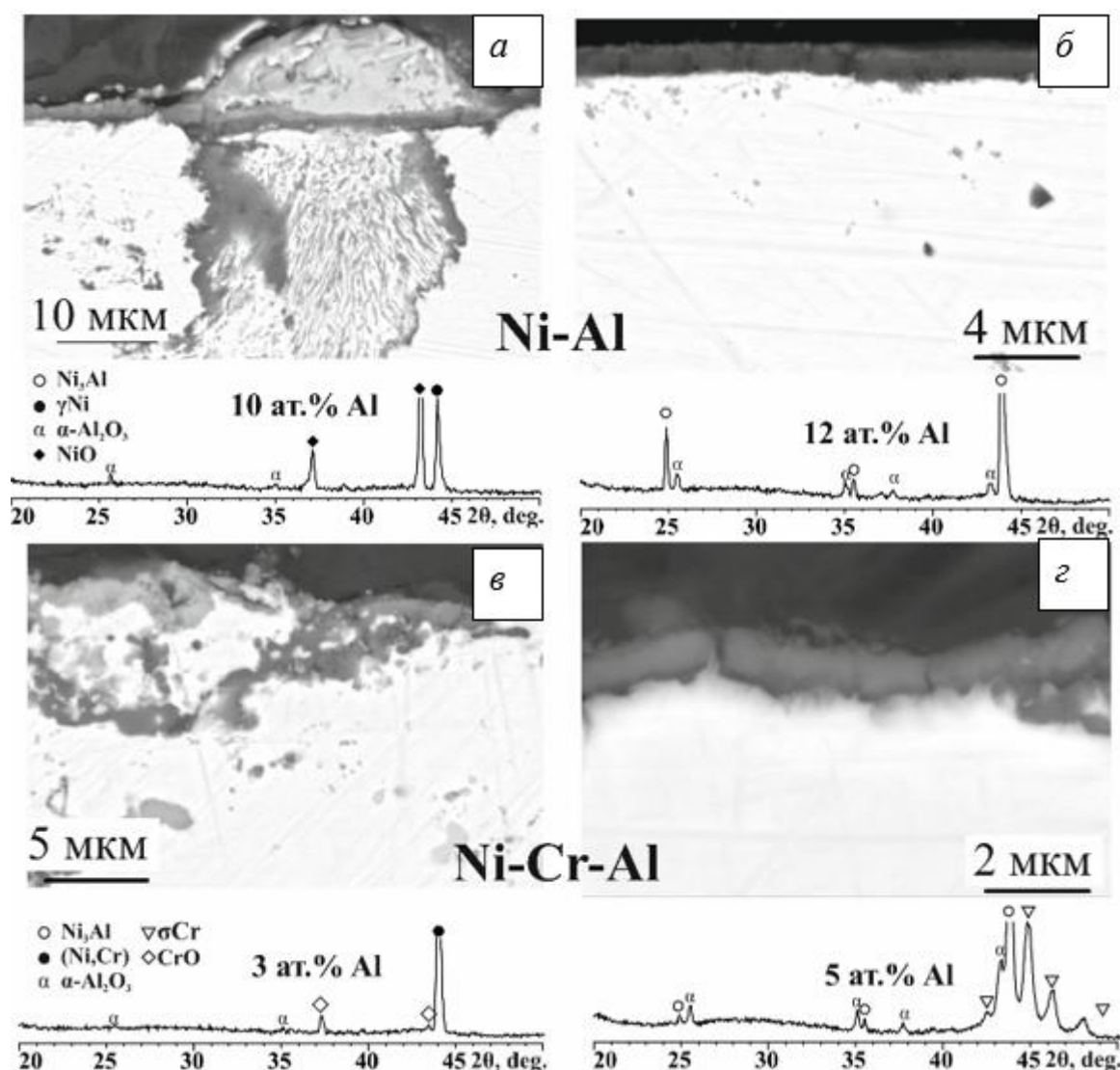


Рис. 4.82. СЭМ-изображения оксидного слоя, формирующегося в покрытиях на сплавах НП2 (а, б) и Х20Н80 (в, г) с различным содержанием алюминия в приповерхностном слое и соответствующие дифрактограммы

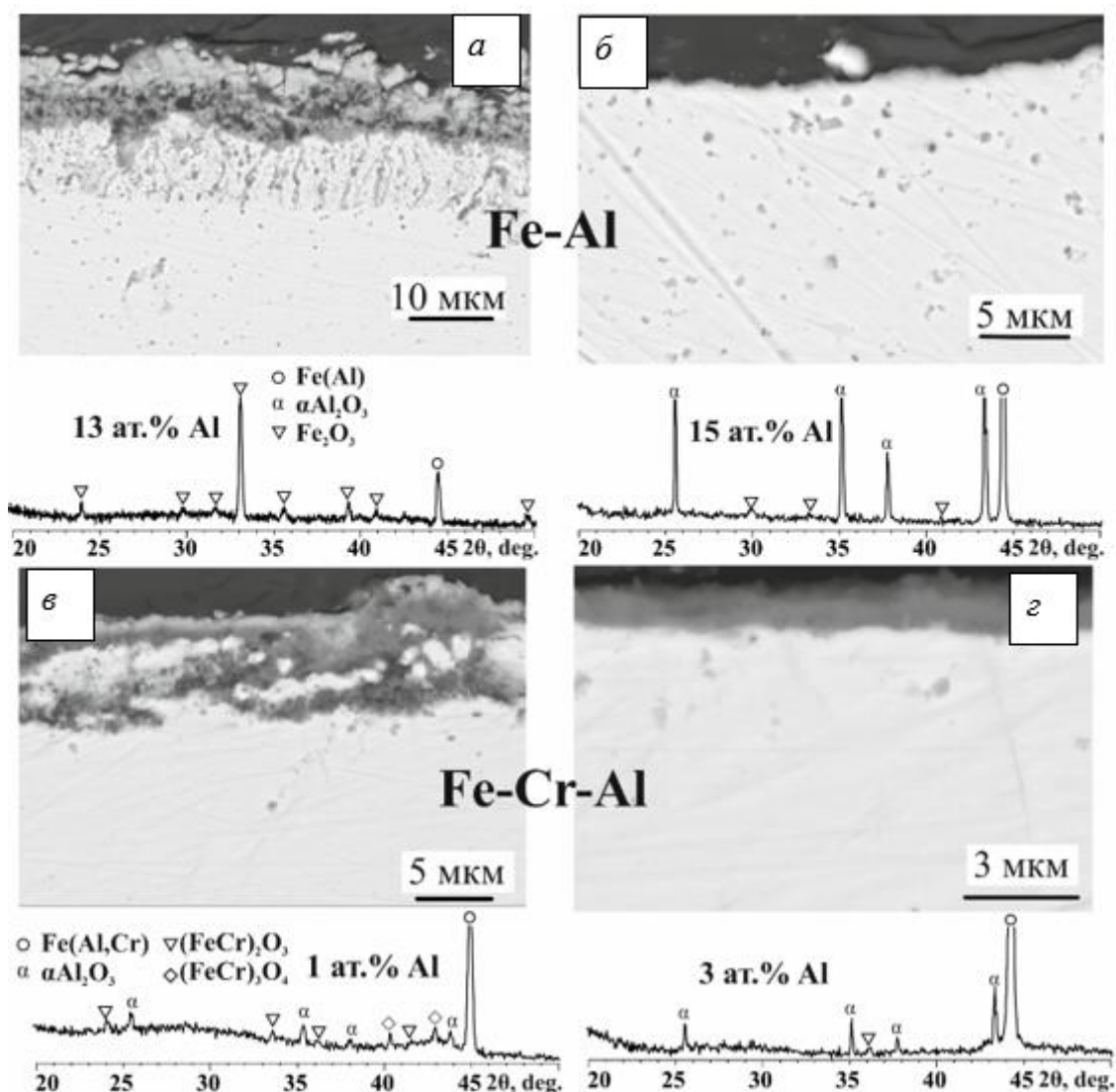


Рис. 4.83. СЭМ-изображения оксидного слоя, формирующегося в покрытиях на сплавах Ст20880 (а, б) и X15Ю5 (в, г) с различным содержанием алюминия в приповерхностном слое и соответствующие дифрактограммы

Выводы по главе 4.

1. Независимо от способа получения и системы легирования фазовые превращения в алюминидных покрытиях при высокотемпературных нагревах протекают в соответствии с диаграммой состояния. На первом этапе алюминиды с высоким содержанием алюминия и твердые растворы на их основе (NiAl_3 , Ni_2Al_3 , FeAl_3 , Fe_2Al_5 , FeAl_2) трансформируются в алюминиды с высоким содержанием металла основы (NiAl , Ni_3Al , FeAl , Fe_3Al), а на втором - в твердые растворы на базе Ni или Fe. Начальная толщина покрытия и температура нагрева являются параметрами, контролирующими кинетику фазовых превращений. При прочих равных условиях уменьшение толщины покрытия сопровождается снижением

продолжительности фазового перехода, а уменьшение температуры нагрева – ее увеличением.

2. Хром в составе покрытия значительно снижает интенсивность процессов трансформации его структуры и на начальном этапе входит в состав алюминидов CrAl_7 (в покрытиях на Ni основе) и $(\text{Cr,Fe})_5\text{Al}_8$ (в покрытиях на Fe основе), которые растворяются в процессе фазовых переходов. Наряду с этим он обеспечивает формирование элементов структурной неоднородности различной морфологии - включений вторичных фаз с высоким содержанием Cr. При одном и том же содержании Cr эффект выделения вторичных фаз тем более выражен, чем меньшее количество железа содержится в сплаве-подложке.

3. Формирование реакционной зоны на границе раздела «покрытие-подложка», состоящей из большого количества вторичных фаз с высоким содержанием Cr, обусловлено ограниченной растворимостью Cr в моноалюминиде Ni. Реакционная зона играет роль «естественного» диффузионного барьера, предотвращающего проникновение атомов Al в защищаемый сплав и ограничивающего встречную диффузию основных элементов сплава-подложки. Интенсивность роста диффузионного барьера и содержание хрома в последнем определяются температурно-временными условиями нагрева. При толщине диффузионного барьера 55-60 мкм его дальнейший рост прекращается в результате блокировки диффузионного потока Ni из сплава в покрытие.

4. На начальном этапе взаимодействия бинарных покрытий с кислородом воздуха на их поверхности формируются отдельные участки, представляющие собой агломераты из пластинчатых кристаллов метастабильных θ и δ -модификаций Al_2O_3 нанометровой толщины, которые с ростом времени выдержки увеличиваются в размерах и образуют сплошной слой. Одновременно под слоем агломератов $\theta(\delta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ формируется пленка стабильной α модификации Al_2O_3 . Более низкие температуры нагрева (900 °C) способствуют формированию метастабильных промежуточных модификаций, а более высокие (1100 °C) - стабильной модификации. При прочих равных условиях увеличение температуры нагрева приводит к интенсификации процесса окисления и дополнительному

формированию комплексных окислов типа шпинелей NiAl_2O_4 (в бинарных покрытиях на Ni основе) и FeAl_2O_4 (в покрытиях на Fe основе).

5. Легирование покрытий Cr независимо от температуры испытаний стабилизирует формирование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В легированных Cr покрытиях на основе алюминидов Ni оксидная пленка на начальных этапах процесса окисления представлена фазой $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$, которая впоследствии трансформируется в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В покрытиях на основе алюминидов Fe легирование Cr приводит к появлению (наряду с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) окисла $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$, препятствующего образованию бинарных окислов Fe. Введение Ni в состав покрытий на основе алюминидов Fe, равно как и обратное, приводит к замедлению формирования стабильного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на ранних стадиях окисления. Присутствие сплошного слоя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в покрытиях на основе бинарных алюминидов Ni обеспечивается при содержании в их приповерхностном слое не менее 12 ат. % Al и не менее 15 ат. % Al в случае покрытий, где основным компонентом является Fe. Легирование алюминидов Cr снижает указанные значения до, соответственно, 5 и 3 ат. % Al. При меньших значениях содержания Al покрытия окисляются с образованием более рыхлых окислов Cr, Ni и Fe, не обеспечивающих сохранение жаростойких свойств.

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ БИНАРНЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ АЛЮМИНИДОВ Ni И Fe

5.1 Тепло- и электрофизические свойства композиционных материалов и покрытий

Относительно низкая теплопроводность интерметаллидов делает их перспективными материалами для применения в качестве термобарьерных слоев, что в ряде случаев позволяет снизить температуру поверхности защищаемого узла или детали [223, 224]. Однако литературные данные о тепло- и электропроводности алюминидов на основе Ni и Fe ограничены и зачастую разрознены [225 - 229]. Это определяет необходимость специального комплексного исследования теплофизических свойств покрытий.

Теплопроводность сплавов X20H80, X15H60, X15Ю5, X23Ю5, 08X18H10, ХН32Т в исходном состоянии и композиций с покрытиями на их поверхности (после жидкостного алитирования и пост-ТО) после высокотемпературных нагревов (табл. 5.1) определяли методом лазерной вспышки с использованием прибора NETZSCH LFA 427 (см. главу 2) в диапазоне температур 20 – 300 °С путем измерения температуропроводности (рис. 5.1) и удельной теплоемкости (рис. 5.2) с последующим расчетом по формуле 2.4 коэффициента теплопроводности (рис 5.3).

Анализ полученных данных показал, что независимо от типа алитируемого сплава нанесение алюминидного покрытия приводит к снижению коэффициента теплопроводности композиции в сравнении с исходными сплавами. Увеличение времени выдержки при высокотемпературных нагревах, сопровождающееся, как было показано выше, выравниванием градиента концентрации в покрытии и ростом соответственно содержания никеля (в сплавах на основе Ni) и железа (в сплавах на основе Fe) с одновременным снижением содержания алюминия также приводит к снижению теплопроводности.

Таблица 5.1. Режимы нагревов, химический и фазовый состав образцов для измерения теплофизических свойств

№ образца	Алигируемый сплав	Режим нагрева	Химический состав покрытия (средневзвешенное содержание без основного элемента сплава)	Фазовый состав покрытия
1	X20H80	-	-	-
2	X20H80	1100 °С, 20 ч	54 ат. % Al, 4 ат. % Cr	NiAl(Cr)
3	X15H60	-	-	-
4	X15H60	1100 °С, 20 ч	32 ат. % Al, 6 ат. % Cr, 12 ат. % Fe	NiAl(Cr, Fe)
5	X15Ю5	-	-	-
6	X15Ю5	1100 °С, 20 ч	43 ат. % Al, 8 ат. % Cr	FeAl(Cr) / Fe ₃ Al(Cr) / αFe(Al, Cr)
7	X15Ю5	1100 °С, 100 ч	25 ат. % Al, 10 ат. % Cr	Fe ₃ Al(Cr) / αFe(Al, Cr)
8	X23Ю5	-	-	-
9	X23Ю5	1100 °С, 20 ч	44 ат. % Al, 16 ат. % Cr	FeAl(Cr) / Fe ₃ Al(Cr) / αFe(Al, Cr)
10	X23Ю5	1100 °С, 100 ч	22 ат. % Al, 20 ат. % Cr	Fe ₃ Al(Cr) / αFe(Al, Cr)
11	08X18H10	-	-	-
12	08X18H10	1100 °С, 20 ч	22 ат. % Al, 13 ат. % Cr, 8 ат. % Ni	FeAl(Cr,Ni) / αFe(Al,Cr,Ni)
13	ХН32Т	-	-	-
14	ХН32Т	1100 °С, 20 ч	23 ат. % Al, 7 ат. % Cr, 41 ат. % Ni	FeAl(Cr,Ni) / αFe(Al,Cr,Ni)

Коэффициент теплопроводности покрытий, сформированных на различных сплавах, рассчитывали по правилу смеси (2.5). Результаты расчета приведены в таблице 5.2. Их анализ показывает, что алюминидные покрытия характеризуются довольно низкими значениями теплопроводности. При прочих равных условиях, рост содержания Cr в покрытии приводит к снижению его теплопроводности, что, вероятно, обусловлено более активным образованием элементов структурной неоднородности в виде отдельно расположенных богатых Cr фаз и прослоек высокохромистых включений на границе раздела «покрытие-сплав».

Таблица 5.2. Коэффициенты теплопроводности алюминидных покрытий

Алигируемый сплав	Коэффициент теплопроводности покрытия, Вт/м×К (при 25° С)
X20H80	7,2
X15H60	13,5
X15Ю5	10,7
X23Ю5	8,4
08X18H10	14,5
ХН32Т	6,7

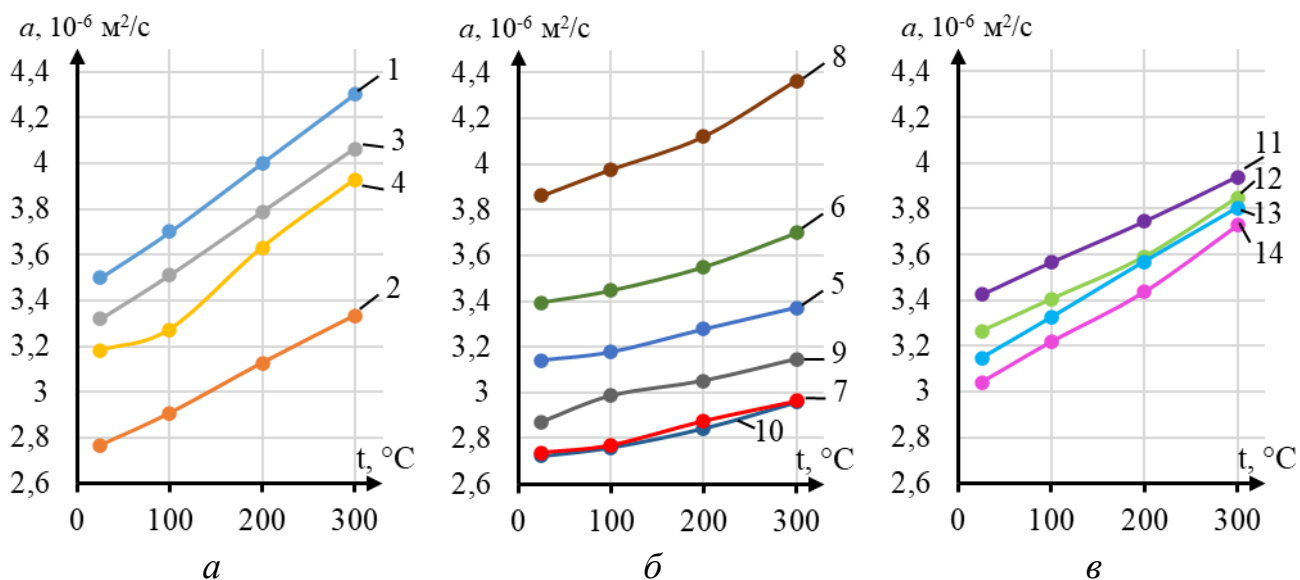


Рис. 5.1. Результаты измерений температуропроводности (№ образца в табл. 5.1)

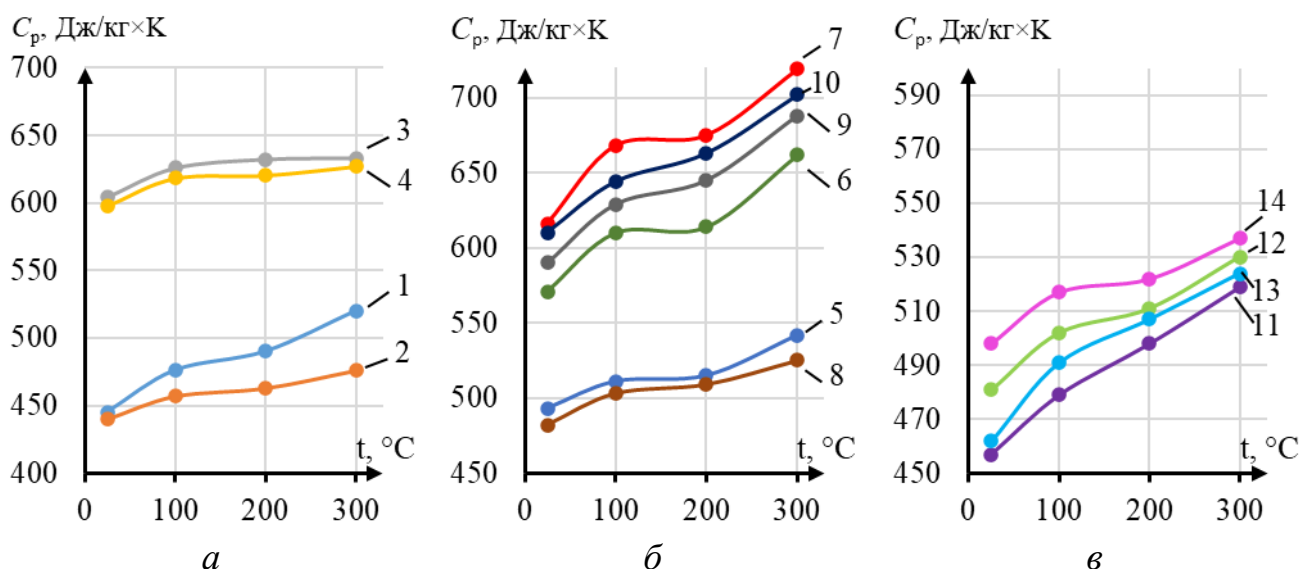


Рис. 5.2. Результаты измерений удельной теплоемкости (№ образца в табл. 5.1)

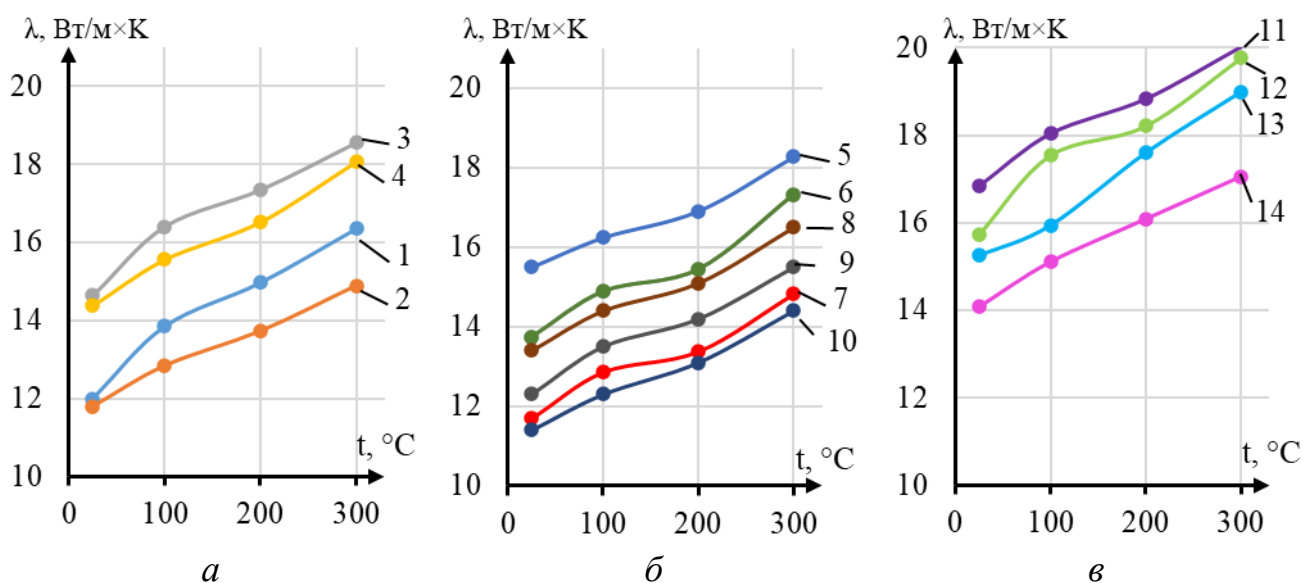


Рис. 5.3. Расчетные значения коэффициента теплопроводности (№ образца в табл. 5.1)

Для оценки удельного электрического сопротивления композиционных материалов и покрытий исследования проводили на сплавах X20H80, X15H60, X15Ю5 и X23Ю5 в исходном состоянии и после жидкостного алитирования с последующей пост-термообработкой при 1100 °С в течение 20-200 ч. Измерения удельного электрического сопротивления образцов выполняли согласно методике, изложенной в главе 2.

Для сплавов X20H80, X15H60, X15Ю5 и X23Ю5 значения удельного электрического сопротивления составили 1,08, 1,12, 1,24 и 1,43 Ом×мм²/м, соответственно, что хорошо соотносится с данными, указанным в ГОСТ 12766-90 (1,07-1,18 Ом×мм²/м для X20H80 (X15H60), 1,24-1,34 Ом×мм²/м для X15Ю5 и 1,30-1,40 Ом×мм²/м для X23Ю5). Наличие на поверхности сплавов алюминидных покрытий после нагрева по режиму при 1100 °С - 20 ч, привело к повышению удельного сопротивления композиций: на ~ 0,5 Ом×мм²/м для сплава X20H80 (объемная доля покрытия в композиции – 0,3); на ~ 0,4 Ом×мм²/м для сплава X15H60 (объемная доля покрытия в композиции – 0,3); на 0,2 Ом×мм²/м для сплава X15Ю5 (объемная доля покрытия в композиции – 0,5) и на 0,4 Ом×мм²/м для X23Ю5 (объемная доля покрытия в композиции – 0,35) (рис. 5.4).

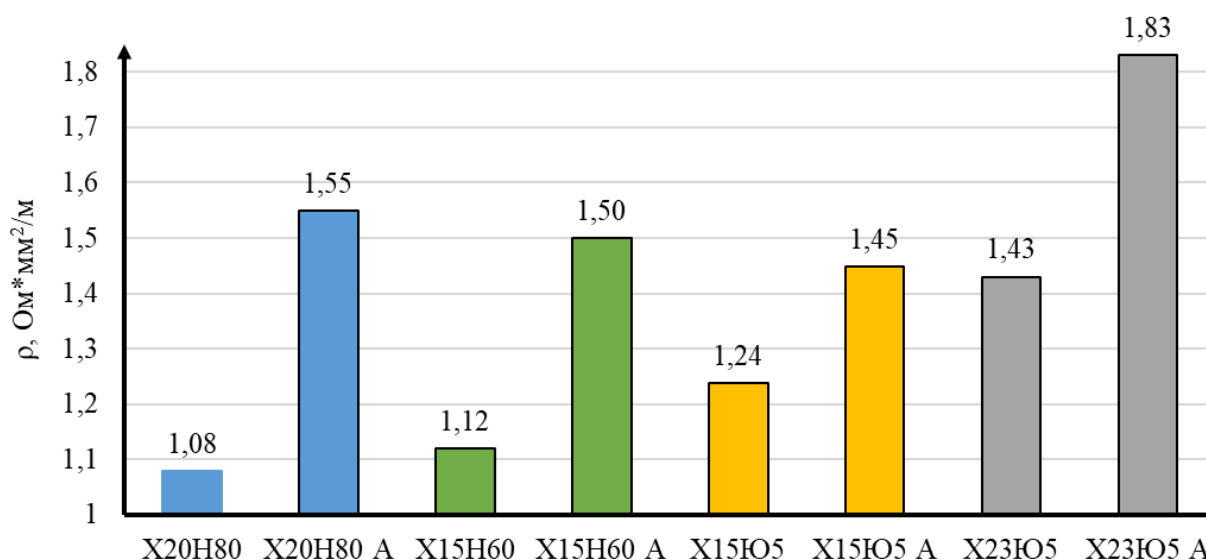


Рис. 5.4. Удельное сопротивление сплавов в исходном состоянии и с алюминидными покрытиями (А)

Перераспределение химических элементов по толщине образца и изменение фазового состава покрытия в процессе длительных высокотемпературных (1100

°С) нагревов приводит к изменению удельного сопротивления образцов (рис. 5.5). Так, для образцов на основе сплавов X20H80, X15H60 и X15Ю5 на начальных этапах (выдержка до 100 ч) характерен некоторый рост удельного сопротивления относительно исходных значений (в среднем на 5-8 %), что обуславливается более равномерным распределением алюминия по толщине покрытий. В дальнейшем значения удельного сопротивления практически не изменяются во всем исследованном временном интервале. Для сплава X23Ю5 наблюдается тенденция к незначительному снижению удельного сопротивления до 1,8 Ом×мм²/м после выдержки 200 ч.

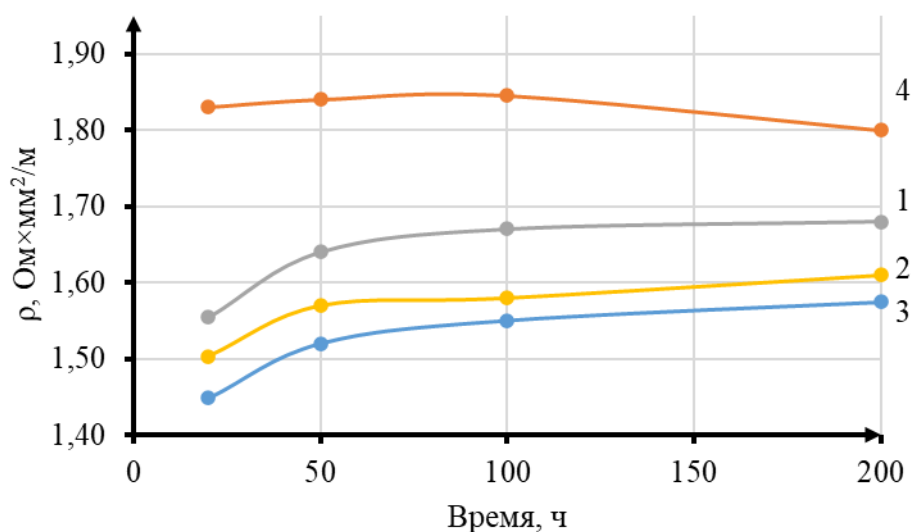


Рис. 5.5. Зависимость удельного сопротивления сплавов X20H80 (1), X15H60 (2), X15Ю5 (3) и X23Ю5 (4) с алюминидным покрытием от времени нагрева при 1100 °С

Исходя из полученных данных об удельном сопротивлении материала подложки и образцов с покрытием по правилу смеси было рассчитано удельное электрическое сопротивление алюминидных покрытий после нагрева по режиму 1100 °С -50 ч (табл. 5.3). Из табл. 5.3 видно, что независимо от состава алитруемого сплава повышение содержания Cr приводит к росту удельного сопротивления покрытия, причем наиболее выражено в случае сплава X23Ю5.

Таблица 5.3. Удельное электрическое сопротивление алюминидных покрытий после нагрева по режиму 1100 °С -50 ч

Ализируемый сплав	Удельное сопротивление, Ом×мм ² /м (при 25° С)
X20H80	2,95
X15H60	2,62
X15Ю5	1,69
X23Ю5	3,42

5.2 Жаростойкость алюминидных покрытий

Как отмечалось ранее, жаростойкость покрытий на основе алюминидов лимитируется скоростью образования сплошной защитной пленки на основе Al₂O₃ и ее возобновления после частичного отслаивания в процессе эксплуатации, а также скоростью снижения содержания Al в поверхностных слоях из-за диффузионного перераспределения компонентов.

Количественную оценку влияния химического состава покрытий на их жаростойкие свойства проводили на алигированных сплавах X20H80, X15H60, X15Ю5, X23Ю5, Ст20880, 08X18H10 и ХН32Т. Алигирование проводили методом погружения в расплав с последующей пост-термообработкой. Все покрытия имели близкий «начальный» химический (содержание алюминия) и фазовый состав. В качестве эталонов для сравнения использовали соответствующие сплавы без покрытий.

На рис. 5.6 представлены экспериментальные данные по изменению массы образцов из сплавов X20H80, X15H60 с алюминидными покрытиями и без них в процессе высокотемпературных испытаний при 1100 °С. Их анализ показывает, что процесс окисления кинетический (скорость процесса лимитируется реакцией образования продукта коррозии). Процесс коррозии образцов из этих же сплавов, но с алюминидными покрытиями, идет в диффузионном режиме и скорость роста продуктов коррозии уменьшается со временем. При температуре испытаний 1100 °С в исследованном временном диапазоне (до 1000 ч) увеличение массы образцов из сплавов X20H80 и X15H60 составило 3,46 и 6,61 мг/мм², в то время как в образцах с покрытиями в 25 раз меньше - 0,142 и 0,265 мг/мм², соответственно.

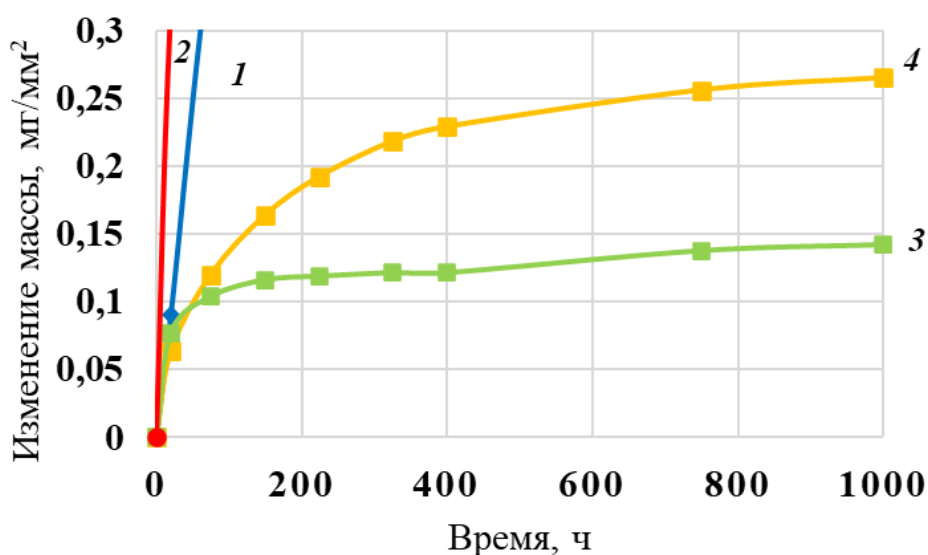
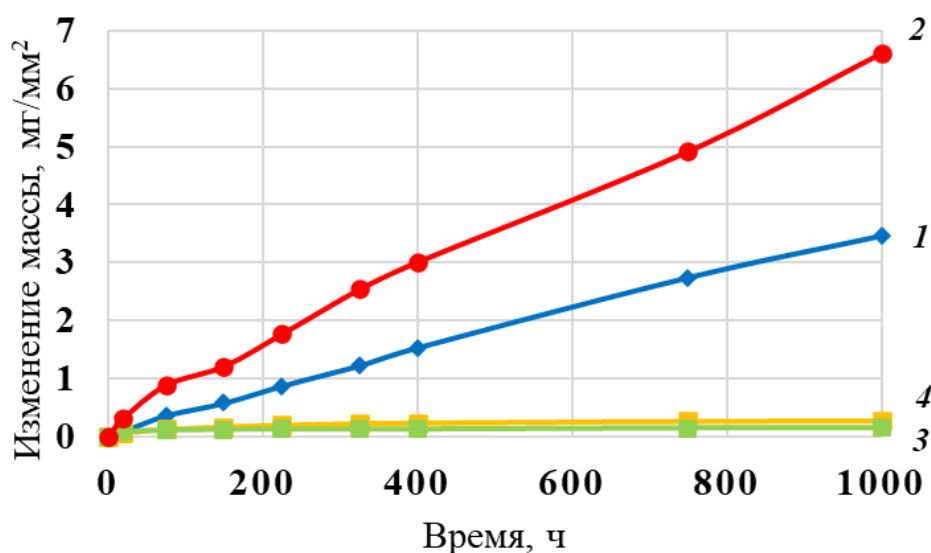


Рис. 5.6. Изменение массы образцов сплавов X20H80 (1) и X15H60 (2) без покрытий и с алуминидными покрытиями X20H80 (3) и X15H60 (4) в процессе высокотемпературных испытаний при 1100 °С

Анализ представленных на рис. 5.7 экспериментальных данных по изменению массы образцов из сплавов на основе железа (с покрытиями и без) от длительности выдержки при 1100 °С позволил условно разделить их на 2 группы.

К первой группе отнесены образцы алитированных сплавов X15Ю5, X23Ю5 и ХН32Т. Для них в исследованном диапазоне температур характерны 2 режима высокотемпературной коррозии: параболический и логарифмический. Они же имеют наилучшие показатели жаростойкости (по изменению массы): за время испытаний привес в образцах алитированных сплавов X15Ю5, X23Ю5 и ХН32Т составил, соответственно, 0,03, 0,09 и 0,08 мг/мм². Увеличение содержания хрома

в составе покрытия (алитированный образец сплава X23Ю5) оказывает негативное влияние на скорость его окисления, особенно на начальных стадиях испытаний, что обусловлено формированием на поверхности покрытия хромсодержащего аморфного оксида, обладающего меньшей, в сравнении с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, стабильностью при температурах выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [175].

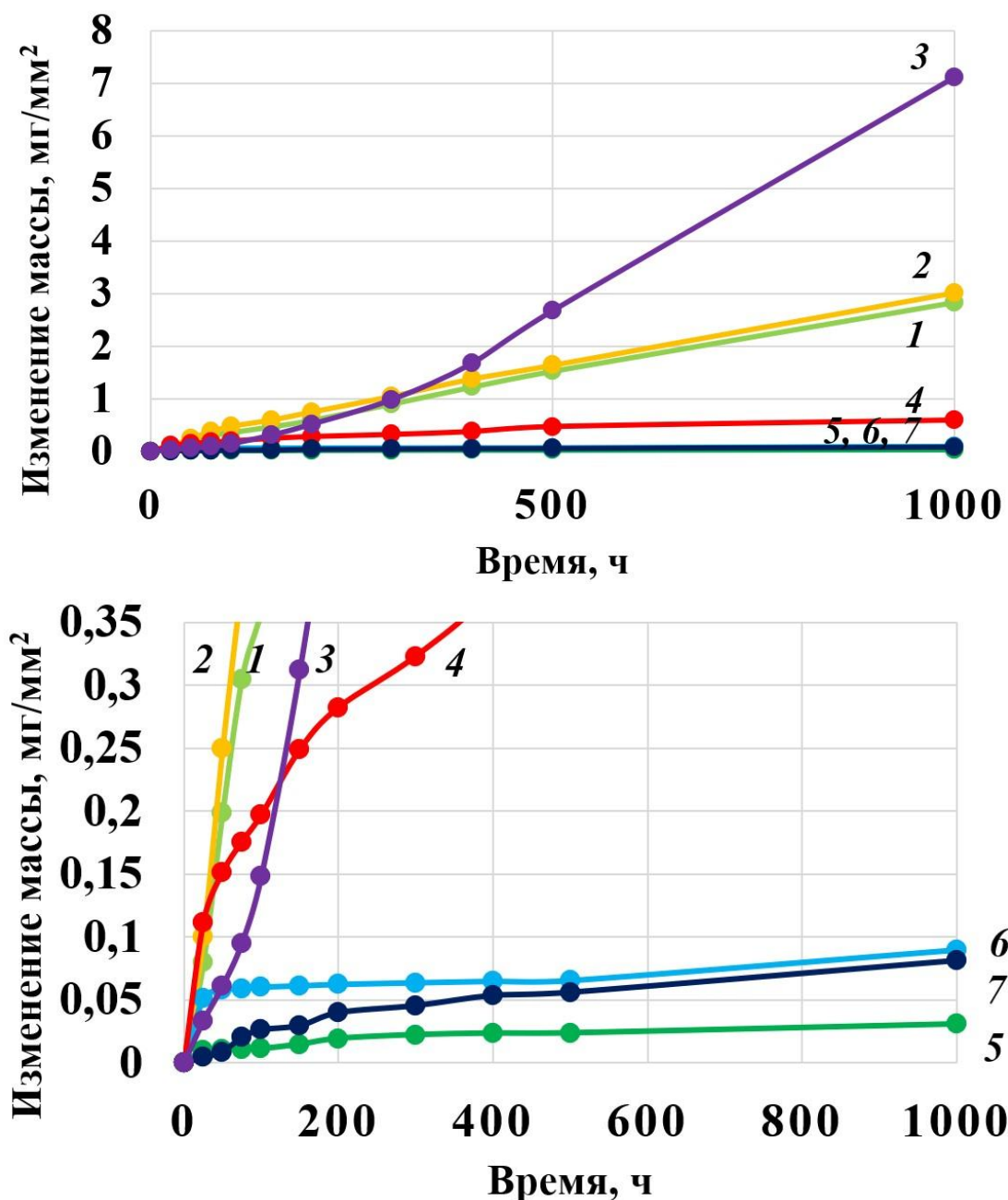


Рис. 5.7. Изменение массы образцов сплавов X15Ю5 (1) и X23Ю5 (2) без покрытий и сталей 20880 (3) и 08X18Н10 (4) с покрытиями, а также сплавов X15Ю5 (5), X23Ю5 (6) и ХН32Т (7) с алюминидными покрытиями в процессе высокотемпературных испытаний при $1100\text{ }^\circ\text{C}$

Ко второй группе отнесены образцы из алитированных сталей Ст20880 и 08X18Н10, а также из эталонных сплавов X15Ю5 и X23Ю5. У них скорость

изменения массы значительно выше, чем у образцов из первой группы. Кинетика изменения массы образцов линейная или параболическая с переходом в линейную. Увеличение содержания железа в составе покрытия, равно как и полное исключение алюминия, приводит к критическому увеличению скорости окисления, что связано с образованием нестабильных оксидов, богатых железом.

Для образцов из алитированных сплавов X15Ю5, X23Ю5 и ХН32Т, показавших наилучшую жаростойкость, были проведены дополнительные испытания при 900 и 1300 °С. Как видно из рис. 5.8, снижение температуры испытаний до 900 °С приводит к замедлению процессов коррозии. Так, например, для сплава X15Ю5 с алюминидным покрытием показатель привеса за время испытания 1000 ч снизился почти в 5 раз и составил 0,006 мг/мм² (по сравнению с температурой 1100 °С). При 1300 °С в исследованном временном диапазоне (до 150 ч) увеличение массы алитированных образцов X15Ю5 и X23Ю5 от времени приобретает практически линейных характер, что говорит о критическом значении температуры для исследуемых покрытий. В то же время для алитированного образца ХН32Т характерен параболический режим коррозии.

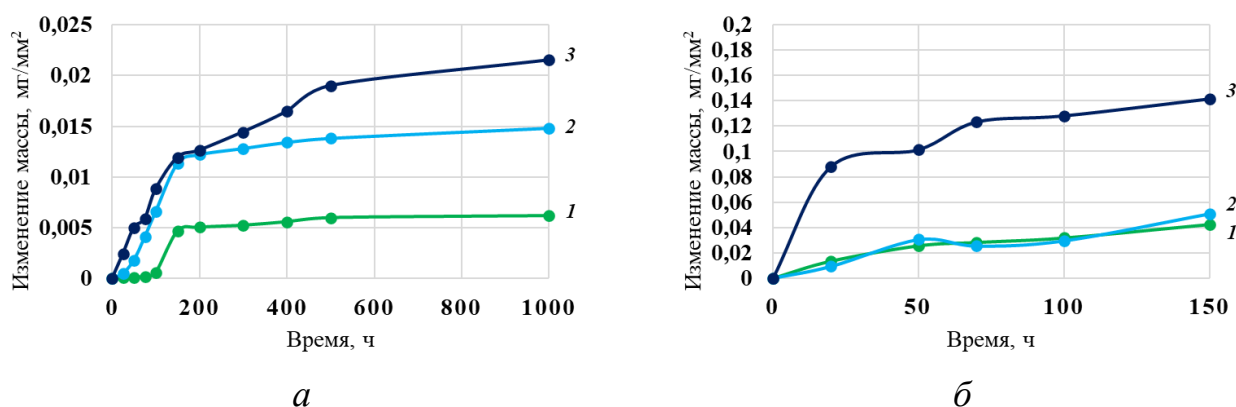


Рис. 5.8. Изменение массы образцов сплавов X15Ю5 (1), X23Ю5 (2) и ХН32Т (3) с алюминидными покрытиями в процессе высокотемпературных испытаний при 900 °С (а) и 1300 °С (б)

Расчет глубины проникновения коррозии по формуле (2.3) после высокотемпературных испытаний при 1100 °С в течение 1000 ч показал следующее (табл. 5.4). Алитирование приводит к снижению показателя коррозии для чистых сплавов X20Н80, X15Н60 в 12 раз, а для сплавов X15Ю5, X23Ю5 – соответственно почти в 50 и 20 раз.

Таблица 5.4. Глубина проникновения коррозии

Образец	Глубина коррозии, мкм
алитированный сплав X20H80	35,5
алитированный сплав X15H60	66,25
алитированный сплав X15Ю5	7,5
алитированный сплав X23Ю5	22,5
сплав X20H80	411,9
сплав X15H60	806,1
сплав X15Ю5	400
сплав X23Ю5	417

При прочих равных условиях, жаростойкость образцов с покрытиями на основе алюминидов Fe при изотермическом окислении оказалась выше, чем у образцов с покрытиями на основе алюминидов Ni. Из литературы [175] известно, что при одновременном присутствии алюминия и хрома наиболее легко пленка из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется на железосодержащих сплавах в сравнении с никелевыми, т.е. при примерно одинаковом содержании хрома и алюминия сплавы системы Fe-Cr-Al характеризуются меньшим увеличением массы, чем сплавы Ni-Cr-Al. С другой стороны, последним свойственна наименьшая интенсивность растрескивания и отслаивания окислов, а, соответственно, и снижения содержания алюминия и хрома в поверхностном слое и истощения защитных свойств. Поэтому жаростойкость покрытий на основе алюминидов Ni дополнительно оценивали при циклических высокотемпературных нагревах. Результаты исследования циклической жаростойкости представлены на рис. 5.9. Из рис. 5.9 видно, что на первом этапе окисления покрытия происходит прирост массы, связанный с формированием и ростом сплошной пленки Al_2O_3 до определенной критической толщины, при которой пиковые значения термических напряжений приводят к трещинообразованию и частичному отслоению фрагментов пленки с поверхности покрытия. При этом происходит образование новых свободных поверхностей, готовых дальнейшему окислению. Потеря массы в сплаве X20H80 происходит сразу после начала нагрева, что связано с более низкой стойкостью образующего на его поверхности оксида Cr_2O_3 , и ее значение практически в два раза выше, чем у образца с покрытием.

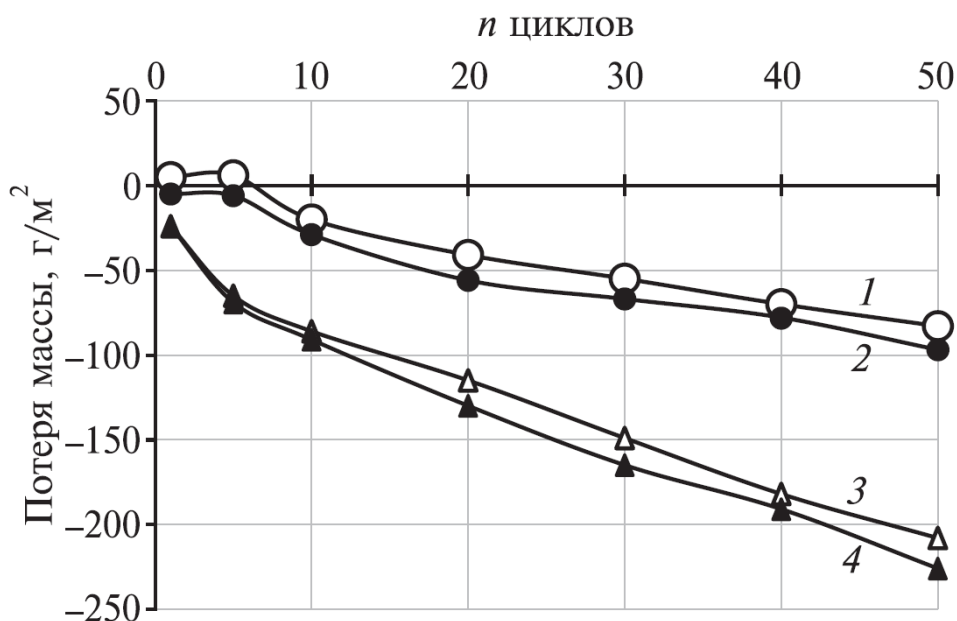


Рис. 5.9. Зависимость потери массы образцов X20H80 (1) и X15H60 (2) с алюминидными покрытиями и сплавов X20H80 (3) и X15H60 (4) без покрытий от количества циклов испытаний («нагрев–охлаждение») в интервале 1100 ↔ 20 °С

Для иллюстрации на рис. 5.10 приведены литературные данные по циклической жаростойкости широко используемых промышленных сплавов и покрытий разработки ВИАМ [230–233]. Как видим, разрабатываемое алюминидное покрытие по жаростойким свойствам не уступает аналогам.

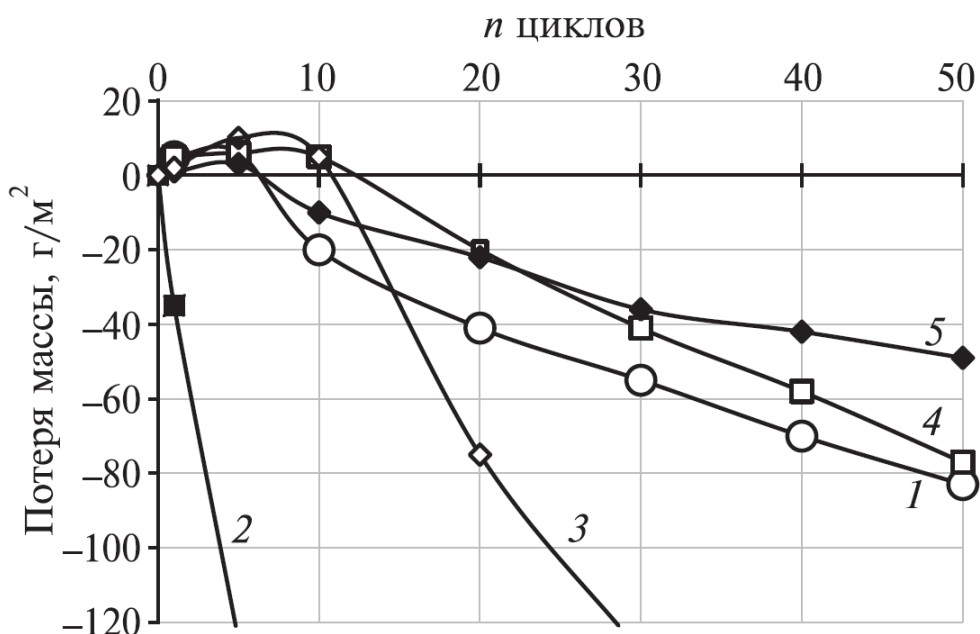


Рис. 5.10. Зависимость потери массы образцов сплава X20H80 с алюминидным покрытием (1) в сравнении с жаропрочными интерметаллидными сплавами ВЖМ4 (2) и ВИН3 (3) и этими же сплавами с покрытиями состава (ВСДП-9 + ВСДП-18 + барьерный подслои) (4) и (СДП-2 + ВСДП-18) (5) соответственно [230–233] от количества циклов испытаний («нагрев–охлаждение») в интервале 1100 ↔ 20 °С

5.3 Оценка срока службы покрытий

Испытания на жаростойкость по изменению массы образцов в процессе высокотемпературных нагревов позволяют провести сравнительный анализ интенсивности коррозии алюминидных покрытий различного химического состава, однако не позволяют оценить более важный параметр – срок, в течение которого данные покрытия будут сохранять свои жаростойкие свойства. В этом смысле более адекватные данные позволяет получить ГОСТ 9.312-89, который предполагает анализ изменения химического состава покрытий в результате взаимной диффузии компонентов покрытия и подложки. Согласно ГОСТ 9.312-89, покрытие считается исчерпавшим свои защитные свойства, если содержание в нем основных компонентов, определяющих его защитные свойства, в результате испытаний или их экстраполяции достигает уровня содержания в материале основы.

Для алюминидных покрытий срок службы, очевидно, будет определяться кинетикой диффузионных процессов, приводящих, как было показано выше, к последовательному образованию и росту (деградации) интерметаллидных фаз NiAl (FeAl) и Ni₃Al (Fe₃Al). Увеличение температуры и времени эксплуатации покрытия приведет к выравниванию градиента концентрации и, в конечном итоге, к формированию на поверхности твердого раствора на основе Ni или Fe. При этом содержание алюминия в покрытии уменьшится до критического уровня, не обеспечивающего формирование защитной оксидной пленки Al₂O₃ (см. главу 4). Как было установлено ранее, для стабильного формирования оксидной пленки Al₂O₃ минимальная концентрация Al в поверхностном слое покрытия в зависимости от его состава должна составлять не менее ~3-15 ат. %. В качестве усредненного значения выберем 10 ат. %.

Испытания в выбранном временном диапазоне (1000 ч) не обеспечивают снижение концентрации Al в поверхностном слое ниже 10 ат. %, поэтому срок, в течение которого покрытие сохранит свои жаростойкие свойства, оценивали путем экстраполяции экспериментальных данных в логарифмических координатах (рис. 5.11).

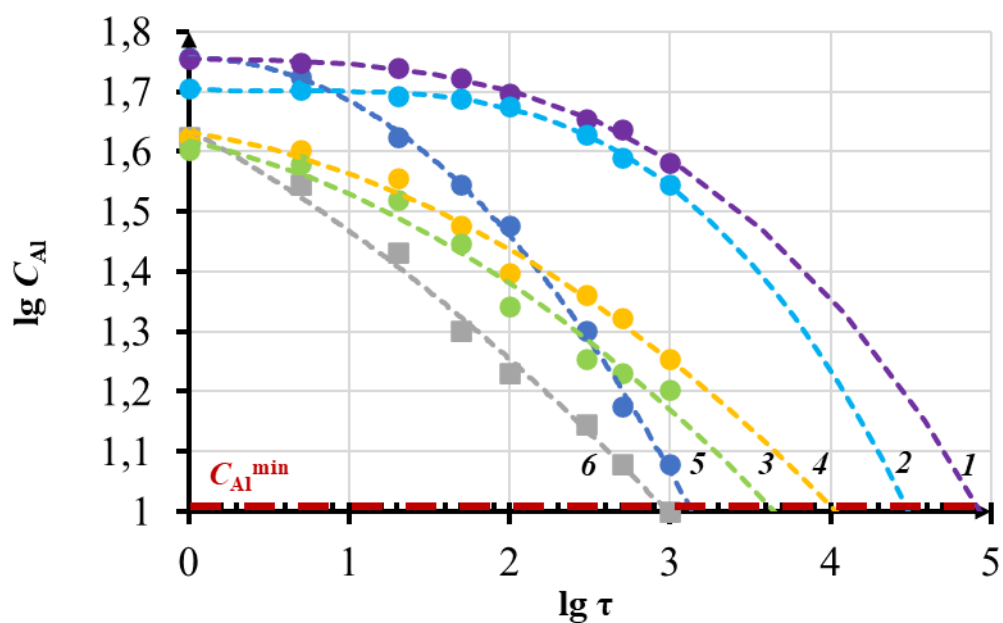


Рис. 5.11. Изменение концентрации алюминия в поверхностном слое алюминидных покрытий на сплавах X20H80 (1), X15H60 (2), X15Ю5 (3), X23Ю5 (4), ХН32Т (5) и 08Х18Н10 (6) в процессе высокотемпературных нагревов при 1100 °С (толщина покрытий ~ 200 мкм)

Экстраполяция данных по кинетике изменения концентрации алюминия в поверхностном слое алюминидных покрытий, показала, что в процессе испытаний при 1100 °С покрытия на основе алюминидов Ni при одной и той же толщине демонстрируют более длительные ожидаемые сроки службы по сравнению с покрытиями на основе алюминидов Fe. Так, покрытия на сплавах X15Ю5 и X23Ю5 будут сохранять жаростойкие свойства в течение, соответственно, ~ 4000 и 8000 ч. В то время как сроки службы покрытий на сплавах X15H60 и X20H80 в 10 раз выше и составляют, соответственно, ~ 40000 и 80000 ч. Такой эффект объясняется наличием на границе раздела «покрытие - Ni сплав» диффузионного барьера, ингибирующего массообмен между покрытием и защищаемой подложкой и способствующего сохранению концентрации алюминия на уровне, необходимом и достаточном для формирования защитной оксидной пленки.

Наименьшие значения времени сохранения жаростойких свойств показали покрытия на сплавах ХН32Т и 08Х18Н10. Так, в последнем случае концентрация алюминия в поверхностном слое достигает 10 ат. % примерно через 1000 ч. Таким образом, введение никеля в сплавы на Fe основе оказывает негативное влияние на

кинетику изменения концентрации алюминия в покрытии, а соответственно и сроки его службы.

Расчетную оценку срока службы покрытий при других температурах осуществляли на основании следующих допущений:

1. Последней фазой, которая будет трансформироваться и исчезать в результате диффузионных процессов, будет фаза Ni_3Al (Fe_3Al). После ее исчезновения, содержание алюминия в покрытии уменьшается до критического уровня, и покрытие больше не будет защитным.

2. Срок службы покрытия складывается из времени, затраченного на отдельные фазовые переходы: Ni_2Al_3 (Fe_2Al_5) \rightarrow NiAl (FeAl), NiAl (FeAl) \rightarrow Ni_3Al (Fe_3Al) и Ni_3Al (Fe_3Al) \rightarrow $\text{Ni}(\text{Al})(\text{Fe}(\text{Al}))$.

3. Скорость роста новой фазы в широком диапазоне температур характеризуется параметром K , совпадающим по размерности и пропорциональным коэффициенту диффузии (2.17).

На основе имеющегося массива экспериментальных данных по кинетике фазовых превращений (см. главу 4) определяли скорость роста интерметаллидных фаз полагая, что их рост подчиняется параболическому закону (2.15). Далее, представив экспериментальные данные в полулогарифмических координатах, вычисляли энергии активации роста интерметаллидных фаз (2.19). Если принять, что $K_1\tau_1 = K_2\tau_2$, где τ_1 и τ_2 – время, необходимое на фазовый переход Ni_2Al_3 (Fe_2Al_5) \rightarrow NiAl (FeAl) при температурах 1100 и 800 °С, то получим время, необходимое для фазового перехода Ni_2Al_3 (Fe_2Al_5) \rightarrow NiAl (FeAl) при температуре 800 °С.

$$\tau_2 = \left[\exp \frac{E_p(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2} \right] \tau_1. \quad (5.18)$$

Аналогично определяли время, затрачиваемое на другие фазовые переходы.

Так, например, в соответствии с выполненным прогнозом бинарное покрытие $\text{Ni}/\text{Ni}_2\text{Al}_3$ при толщине 50 мкм может служить ~ 1800 ч при 900 °С, ~ 15000 ч при 800 °С и ~150000 ч при 700 °С.

5.4 Оценка адгезионных свойств покрытий и их стойкости к термоударам

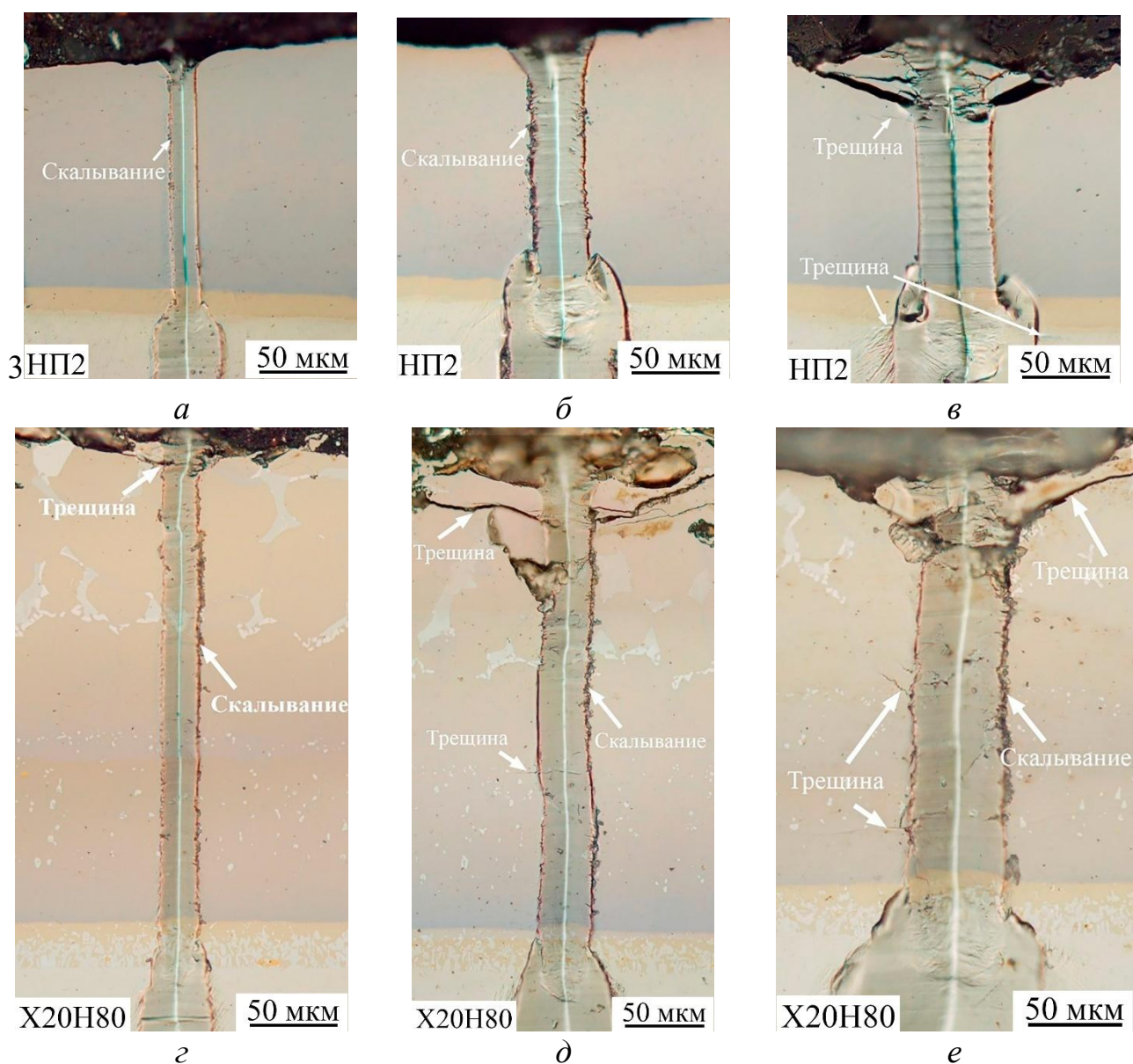
В большинстве случаев минимальным критерием работоспособности того или иного покрытия является то, что его адгезия к подложке должна быть достаточной, чтобы оставаться в плотном контакте с подложкой в течение всего срока службы изделия в его рабочей среде. Образование трещин в покрытиях существенно снижает их надежность и долговечность, поскольку позволяет кислороду легко проникать к поверхности металлической подложки, вызывая ее интенсивное окисление, особенно при повышенных температурах.

Известно, что возрастание числа твердости при царапании (ГОСТ 21318-75) связано с увеличением истинного сопротивления разрушению. Характеристикой твердости является величина, обратная ширине царапины, полученной при данной нагрузке (см. главу 2). При царапании происходит разрушение материала путем среза в поверхностном слое, что дает возможность установить закономерности между шириной царапины и сопротивлением срезу, сопротивлением разрушению при разрыве, усилием резания при механической обработке. В процессе царапания покрытий сочетание нормально приложенной к индентору нагрузки и его тангенциального перемещения приводит к возникновению в области царапины сложных полей напряжений и деформаций.

Исследования показали, что в зависимости от рассматриваемой системы «алюминидное покрытие – Ni (Fe) подложка» и условий эксперимента адгезионное (разрушение на границе соединения) и когезионное разрушение (разрушение материала покрытия) покрытий являются конкурирующими механизмами разрушения и могут развиваться как параллельно, так и последовательно, либо вообще по отдельности.

Применительно к покрытиям на основе алюминидов Ni испытания показали, что при минимальной нагрузке 0,5 Н адгезионное разрушение покрытий отсутствует – трещины на границе «покрытие-подложка» не визуализируются (рис. 5.12). По границам царапины на всех покрытиях видны сколы, а на выходе индентора из покрытия образуются когезионные трещины, причем наиболее

выраженно в покрытиях на сплавах X20H80 и X15H60. Увеличение нагрузки на индентор до 2 Н приводит к образованию в последних мелких когезионных трещин по пути следования индентора (рис. 5.12). При этом растет критическое расстояние (рис. 5.13), где трещинообразование приводит к когезионному разрушению или, как в бинарной системе, происходит скалывание покрытия. Адгезионных трещин, по-прежнему, не наблюдается. Царапание образцов с покрытиями при максимальной нагрузке 5 Н наряду с дальнейшим ростом L_k приводит к появлению адгезионных трещин в бинарных покрытиях на никеле НП2 и покрытиях на сплаве X15H60 (рис. 5.12). Отслоения покрытия от подложки не происходит.



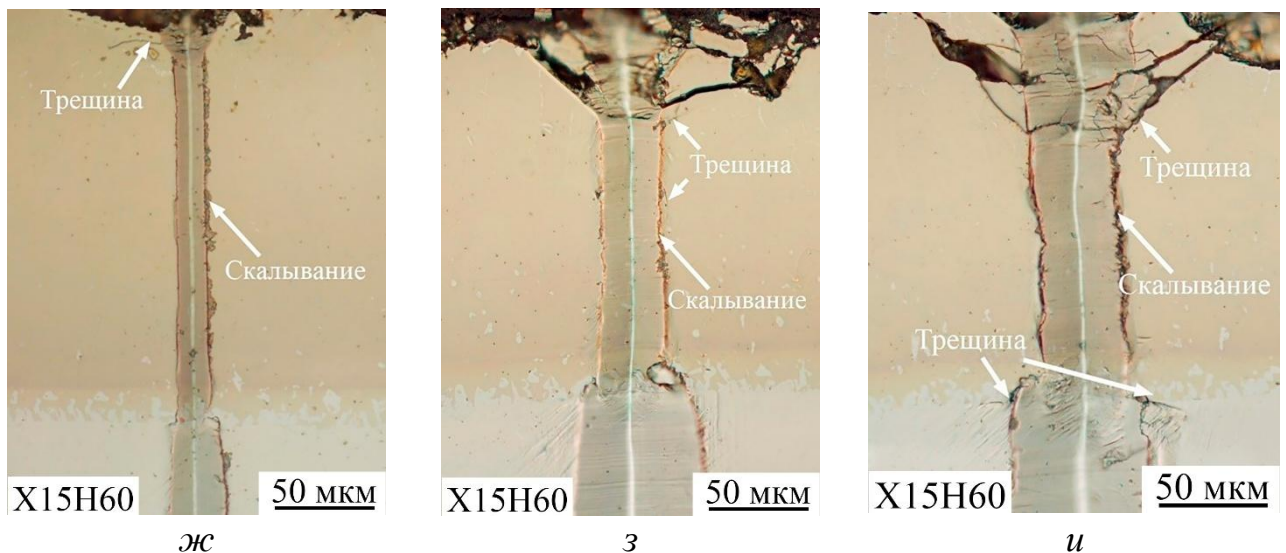


Рис. 5.12. Микроструктура образцов сплавов НП2 (а, б, в), Х20Н80 (г, д, е) и Х15Н60 (ж, з, и) с алюминидными покрытиями после испытаний царапанием при нагрузке на индентор 0,5 Н (а, г, ж), 2 Н (б, д, з) и 5 Н (в, е, и)

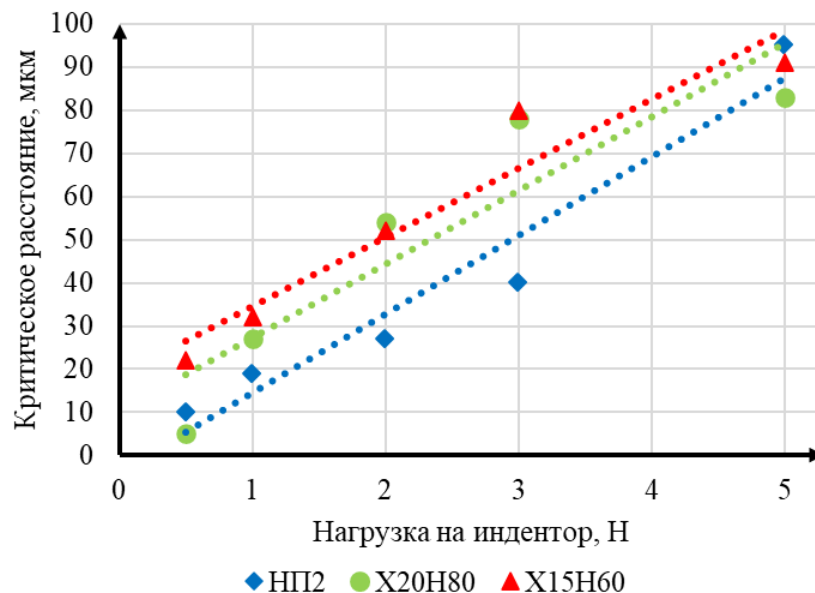


Рис. 5.13. Влияние нагрузки на индентор при царапании на изменение критического расстояния L_k в алюминидных покрытиях на сплавах основе Ni

Металлографические исследования образцов с покрытиями на Fe сплавах показали, что в бинарных Fe-Al покрытиях во всем исследованном диапазоне нагрузок (от 0,5 до 5 Н) микротрещины и сколы образуются только в области большой концентрации пор, наличие которых свойственно для покрытий из нелегированных алюминидов железа. При этом в областях покрытия, где нет пор или их количество минимально, а также по границе покрытия с подложкой из Ст20880 формирование микротрещин и сколов даже при максимальной нагрузке отмечено не было (рис. 5.14).

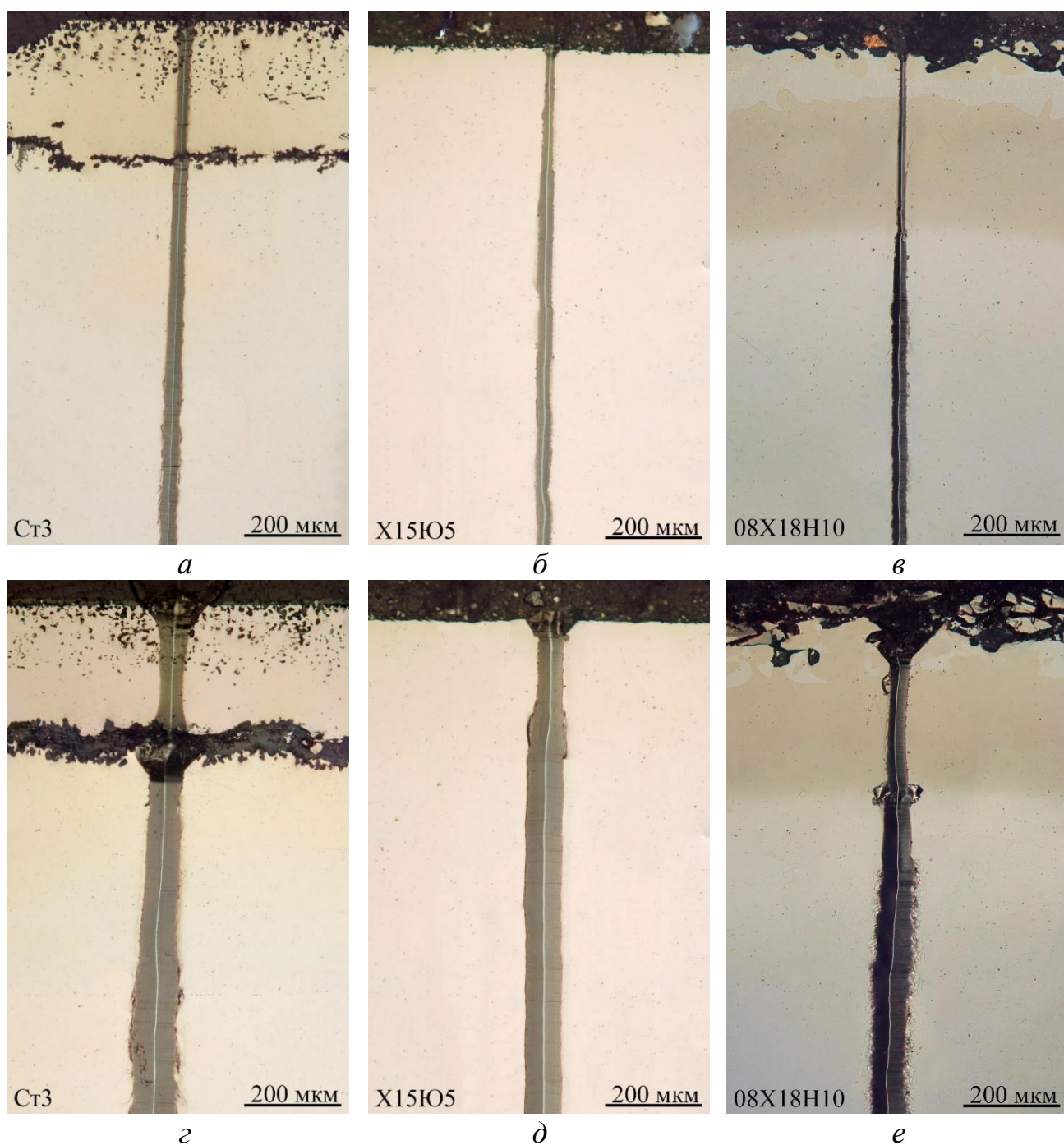


Рис. 5.14. Микроструктура образцов сплавов Ст20880 (*а, г*), Х15Ю5 (*б, д*) и 08Х18Н10 (*в, е*) с алюминидными покрытиями после испытаний царапанием при нагрузке на индентор 0,5 Н (*а, б, в*) и 5 Н (*г, д, е*)

В алюминидных покрытиях на сплаве Х15Ю5 вдоль царапин не было обнаружено трещин и сколов даже при самой высокой нагрузке (5 Н), что с одной стороны может быть обусловлено легированием хромом, а с другой стороны отсутствием диффузионной пористости в сравнении с покрытием на стали Ст20880. В алюминидных покрытиях на сплаве 08Х18Н10 уже при нагрузке 0,5 Н наблюдаются микротрещины, расходящиеся от царапины, а увеличение нагрузки

на индентор до 2 Н приводит к скалыванию крупных фрагментов покрытия (рис. 5.14) и появлению микротрещин на границе с подложкой.

Из рис. 5.15 видно, что для покрытий на основе алюминидов Fe значения параметра L_k практически линейно растут с увеличением нагрузки на индентор. И, если для покрытия на сплавах Ст20880, X15Ю5, X23Ю5 и ХН32Т характерны близкие значения L_k , то для покрытий на стали 08Х18Н10 они практически в 2 раза выше.

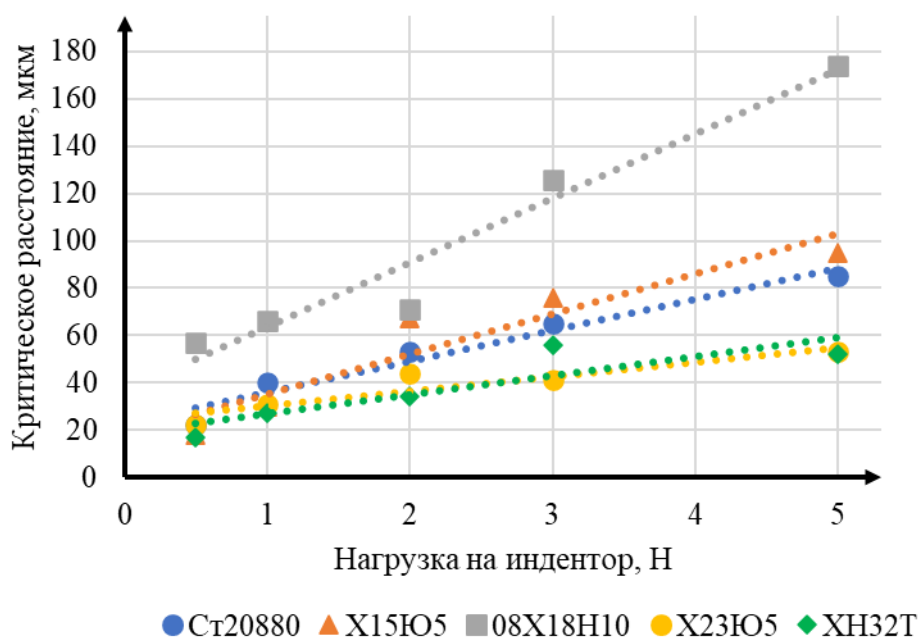


Рис. 5.15. Влияние нагрузки на индентор при царапании на изменение критического расстояния L_k в алюминидных покрытиях на сплавах основе Fe

Анализ характера изменения ширины царапины от прилагаемой нагрузки свидетельствует о близких механических характеристиках исследуемых покрытий (рис. 5.16). С ростом нагрузки происходит соразмерный рост ширины царапины, причем закон роста почти линейный. Рассчитанное среднее значение твердости царапанием покрытий на основе алюминидов Ni, характеризующее их истинное сопротивление разрыву, составило ~ 820 МПа (рис. 5.17). Значительно больший разброс значений твердости при царапании наблюдается в покрытиях на основе алюминидов Fe. Для покрытий на сплавах Ст20880, X15Ю5 и X23Ю5 значения твердости при царапании покрытий оказались очень близкими и составили 390, 375 и 380 МПа соответственно. Дополнительное легирование алюминидного покрытия

никелем (в случае сплавов 08X18H10 и ХН32Т) приводит к значительному увеличению твердости при царапании до уровня ~ 680 МПа (рис. 5.17)

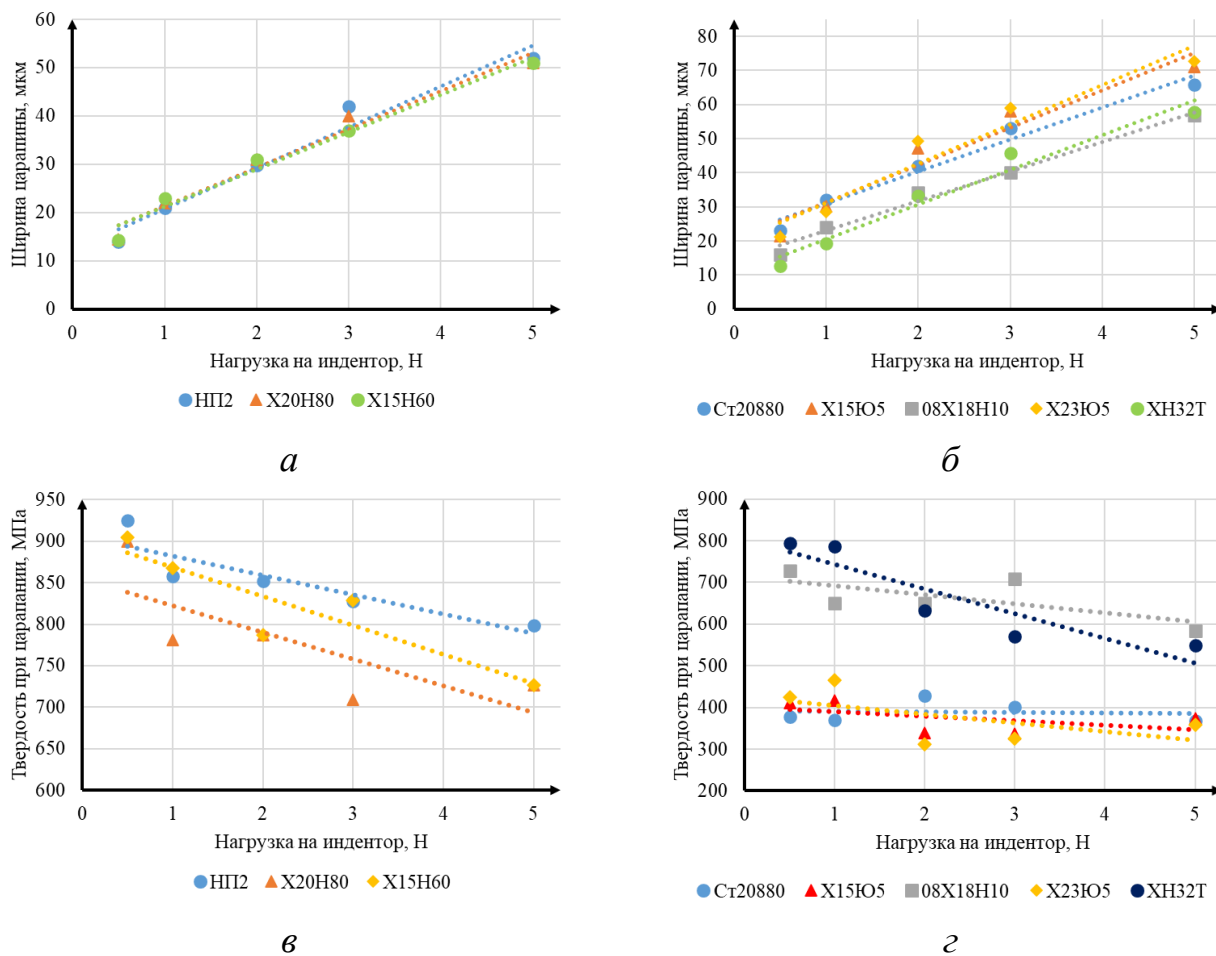


Рис. 5.16. Влияние нагрузки на индентор на изменение ширины царапины (а, б) и твердости при царапании (в, г) в покрытиях на основе алюминидов Ni (а, в) и Fe (б, г)

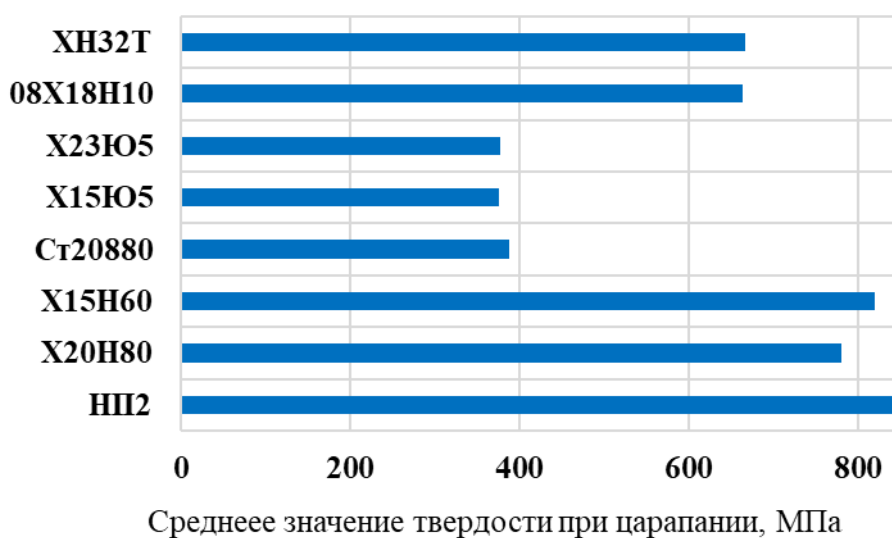


Рис. 5.17. Средние значения твердости при царапании покрытий на различных сплавах

Дополнительно приводили исследования адгезионной прочности алюминидных покрытий на сплавах X20H80 и X15Ю5 скретч-тестированием на трибометре UST-2 (см. главу 2). Исследования показали, что расслоений на границе раздела «покрытие-основа» не наблюдается. Трещинообразование происходит в материале покрытия, т.е. разрушение происходит по когезионному механизму. Причем наименее выражено в покрытиях на сплаве X20H80, что, вероятно, обусловлено его гетерогенной структурой и большей толщиной.

В ходе экспериментов были определены значения критической нагрузки L_c до разрушения покрытия, которые оказались близки и составили в среднем 10,014 Н для покрытия на сплаве X20H80 и 10,011 Н для покрытия на сплаве X15Ю5. С помощью конфокального микроскопа была измерена глубина проникновения индентора на входе в материал покрытия. Максимальная глубина проседания для сплава X20H80 составила 1,309 мкм, в то время как для покрытия на сплаве X15Ю5 - 5,4 мкм (рис. 5.18, 5.19).

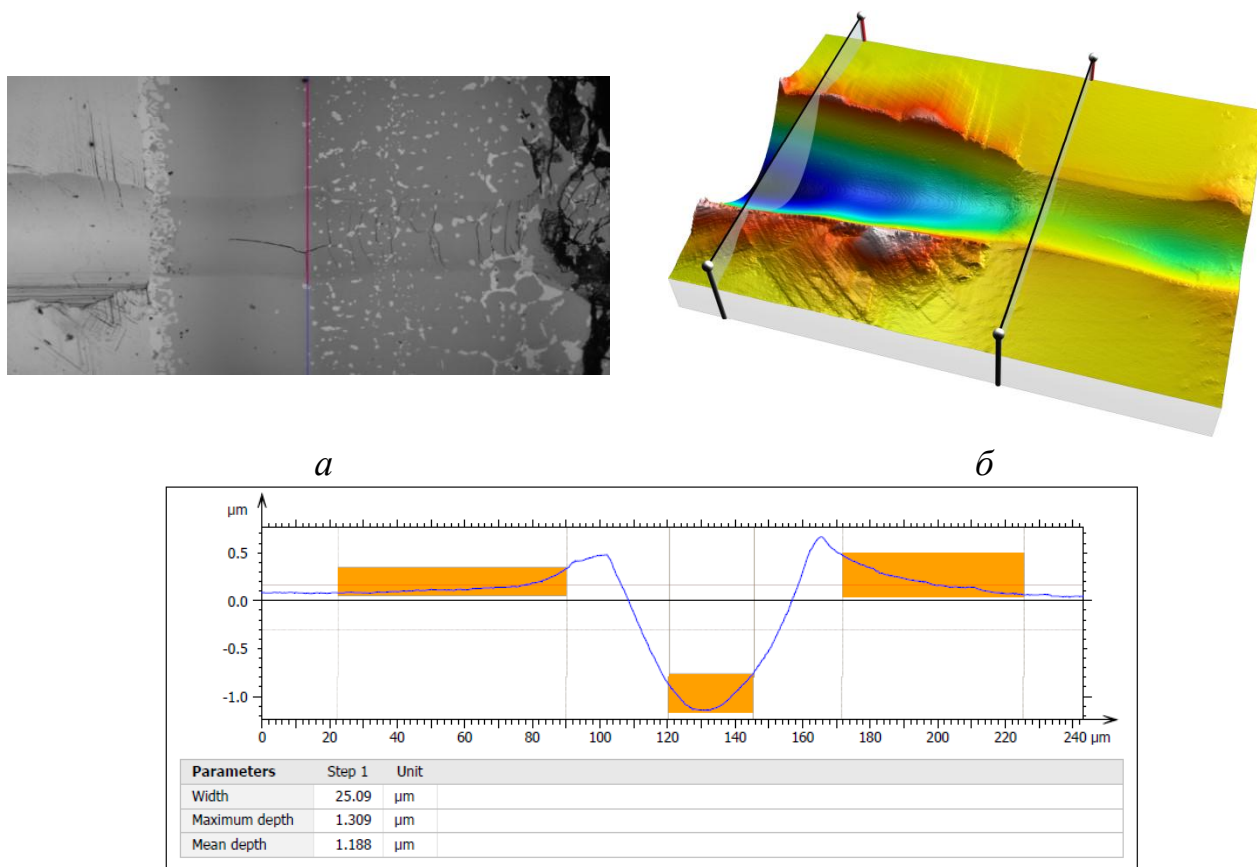


Рис. 5.18. Микроструктура покрытия на сплаве X20H80 после скретч-тестирования (а), конфокальное изображение (б) и профилограмма профиля сечения покрытия (в)

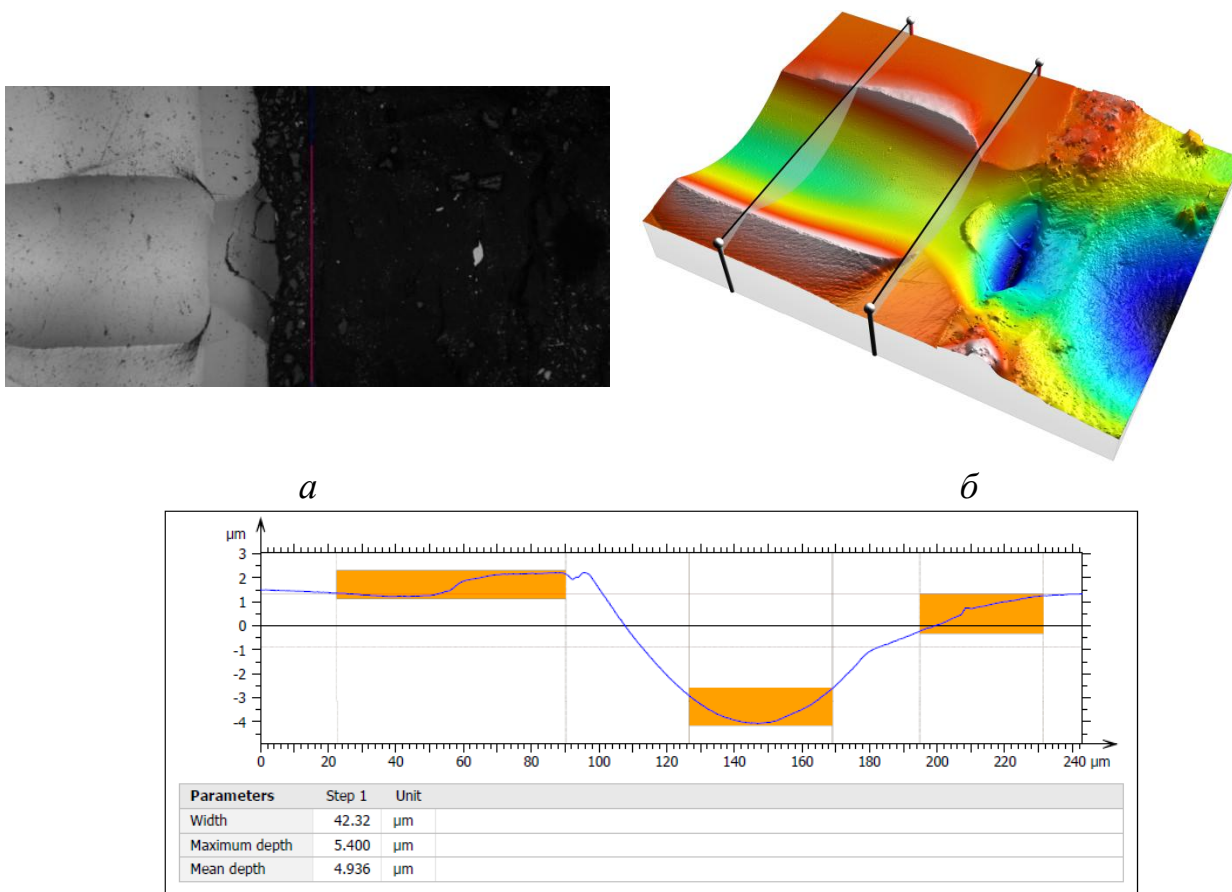


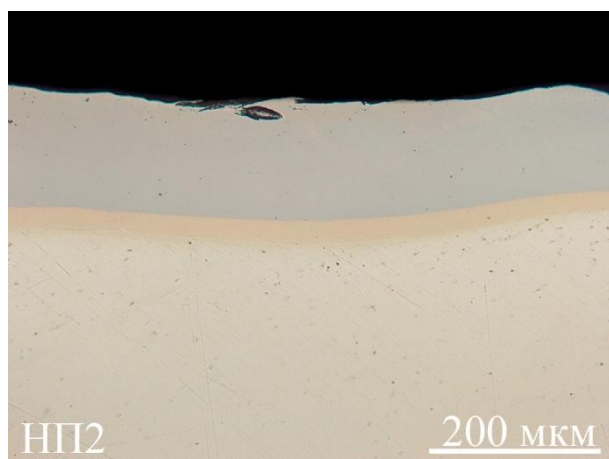
Рис. 5.19. Микроструктура покрытия на сплаве X15Ю5 после скретч-тестирования (а), конфокальное изображение (б) и профилограмма профиля сечения покрытия (в)

Таким образом, в системе «твердое покрытие - мягкая подложка», которую представляют собой интерметаллидные покрытия на основе алюминидов Ni и Fe, реализуется механизм так называемого вязкого разрушения, при котором отслоение и скалывание покрытий происходит только при очень больших нагрузках, или в случае слабой адгезии. Основными для данной системы являются механизмы когезионного разрушения.

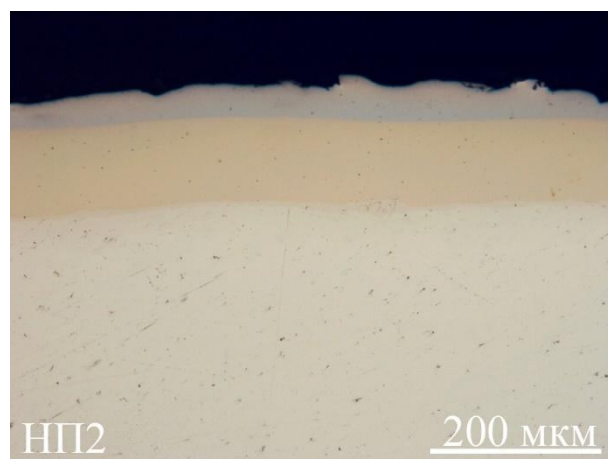
Стойкость покрытий к термоударам оценивали при циклическом нагреве и охлаждении, т. к. известно, что в процессе нагрева и охлаждения в соединении возникают термические напряжения, приводящие к отслоению покрытия от подложки, если величина этих напряжений превысит прочность адгезионной связи между покрытием и подложкой. Исследуемые покрытия нагревали до максимальной температуры 1100 °С и, затем, охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Циклы «нагрев -охлаждение» повторяли не менее 50 раз. Время

цикла составляло 15 мин. Микроструктуру покрытий (в том числе и контроль сплошности соединения) изучали на оптическом микроскопе.

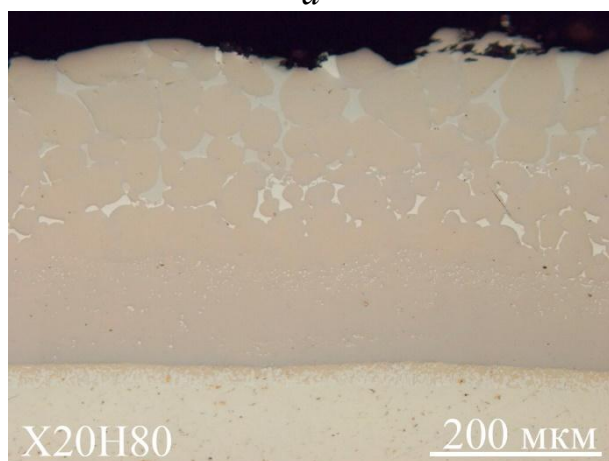
Установлено, что экстремальное воздействие на соединение в виде многократного осуществления циклов нагрева и охлаждения не привело к трещинообразованию ни в самих исследуемых покрытиях, ни на границе с соответствующими металлическими подложками (рис. 5.20). Полученный результат свидетельствует о высокой работоспособности алюминидных покрытий в условиях действия термических ударов.



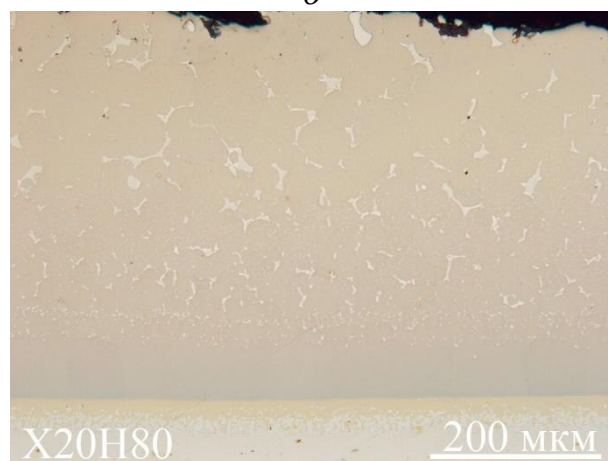
a



б



в



г

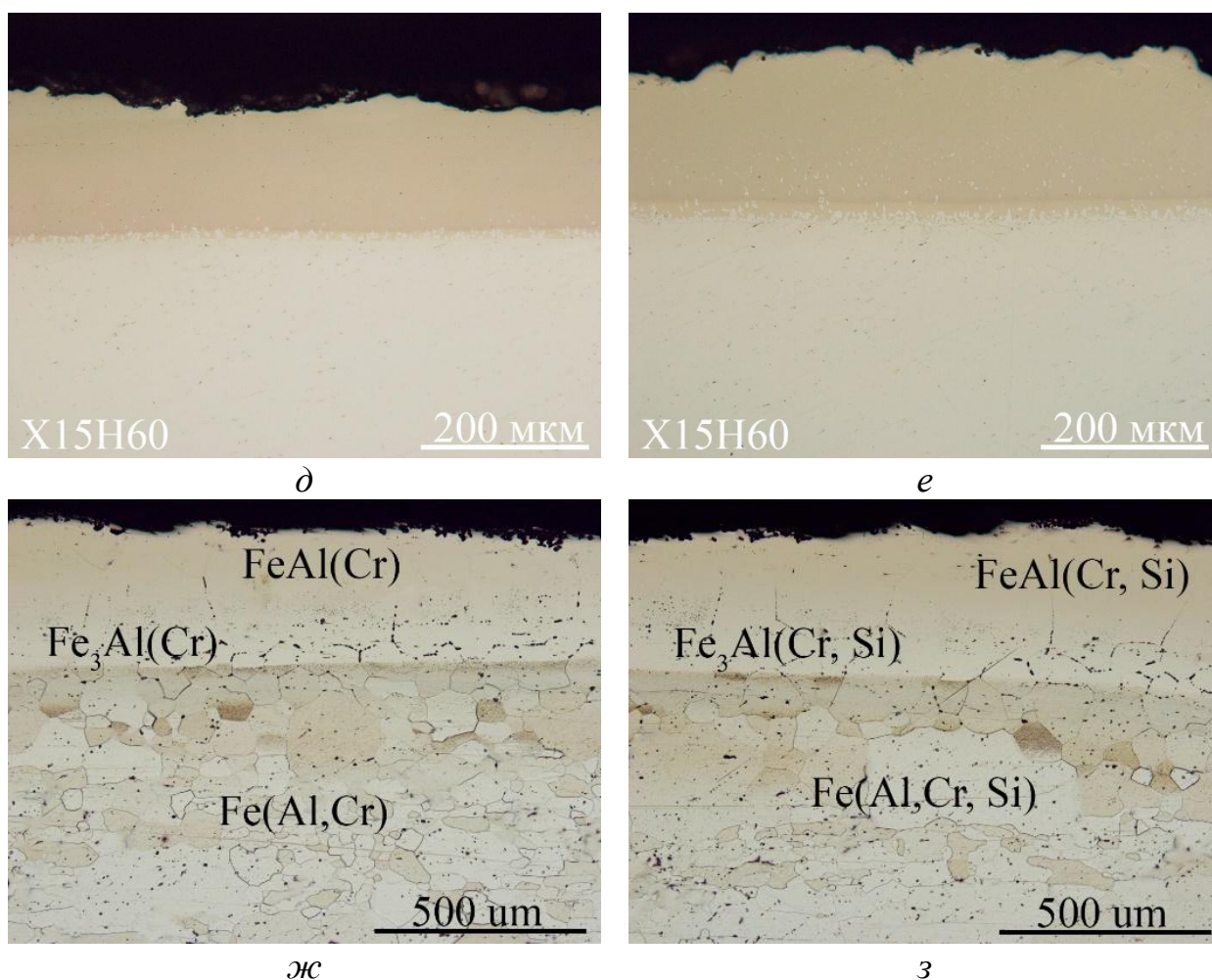


Рис. 5.20. Микроструктура образцов с алюминидными покрытиями на сплавах НП2 (*а, б*), Х20Н80 (*в, г*), Х15Н60 (*д, е*), Х15Ю5 (*ж, з*) до испытаний (*а, в, д, ж*) и после 50 циклов нагрева и охлаждения по режиму 1100-20 °С (*б, г, е, з*)

5.5 Исследование износостойкости алюминидных покрытий методом газоабразивного изнашивания

Оценивая надежность и ресурс работы покрытий, необходимо учитывать, что нередко они эксплуатируются в сложных условиях, когда окисление и коррозия поверхностных слоев сопровождаются интенсивным эрозионным воздействием скоростного газового потока продуктов сгорания [234]. В настоящее время выявлены следующие виды эрозионного изнашивания материалов: газозерозийное, газоабразивное, газочапельное, гидроэрозионное и кавитационное. Каждый вид эрозионного изнашивания поверхности материала может сопровождаться дополнительными коррозионными поражениями, усиливающими процесс эрозионного разрушения [235]. Результатом такого разрушительного воздействия является растрескивание и осыпание очагов

коррозии, снижающих сопротивление усталости металла и провоцирующих ускоренное разрушение изделий [236]. В связи с этим важным является проведение испытаний эрозионной стойкости алюминидных покрытий.

Эрозионная стойкость определяется способностью выдерживать ударно-абразивное воздействие твердых или жидких частиц без существенного ухудшения физико-механических и защитных свойств. Оценку эрозионной стойкости алюминидных покрытий, сформированных на подложках из чугуна марки ЧХЗ и сплава ХН32Т, осуществляли в режиме газоабразивного изнашивания по методике, изложенной в главе 2. Испытания образцов сплавов с покрытиями при температуре 600°C показали (рис. 5.21), что на их изношенных поверхностях формируются лунки от ударов абразивных частиц. Размеры лунок составляют 20-50 мкм, что значительно меньше размеров использованного абразива.

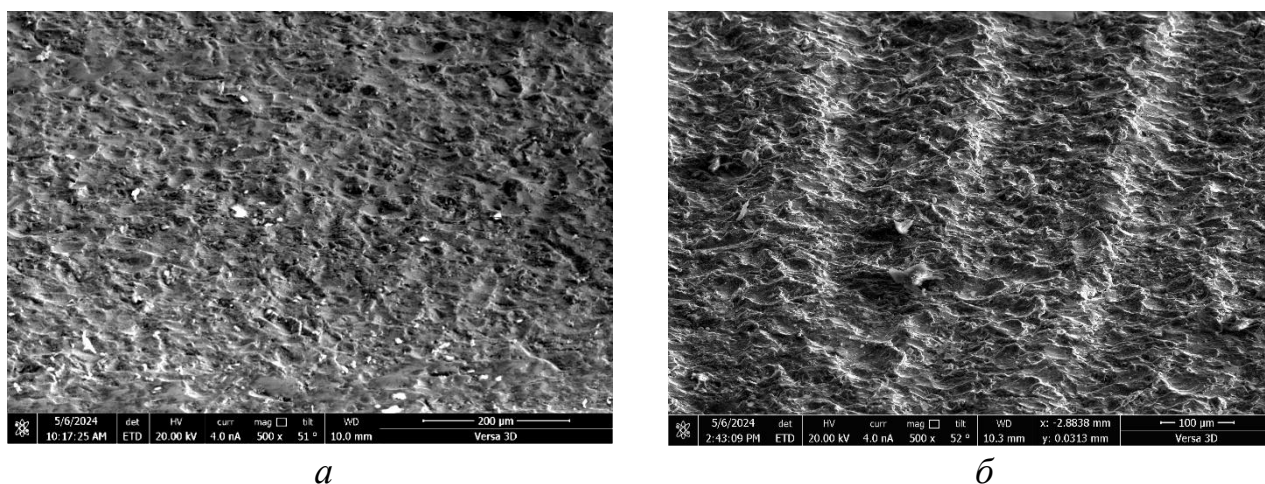


Рис. 5.21. Изношенная при температуре 600 °С поверхность алюминидного покрытия на сплавах ХН32Т (*а*) и ЧХЗ (*б*)

Исследование процессов деструкции поверхностных слоев покрытий под воздействием газоабразивного потока осуществляли методом ионного травления, реализованным на электронно-ионном микроскопе Versa 3D (FEI). Выявлено, что в результате воздействия абразива происходит интенсивная пластическая деформация алюминидных покрытий, которая локализуется в тонком поверхностном слое толщиной 5-7 мкм (рис. 5.22). В данной зоне наблюдается проскальзывание и поворот микрообъемов материала, которые идентифицируются по появлению затемненных участков в ионном режиме работы микроскопа.

Вероятно, механизм изнашивания покрытия заключается в отделении его поверхностных микрообъемов в результате малоциклового усталости в условиях многократного пластического передеформирования материала под ударами абразивных частиц при достижении критического уровня накопленных повреждений.

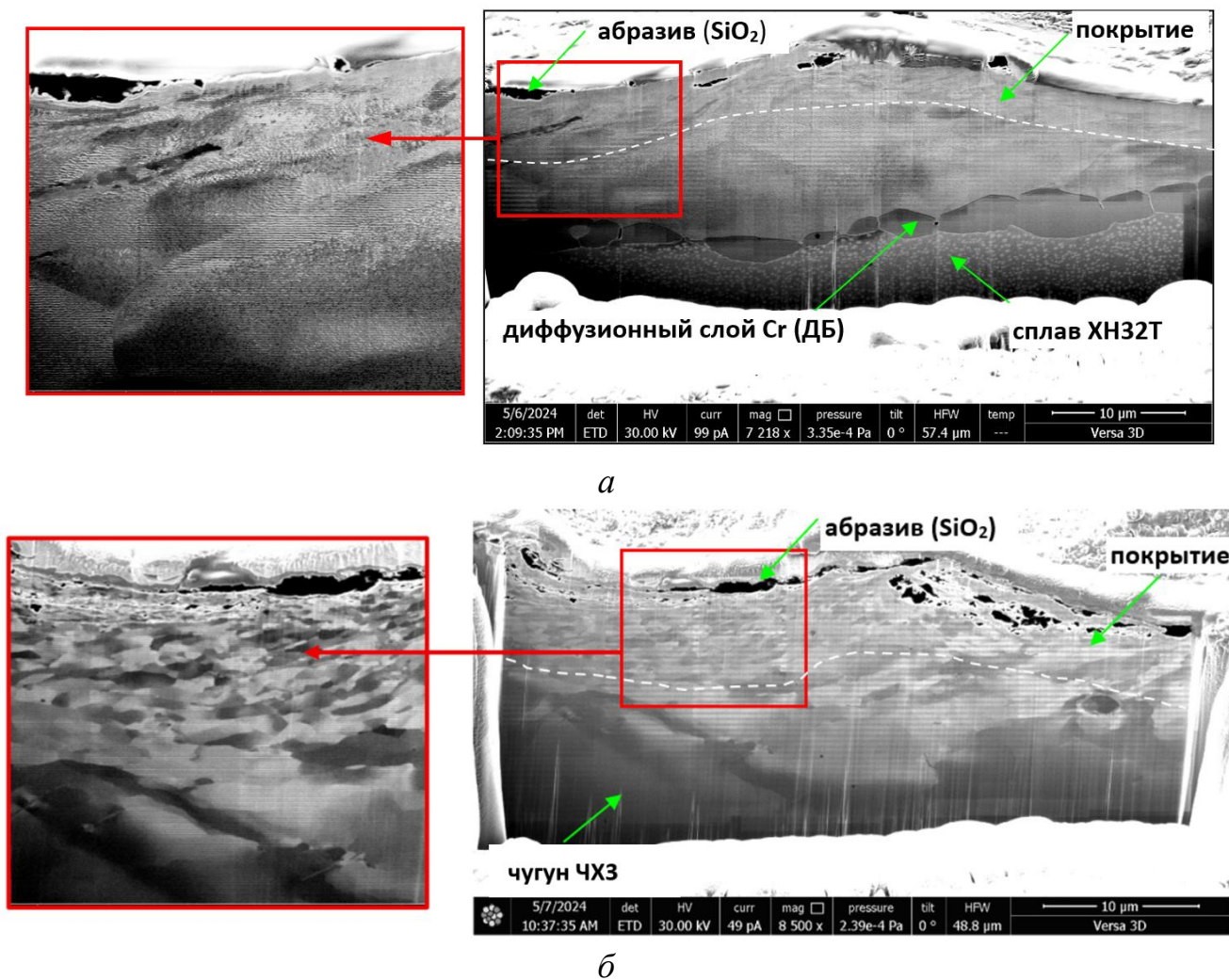


Рис. 5.22. Сечение поверхностного слоя покрытия на сплавах ХН32Т (а) и ЧХ3 (б) после испытания на газоабразивное изнашивание при температуре 600 °С

Вместе с тем, достаточная твердость и прочность покрытия препятствуют интенсивному формированию на поверхности микростружки, а также внедрению в поверхность крупных осколков абразива., что подтверждается данными элементного анализа (рис. 5.23)

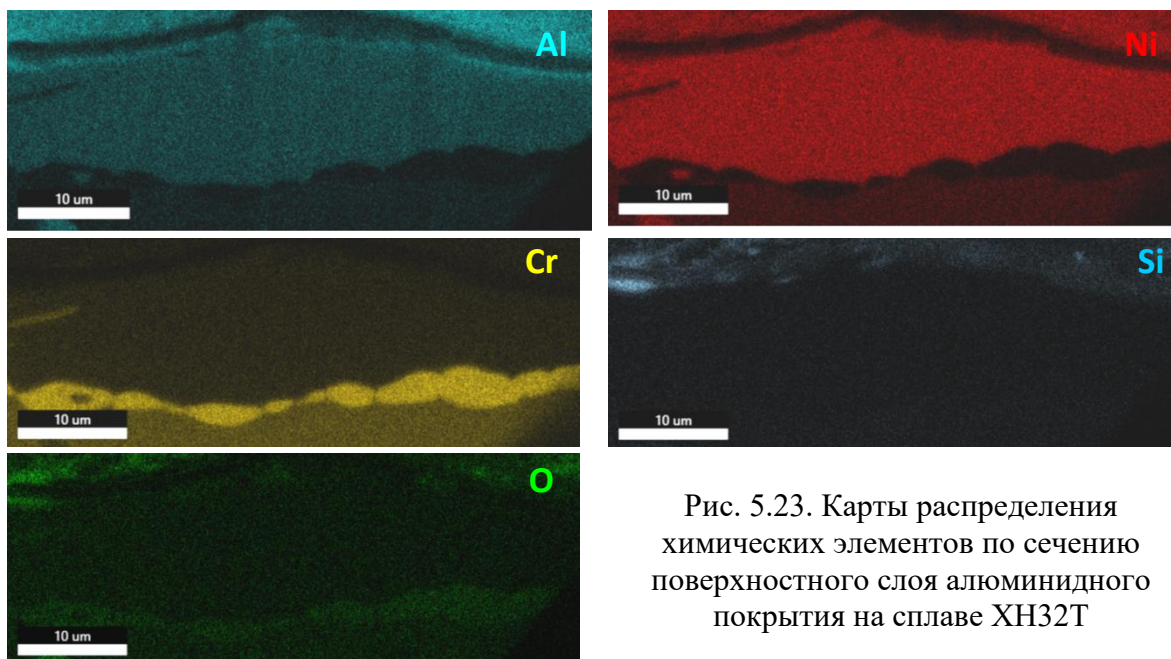
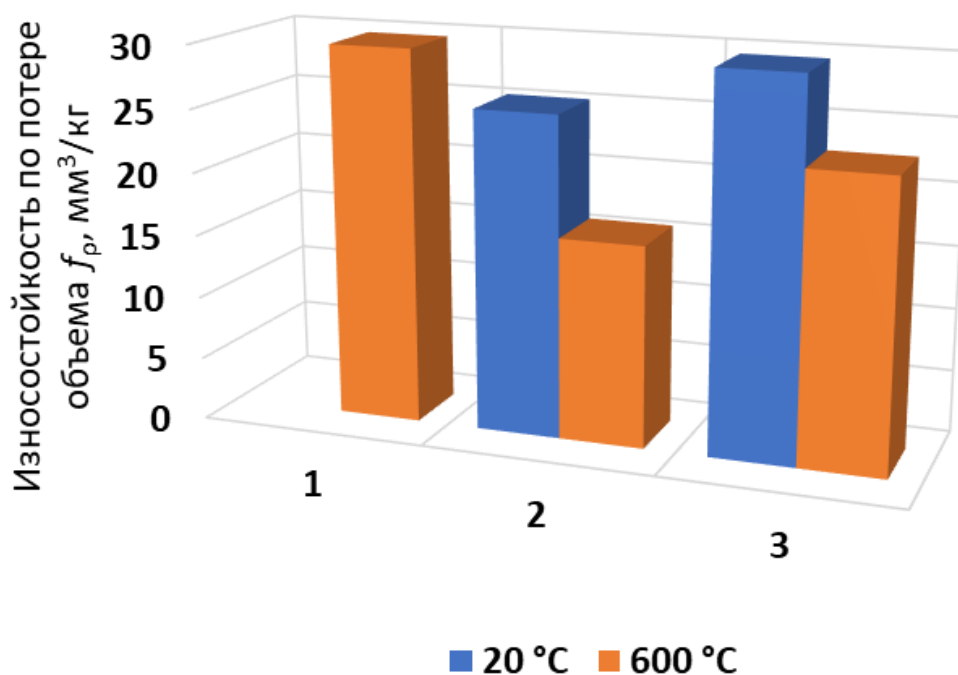


Рис. 5.23. Карты распределения химических элементов по сечению поверхностного слоя алюминидного покрытия на сплаве ХН32Т

Установлено, что повышение температуры испытаний до 600°C приводит к росту стойкости алюминидных покрытий к газоабразивному изнашиванию на 37 % и на 23 % для покрытия на сплаве ХН32Т и ЧХ3, соответственно, по сравнению с покрытиями, испытанными при комнатной температуре. Это можно объяснить увеличением пластичности покрытий при повышении температуры, что снижает вероятность растрескивания и выкрашивания их микрообъемов при ударном высокоэнергетическом воздействии абразивных частиц.

В качестве эталонных значений взяли сопоставимые экспериментальные данные по газоабразивной износостойкости наплавленного металла состава 500Х23ГС2Б7М7ФВ2, полученного с использованием наплавочных электродов ESAB ОК Weartrode 65Т, применяющихся для наплавки деталей, подверженных абразивному износу и работающих при повышенных температурах. Как можно видеть из представленного графика (рис. 5.24), алюминидные покрытия демонстрируют повышенную в сравнении с эталоном стойкость высокотемпературному газоабразивному износу: абсолютные значения этого показателя для покрытия на сплаве ХН32Т почти на 50 %, а для покрытия на чугуне на 25 %, выше, чем у эталонного образца.



1 – эталон; 2 – алюминидное покрытие на сплаве ХН32Т;
 3 – алюминидное покрытие на чугуне ЧХ3
 Рис. 5.24. Удельный износ f_p образцов при газоабразивном изнашивании

5.6 Моделирование поведения алюминидных покрытий в условиях действия контактных нагрузок и температурного поля

Метод конечных элементов (МКЭ) является широко применяемым численным методом для анализа различных характеристик сложных объектов. Он основывается на разбиении исследуемого объекта на множество малых элементов, называемых конечными элементами, каждый из которых описывается определенной математической моделью. МКЭ позволяет учитывать сложную геометрию, неоднородные материалы и различные нагрузки, что делает его мощным инструментом для анализа. Влияние контактных нагрузок на напряженно-деформированное состояние системы «подложка-алюминидное покрытие» моделировали в специализированной программе MSC.Marc.

Анализ распределения вертикальной составляющей деформации по сечению образца с покрытием на основе алюминидов (рис. 5.25, 5.26) показал, что под индентором развивается зона деформации сжатия, а справа и слева от царапины – зоны деформации растяжения.

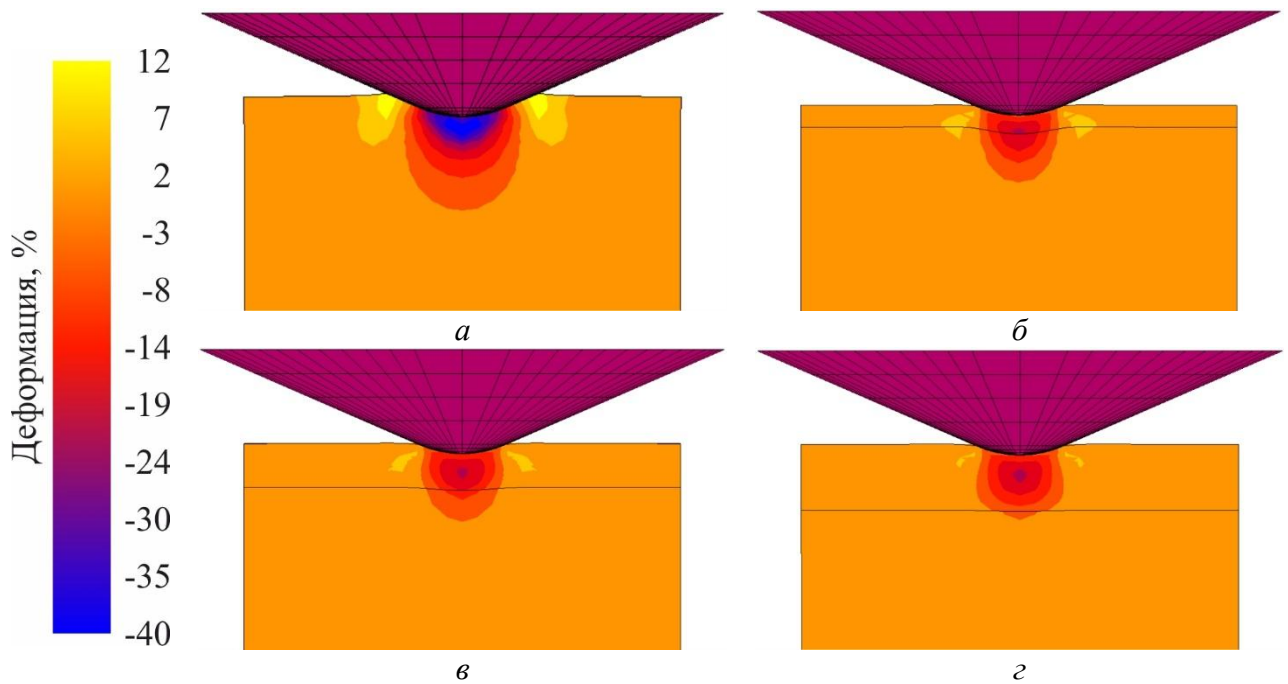


Рис. 5.25. Распределение пластической деформации в направлении, нормальном к поверхности покрытия системы Ni-Al при погружении индентора.
Толщина интерметаллидного покрытия: *a* – 0 мкм, *б* – 50 мкм, *в* – 100 мкм, *г* – 150 мкм

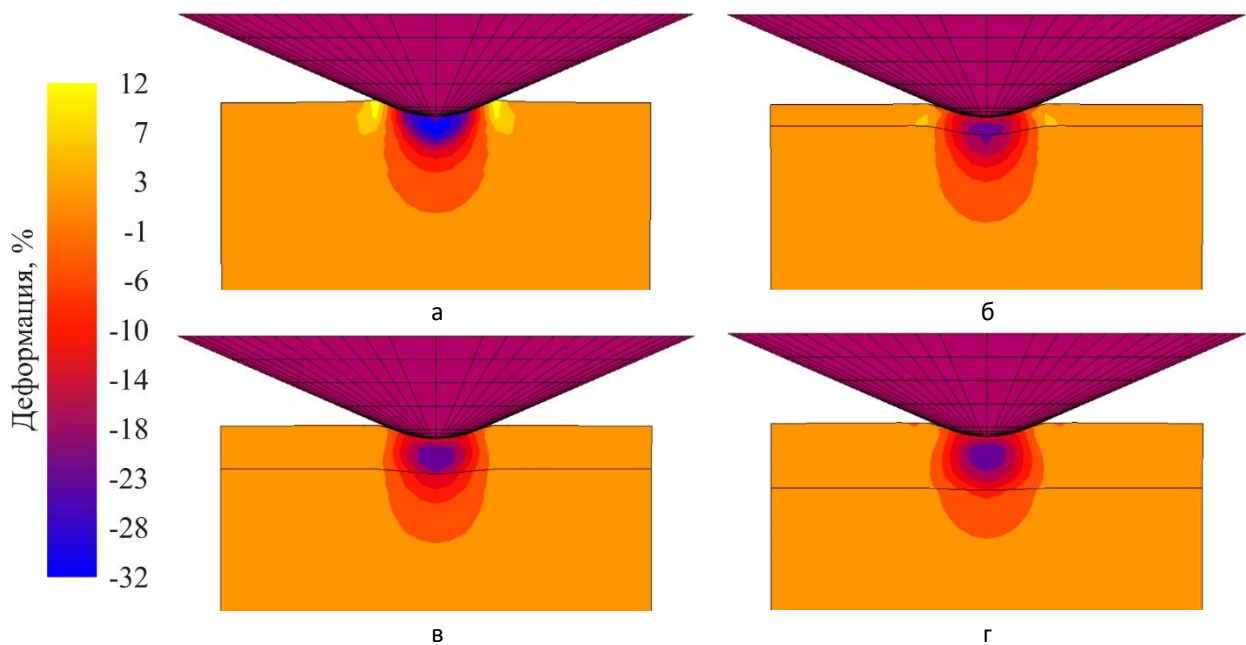
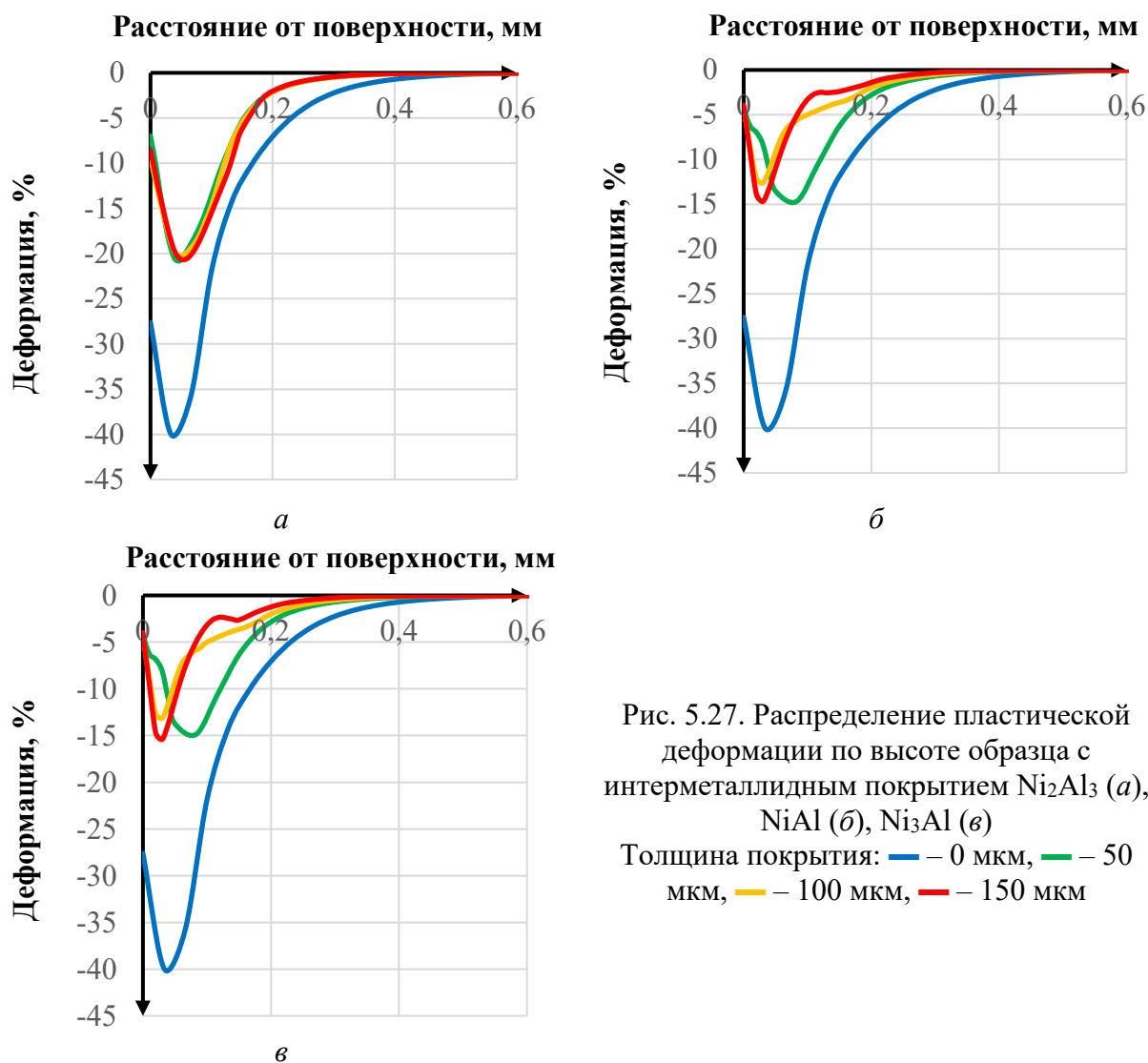
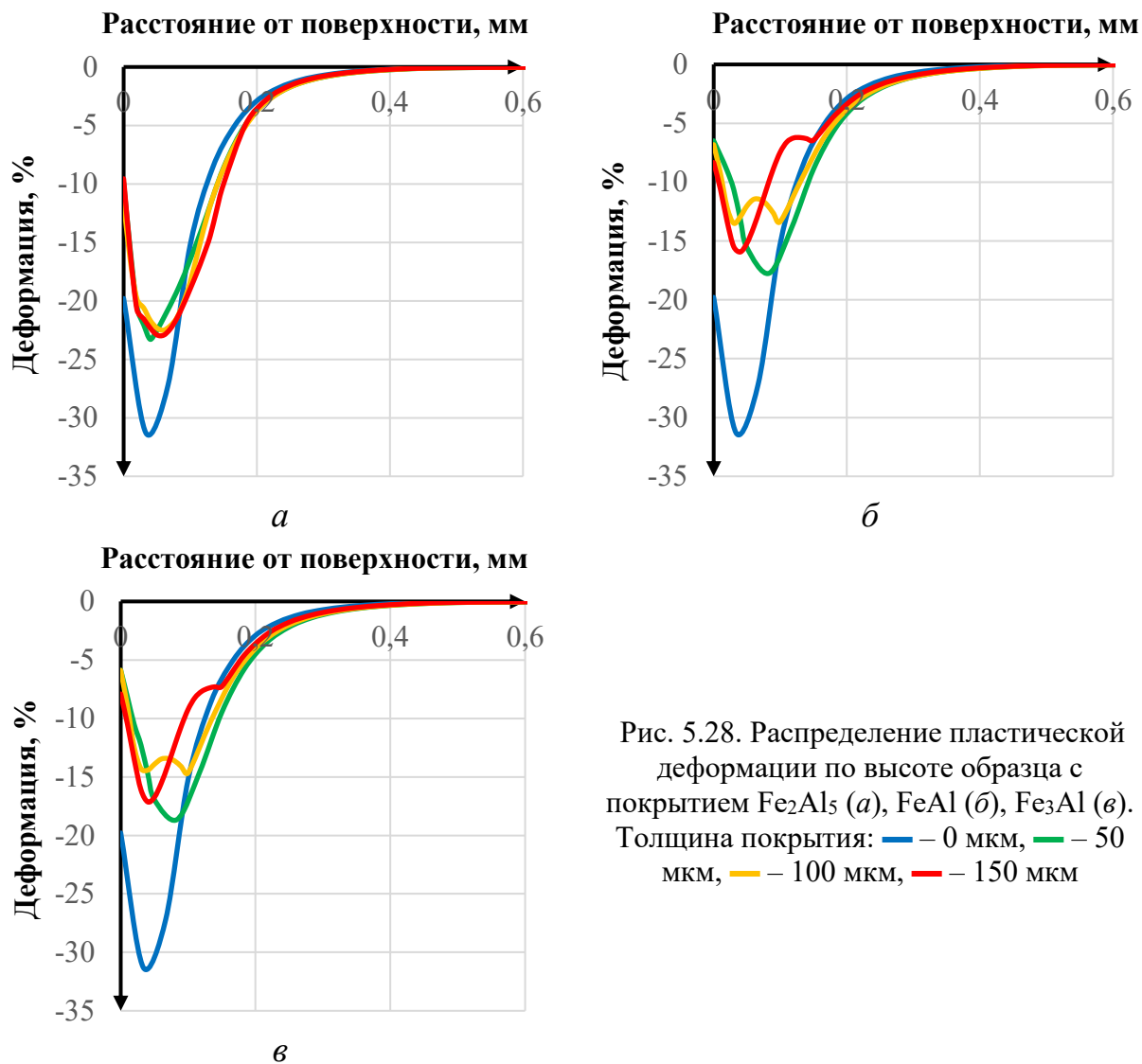


Рис. 5.26. Распределение пластической деформации в направлении, нормальном к поверхности покрытия системы Fe-Al при погружении индентора.
Толщина покрытия: *a* – 0 мкм, *б* – 50 мкм, *в* – 100 мкм, *г* – 150 мкм

При толщине покрытия системы Ni-Al менее 150 мкм никель НП2 под покрытием не деформируется. Увеличение толщины покрытия не оказывает влияния на глубину распространения пластической деформации, но позволяет снизить величину деформации (рис. 5.27). Для случая покрытия системы Fe-Al

увеличение толщины последнего не оказывает влияния на глубину распространения пластической деформации для покрытия Fe_2Al_5 и уменьшает глубину распространения пластической деформации ~ 40 мкм для покрытий FeAl и Fe_3Al (рис. 5.28).





При продольном перемещении индентора перед ним возникает зона пластических деформаций сжатия, а вдоль поверхности царапины формируется зона деформаций растяжения (рис. 5.29, 5.30). При достижении толщины покрытия в 150 мкм, основные деформации локализуются в покрытии, не достигая подложки.

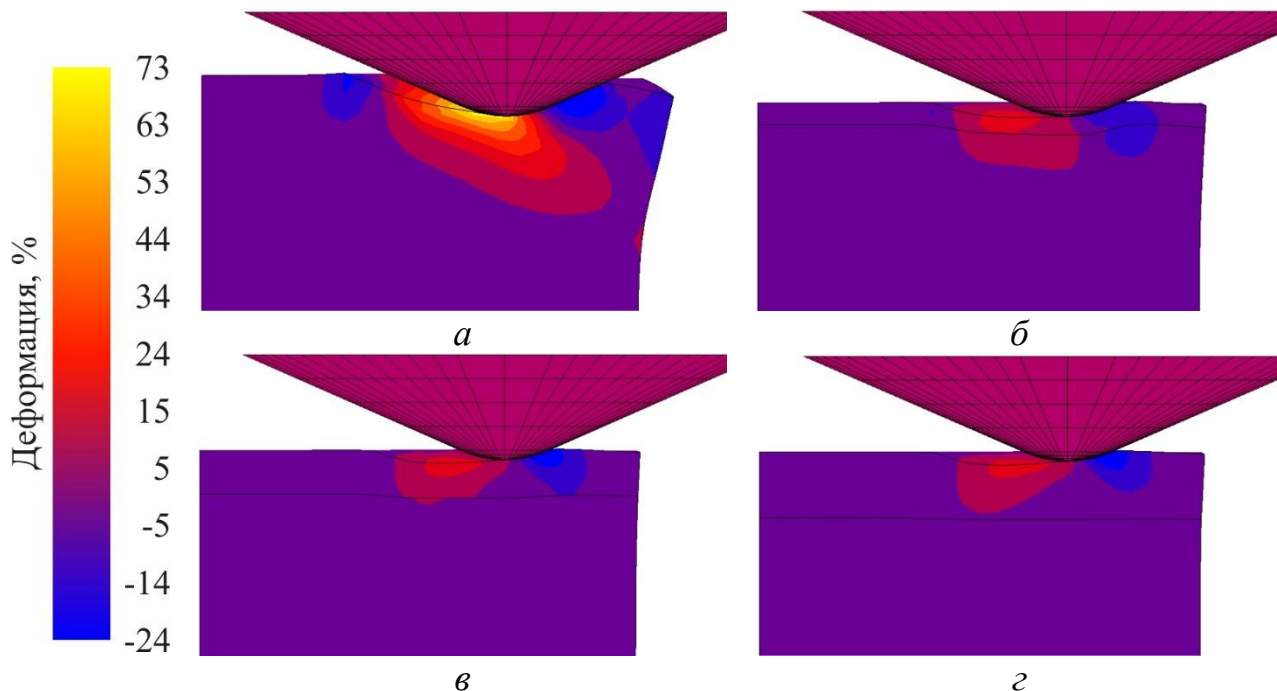


Рис. 5.29. Распределение пластической деформации в направлении перемещения индентора вдоль поверхности покрытия системы Ni-Al.
Толщина покрытия: *a* – 0 мкм, *б* – 50 мкм, *в* – 100 мкм, *г* – 150 мкм

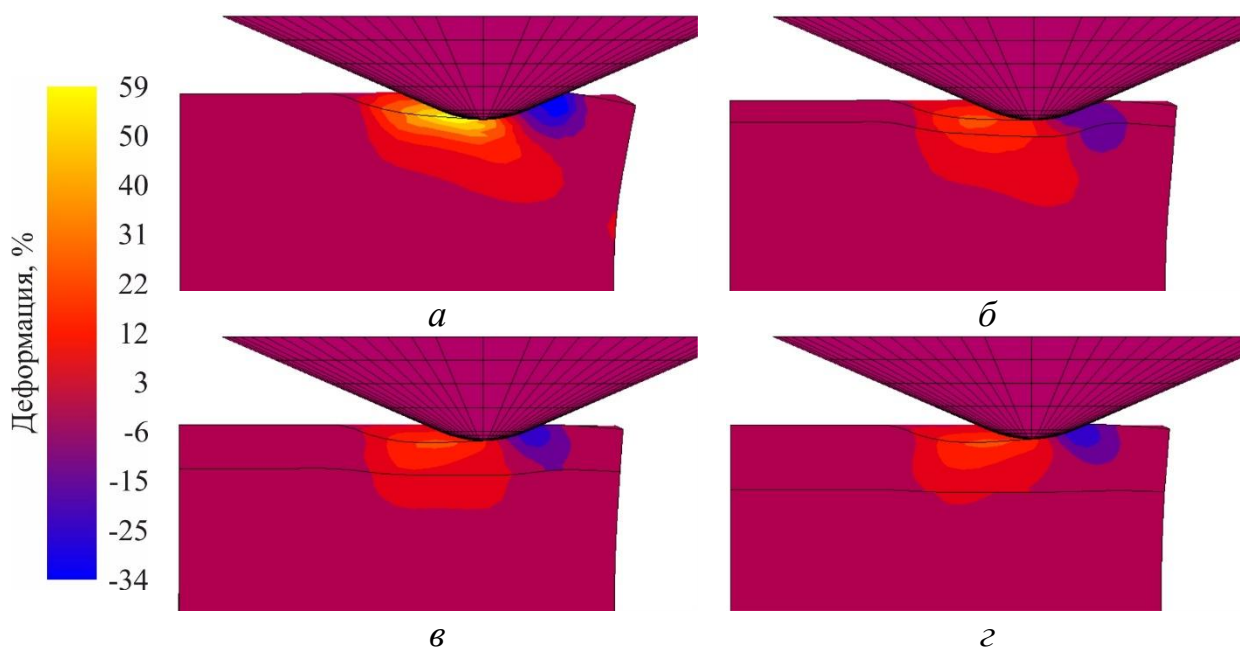
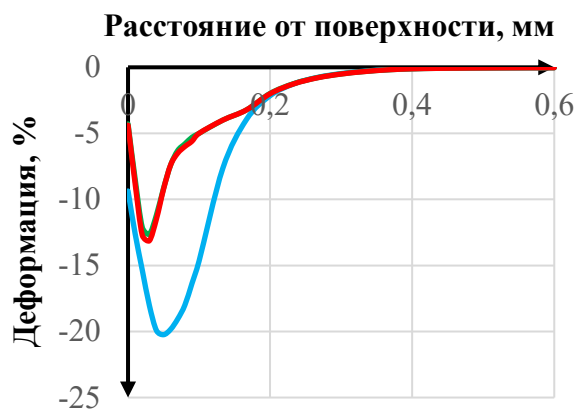


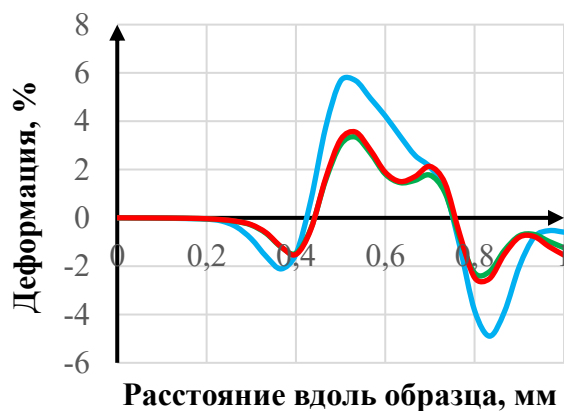
Рис.5.30. Распределение пластической деформации в направлении перемещения индентора вдоль поверхности покрытия системы Fe-Al.
Толщина покрытия: *a* – 0 мкм, *б* – 50 мкм, *в* – 100 мкм, *г* – 150 мкм

Сравнение результатов индентирования покрытий различного состава показало, что использование покрытий на основе NiAl (FeAl) и Ni₃Al (Fe₃Al) позволяет снизить как максимальную величину пластической деформации, так и глубину проникновения индентора на ~30-40%, по сравнению с покрытием из

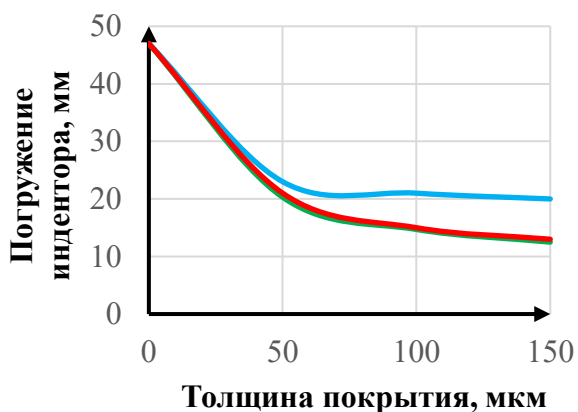
Ni_2Al_3 (Fe_2Al_5), что связано с повышенной хрупкостью последних. В тоже время различия в результатах для NiAl (FeAl) и Ni_3Al (Fe_3Al) практически отсутствуют (рис. 5.31 - 5.48).



a

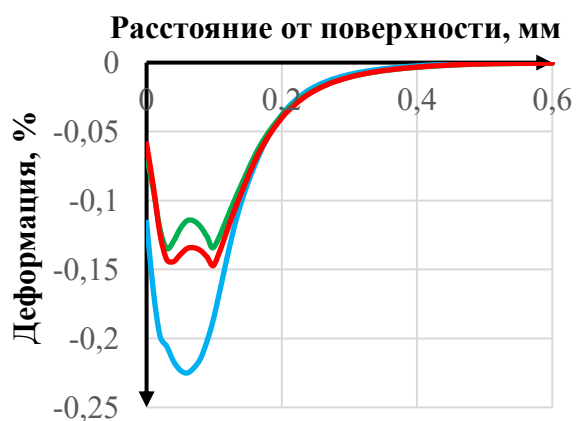


б

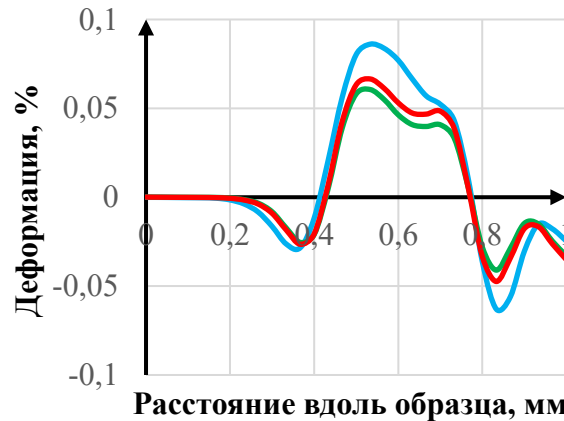


в

Рис. 5.31. Распределение пластической деформации по высоте образца (*a*), горизонтальной составляющей пластической деформации вдоль подложки (*б*) и зависимость глубины погружения индентора от толщины покрытия (*в*) при постоянной нагрузке: — Ni_2Al_3 , — NiAl , — Ni_3Al



a



б

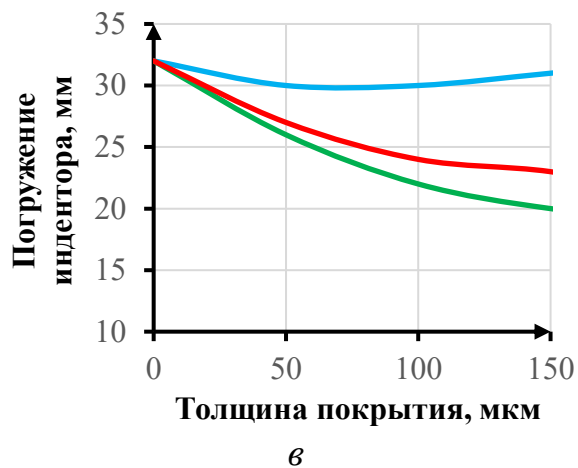


Рис. 5.32. Распределение пластической деформации по высоте образца (*a*), горизонтальной составляющей пластической деформации вдоль стального слоя (*б*) и зависимость глубины погружения индентора от толщины покрытия (*в*) при постоянной нагрузке: — Fe_2Al_5 , — FeAl , — Fe_3Al

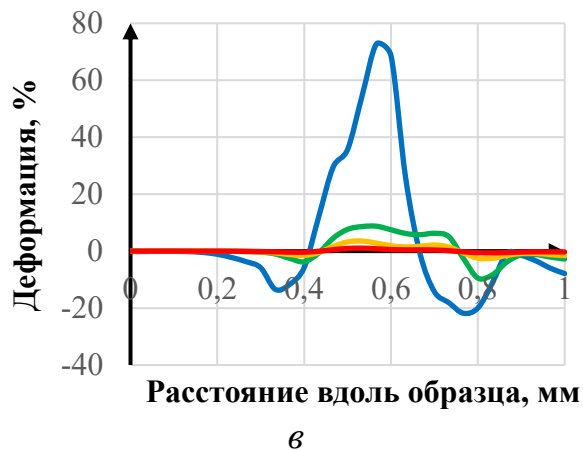
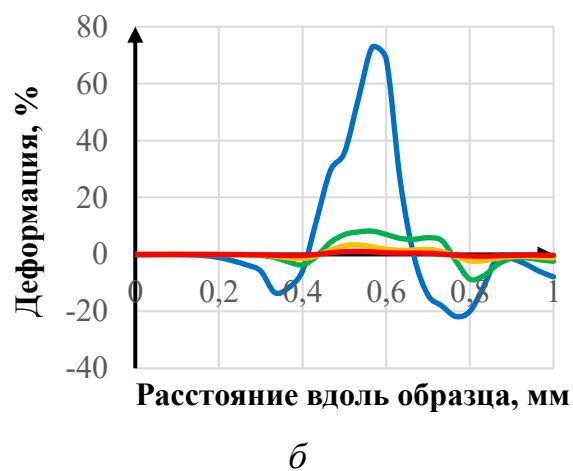
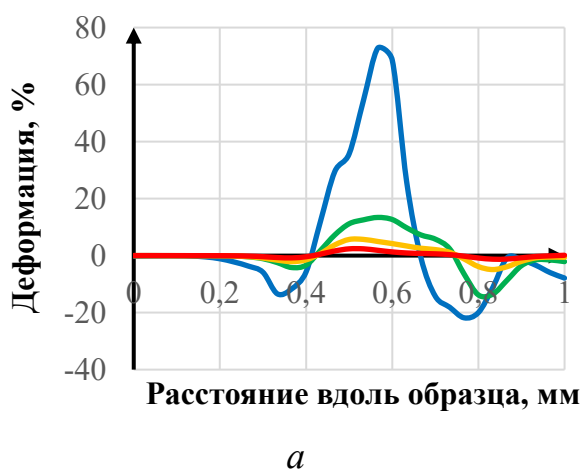


Рис. 5.33. График распределения горизонтальной составляющей пластической деформации подложки с интерметаллидным покрытием Ni_3Al_2 (*a*), NiAl (*б*), Ni_3Al (*в*). Толщина покрытия: — 0 мкм, — 50 мкм, — 100 мкм, — 150 мкм

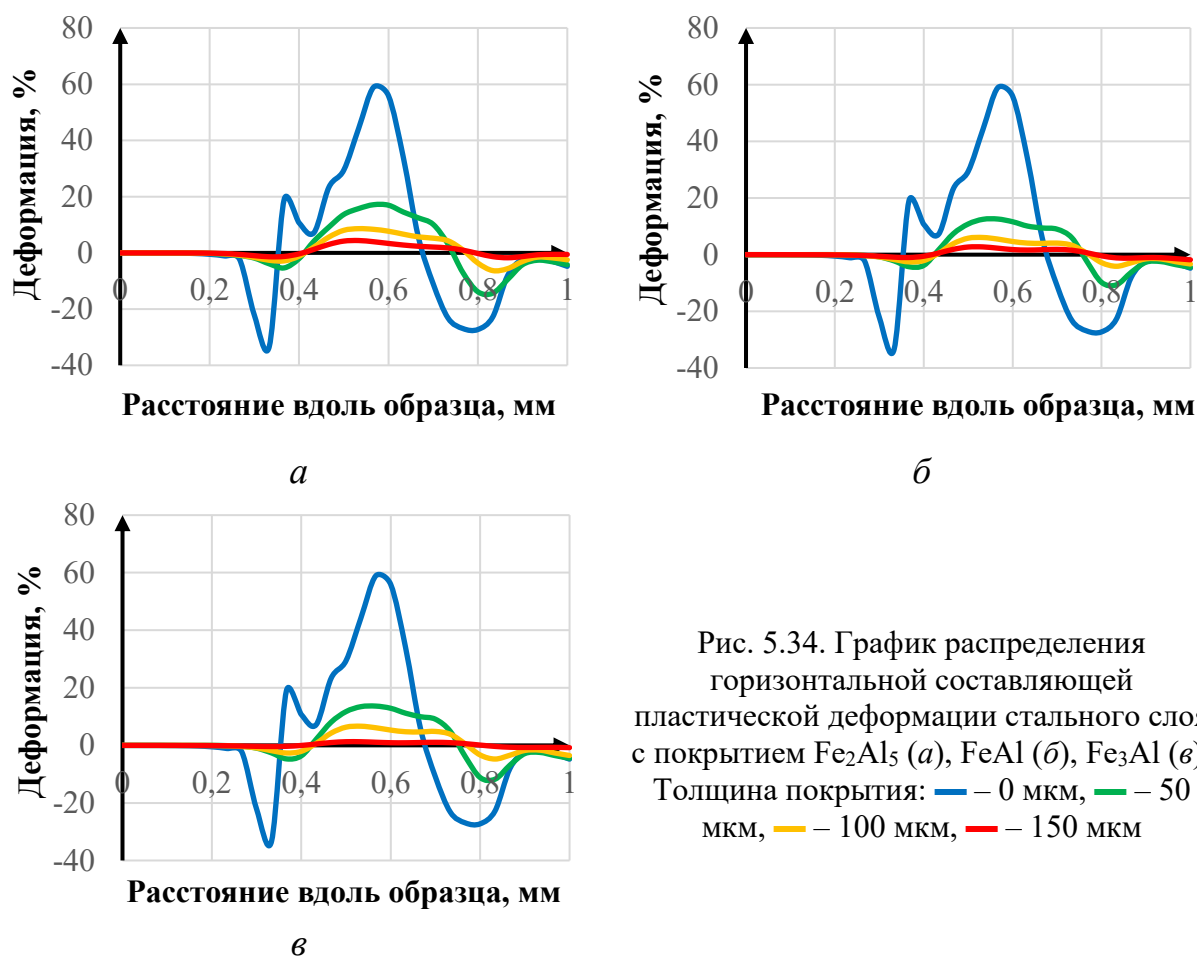


Рис. 5.34. График распределения горизонтальной составляющей пластической деформации стального слоя с покрытием Fe_2Al_5 (*а*), FeAl (*б*), Fe_3Al (*в*). Толщина покрытия: — 0 мкм, — 50 мкм, — 100 мкм, — 150 мкм

Таким образом, использование алюминидных покрытий при воздействии на них контактных нагрузок рационально при их толщине больше 150 мкм, что обеспечивает локализацию основных деформаций в покрытии и целостность защищаемого материала.

Жаростойкие покрытия на основе алюминидов Ni и Fe часто подвержены воздействию сверхвысоких температур. Ввиду относительно низкой теплопроводности алюминидов Ni и Fe, покрытия на их основе можно рассматривать как термобарьерные материалы, которые позволяют защитить подложку от воздействия высоких температур при условии ее активного охлаждения. Моделирование распределения температурного поля по сечению композиций стальная подложка + покрытие NiAl (FeAl) в *COMSOL Multiphysics* при температуре поверхности покрытия 1400 °C показало (рис. 5.35, 5.36), что время выхода на стационарный режим для всех моделируемых толщин покрытий примерно одинаково и меняется от ~0,15-0,2 с для покрытия толщиной 50 мкм до ~0,35-0,45 с при толщине 300 мкм.

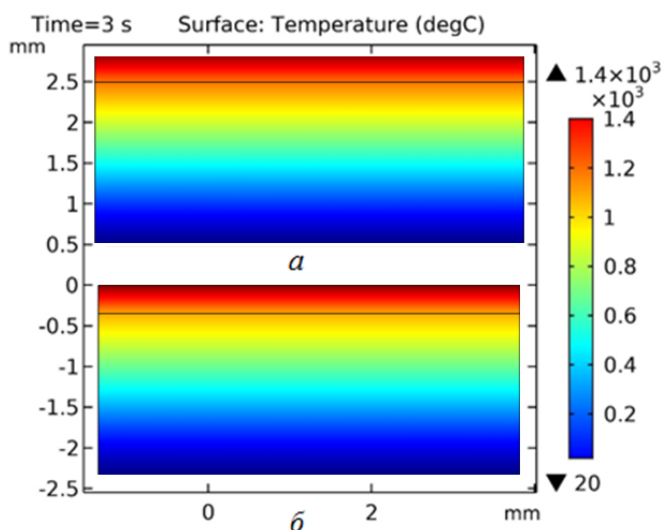


Рис. 5.35. Модель распределения температурного поля по сечению композиции подложка + покрытие NiAl (а) и FeAl (б) с толщиной покрытия 300 мкм

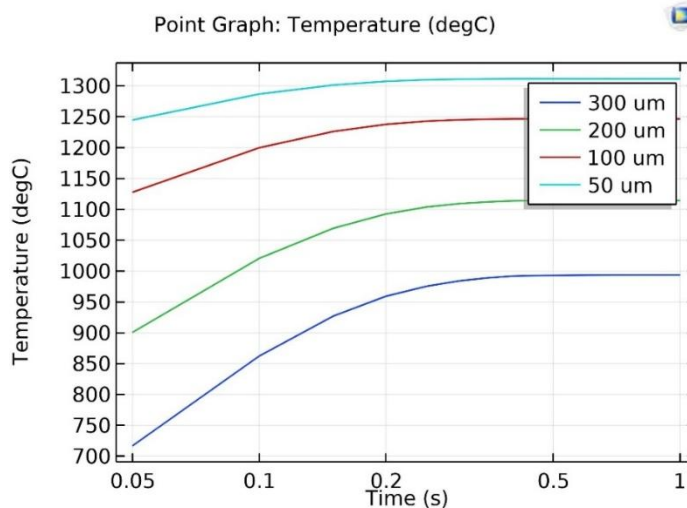


Рис.5.36. Зависимости времени выхода на стационарный режим от толщины покрытия

При этом максимальная температура подложки уменьшается до 1340 °С для покрытия толщиной 50 мкм и до ~950-1050 °С для покрытия толщиной 300 мкм (рис. 5.37).

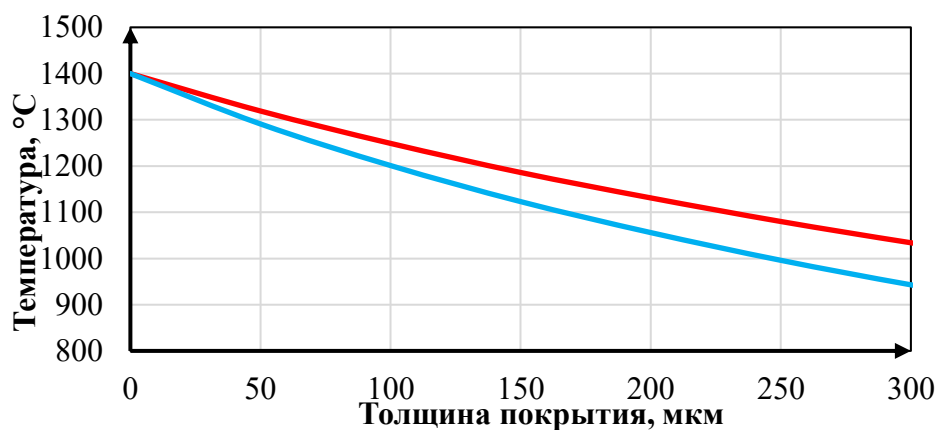


Рис. 5.37. Зависимость максимальной температуры подложки от толщины покрытия на основе алюминиды NiAl (—) и FeAl (—)

Выводы по главе 5

1. Независимо от типа алитруемого сплава, нанесение алюминидного покрытия приводит к снижению коэффициента теплопроводности композиции в сравнении с исходными сплавами. Увеличение содержание Cr в составе алюминидного покрытия снижает его теплопроводность за счет формирования на границе раздела «покрытие-сплав» отдельно расположенных богатых Cr вторичных фаз и прослоек высокохромистых включений. Относительно низкая теплопроводность алюминидных покрытий (7,2 - 14,5 Вт/(м×К)) делает их потенциальными материалами для использования в качестве термобарьерных слоев.

2. Алюминидные покрытия способствуют повышению удельного электрического сопротивления сплавов X20H80, X15H60, X15Ю5 и X23Ю5. При этом его изменение в процессе высокотемпературных нагревов определяется химическим составом подложки и покрытия, а также объемной долей последнего. Высокое удельное электрическое сопротивление в сочетании со стабильностью свойств при высокотемпературных нагревах позволяют рекомендовать алитированные прецизионные сплавы для нагревательных элементов электропечей.

3. Сроком службы алюминидных покрытий управляет взаимная диффузия между наружным алюминидным слоем и защищаемой подложкой. При прочих равных условиях увеличение температуры или уменьшение толщины слоя алюминидов приводит к существенному снижению длительности фазовых переходов, приводящих к деградации покрытия за счет снижения концентрации алюминия у его поверхности. Тормозящий диффузию алюминия диффузионный барьер на границе раздела «покрытие - Ni сплав», обеспечивает десятикратное увеличение срока службы покрытий на основе алюминидов Ni в сравнении с покрытиями на основе алюминидов Fe, у которых диффузионный барьер на границе «покрытие – сплав на основе Fe» отсутствует.

4. Сравнительная оценка жаростойкости покрытий на основе алюминидов Ni и сплавов X20H80 (X15H60) гравиметрическим методом при циклических испытаниях в окислительной среде показала, что потеря массы у сплавов

происходит сразу после начала нагрева, что связано с более низкой стойкостью образующегося на их поверхности оксида Cr_2O_3 в сравнении с оксидом Al_2O_3 , образующимся на поверхности покрытия.

5. Установлено, что в алюминидных покрытиях реализуется механизм вязкого разрушения, при котором отслоение и скалывание покрытий происходит только при очень больших нагрузках или в случае слабой адгезии. Превалирующим механизмом разрушения является когезионный. Термоциклирование с охлаждением на воздухе не приводит к трещинообразованию ни в исследованных алюминидных покрытиях, ни на границе с соответствующими металлическими подложками.

6. Исследование стойкости алюминидных покрытий на сплаве ХН32Т и чугуне ЧХЗ к газоабразивному изнашиванию показало, что при температуре 600°C их износостойкость выше, чем при комнатной температуре, на 37 % и 23 % соответственно. При 600°C стойкость к газоабразивному износу покрытия на сплаве ХН32Т почти на 50 %, а на чугуне на 25 %, выше, чем у эталонного образца (наплавленный металл состава 500Х23ГС2Б7М7ФВ2).

7. Конечно-элементное моделирование поведения покрытий в условиях действия контактных нагрузок и температурного поля показало следующее. Локализация основных деформаций в покрытии и целостность защищаемого материала обеспечиваются при толщине покрытия >150 мкм. Наличие алюминидного покрытия снижает максимальную температуру поверхности основы при условии ее активного охлаждения.

6.1 Разработка технологических рекомендаций по изготовлению секций газосборного колокола электролизера с алюминидным покрытием

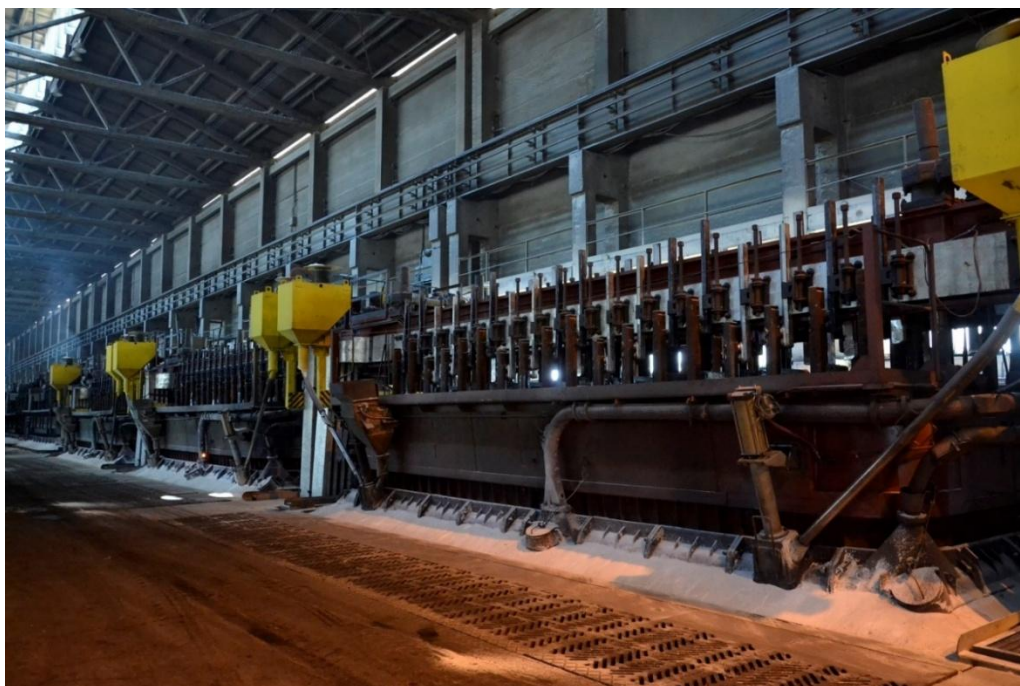
Одним из узлов оборудования алюминиевой промышленности, требующим защиты от высокотемпературного окисления, являются чугунные секции газосборного колокола (ГСК) электролизера Содерберга (рис. 6.1), которые в процессе эксплуатации испытывают воздействие анодных газов (кислорода, CO, CO₂, сернистого газа, паров элементарной серы и продуктов испарения фторидов металлов) с температурой ~ 700 °С [237].

Постепенное разрушение секций ГСК в среде анодных газов не только нарушает предусмотренную замкнутость контура для газоотвода, но и снижает качество выплавляемого алюминия, так как продукты коррозии напрямую попадают в электролизную ванну. Увеличение срока службы чугунных секций и повышение сортности алюминия возможно нанесением на поверхность секций ГСК различных покрытий. Последние должны не загрязнять расплав алюминия вредными примесями и обеспечивать [238]:

- 1 высокую адгезию, прочность сцепления с защищаемой поверхностью при нанесении и эксплуатации;
- 2 высокие теплоизолирующие свойства (низкая степень черноты и коэффициент теплопроводности с целью снижения температуры разогрева секций);
- 3 нетоксичность и пожаробезопасность.

Проведенный авторами [238] анализ опыта применения различных покрытий в металлургии показал, что их можно разделить на две группы. Первая группа - относительно тугоплавкие покрытия, которые во всем температурном интервале защиты находятся в твердом состоянии и представляют собой непроницаемый (или слабопроницаемый) барьер для газов - окислителей. Вторая группа - относительно легкоплавкие покрытия на основе стекол, которые при разогреве размягчаются и переходят в жидкое (вязкое) состояние. При этом относительно высокая вязкость

покрытия должна сохраняться в широком температурном интервале службы изделия, иначе покрытие начнет стекать с вертикальных участков поверхности, его защитные свойства будут нарушены. Вязкие покрытия практически не чувствительны к растрескиванию от температурных напряжений при колебаниях температур и значительном отличии коэффициента линейного расширения металла и покрытия.



a



б



в

Рис. 6.1. Электролизер Содерберга (*a*), внешний вид секции ГСК в рабочем состоянии (*б*) и после прогара (*в*)

В настоящее время широко применяются защитные эмалевые покрытия, состоящие из стекловидных оксидных материалов в различных комбинациях $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ [239]. В [240]

показано, что наиболее химически стойким соединением в среде анодных газов алюминиевого электролизера является альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Для повышения коррозионной стойкости эмалей и повышения адгезии покрытия к металлу предлагается в их состав вводить диоксид титана TiO_2 [241]. Нанесение эмалевых (шликерных) покрытий - известный и достаточно разработанный процесс, основной трудностью которого является необходимость изготовления путем высокотемпературной плавки, так называемых, фритт - исходного сырья в виде смесей оксидов и фторидов металлов, к которым предъявляется ряд требований, касающихся их температуры плавления, температурного коэффициент линейного расширения, стойкости к агрессивным средам и т.д.

Компромиссным вариантом повышения стойкости секций ГСК является использование взамен серого легированного различными добавками (Cr, Si, Al) чугуна, однако это значительно удорожает конечное изделие.

В настоящей работе для увеличения срока службы чугунных секций и повышения сортности алюминия предложено использовать покрытия на основе алюминидов, которые могут стать достойной альтернативой известным технологическим подходам по повышению эксплуатационной надежности чугунных секций ГСК.

На базе проведенных в диссертационной работе исследований для АО «РУСАЛ Новокузнецк» были разработаны технологические рекомендации по формированию жаро- и износостойких покрытий на основе бинарных и легированных алюминидов железа на поверхности секций ГСК электролизера по технологии, включающей их алитирование погружением в расплав алюминия и последующую пост-термообработку.

Основной сложностью при реализации метода погружения в расплав является обеспечение равномерного и сплошного покрытия в условиях значительных габаритов изделия (размер секции: длина 900 мм, ширина 460 мм) и наличия на его поверхности оксидного слоя с остатками формовочного материала, препятствующего формированию покрытия.

В этой связи нами предложено на первом этапе проводить грубую очистку поверхности секции дробеструйной обработкой, а на втором этапе – проводить травление в ванне с подогретой 30%-й соляной кислотой. Окончательно поверхность зачищается вращающимися металлическими щетками. При этом полностью удаляются следы от предшествующей обработки. Для активации поверхности непосредственно перед погружением в расплав в качестве флюса использовали тетрафтороалюминат калия $KAlF_4$, температура плавления которого позволяет применять его в не перегретых расплавах алюминия (температура легкоплавкой эвтектики в системе $KF-AlF_3$ – 560 °C). Перед нанесением флюс доводился до консистенции, обеспечивающей равномерное и сплошное нанесение. Флюс наносился кистью на изделие после обработки металлическими щетками и затем высушивается.

С целью снижения риска преждевременной кристаллизации расплава из-за разницы температур погружаемого изделия и расплава и обеспечения смачиваемости флюсом при его плавлении применяли предварительный подогрев секций ГСК до 650-700 °C. Алитирование осуществляли при температуре расплава 740 °C. Перед погружением с поверхности расплава обязательно убирается шлак. Время выдержки изделия при первом погружении - 30 мин. После погружения изделия извлекались из расплава на 1-2 мин, а затем снова погружались в расплав. Во избежание загрязнения расплава железом время повторного погружения 10 минут. Затем изделия охлаждались на воздухе и подвергались пост-термообработке при температуре 850 °C в течение 2 ч.

Указанная последовательность операций обеспечила получение на поверхности секций ГСК из чугуна марки СЧ20 (рис. 6.2) покрытия толщиной ~ 1,5- 2,0 мм без дефектов кристаллизационного характера (рис. 6.3).



Рисунок 6.2. Чугунные секции ГСК с нанесенным алюминидным покрытием

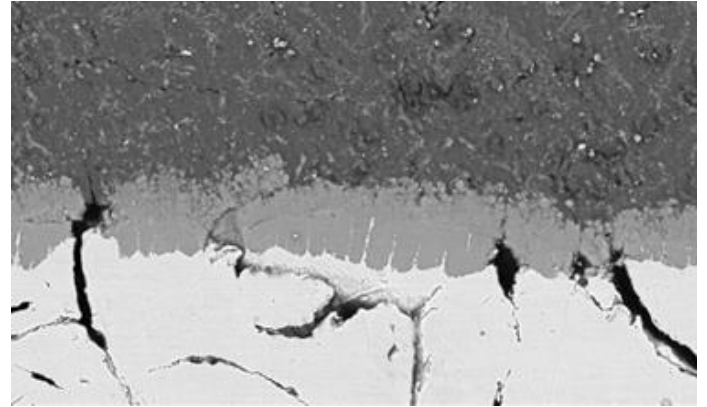


Рисунок 6.3. Микроструктура алюминидного покрытия на поверхности секции ГСК

На базе литейного цеха АО «РУСАЛ Новокузнецк» был организован участок, включающий участок дробеструйной обработки и зачистки, травильную ванну, для подготовки поверхности, с целью удаления остатков окалины и тонких пленок, печь предварительного нагрева и пост-термообработки, плавильную печь. Травильная ванна, печь предварительного нагрева и плавильная печь, а также необходимая оснастка, обеспечивающая удобное и безопасное погружение изделий в расплав и их транспортировку, были спроектированы и изготовлены совместно со специалистами предприятия.

В качестве травильной ванны использована полиэтиленовая емкость объемом 1000 л. Габариты ванны обеспечивают погружение до трех изделий одновременно. Пары кислоты при травлении удаляются местной вытяжкой. В промежутках между операциями емкость герметично закрывается.

В качестве печи предварительного нагрева и пост-термообработки выступает печь камерного типа со съемной крышкой, обеспечивающая вертикальную загрузку (рис. 6.4). Размер камеры позволяет загружать одну секцию. Футеровка выполнена из пенидиатомитового кирпича толщиной 65 мм и вермикулитовой плиты, которая крепится саморезами к стенкам металлического кожуха. Крышка съемная, выполненная из вермикулитовых плит. Во время прогрева секция вывешивается в нагревательной печи, а зазоры заполняются мулито-кремнеземистой ватой. Нагреватели представляют собой фехралевые спирали

диаметром 50 мм и толщиной 3 мм, которые уложены в пазы в пенидиатомите. Мощность одного нагревателя – 0,5 кВт. Соединение нагревательных элементов осуществлено последовательно и подключено к двум фазам, для обеспечения равномерной нагрузки на нагреватели. Перегрев спирали контролируется термопарами на стенках около верхней зоны. Суммарная мощность печи составляет 15 кВт. Регулирование температуры осуществляется при помощи терморегулятора ОВЕН ТРМ-251.



а



б

Рис. 6.4. Печь предварительного нагрева (*а*) и ее шахта с уложенными на стенках нагревателями (*б*)

Плавильная печь (рис. 6.5) представлена печью камерного типа с резистивным принципом нагрева с возможностью погружения тигля в тело печи. Тигель выполнен из алюминатного бетона толщиной 80 мм. Емкость тигля обеспечивает 1 т расплава, а высота позволяет погружать изделия на всю высоту в вертикальном положении. Материал футеровки и термопары обеспечивает работу агрегата при температурах до 900°C. Габариты печи – 1500×1500×1400 мм. Футеровка – формованный вермикулит толщиной 125 мм. Крышка съемная из модулей на основе муллитокремнеземистой ваты. Внутри камеры помещалась емкость из стали толщиной 80 мм, чтобы обеспечить жесткость конструкции при

нагреве. Питание печи осуществляется по схеме: 3 фазы на нагреватели в стенках + 2 фазы на нагреватели подины. Общая мощность - 50 кВт.



Рис. 6.5. Плавильная печь для жидкостного алитирования с помещенным в нее тиглем

Промышленные испытания 10 секций с алюминидными покрытиями, установленных в 2021 году на электролизеры АО «РУСАЛ Новокузнецк», показали, что сроки их службы находятся на уровне 21-25 месяцев. Практика эксплуатации секций ГСК в системе предприятий РУСАЛа подтверждает, что средний срок службы секций из чугуна СЧ20 составляет 8 месяцев, из чугуна СЧ20 с эмалевым покрытием – 13 месяцев, а из хромистого чугуна ЧХЗ – 18 месяцев (рис. 6.6). Таким образом, нанесение алюминидных покрытий по предложенной технологии за счет минимизации износа материала секций ГСК в условиях высокотемпературного и абразивного воздействия обеспечивает повышение их работоспособности в 2,5-3 раза по сравнению со штатными, выполненными из серого чугуна, а также почти в 1,5-2 раза в сравнении с секциями с эмалевыми покрытиями и секциями из ЧХЗ.

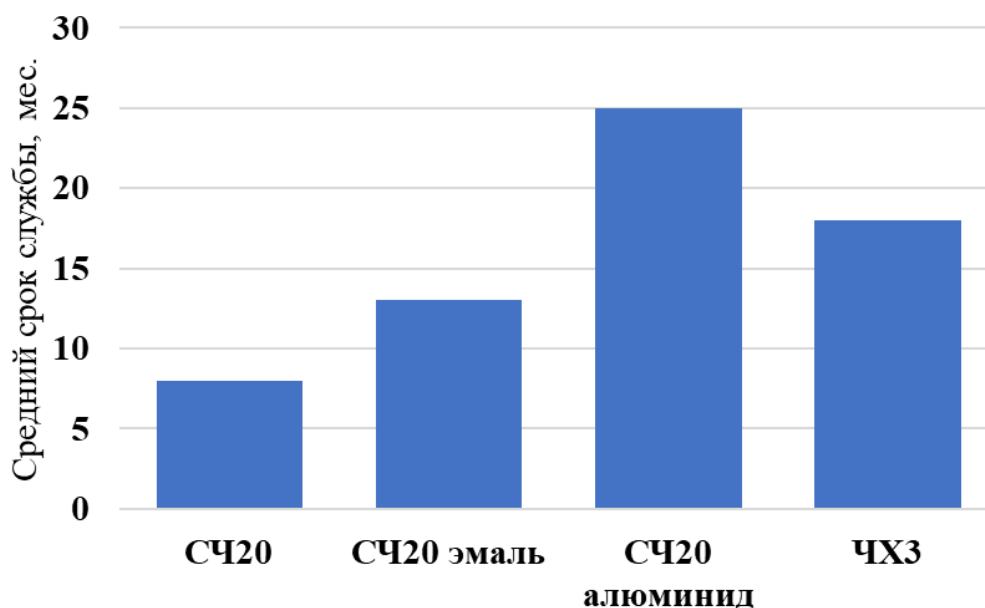


Рис. 6.6. Средний срок службы секций ГСК, выполненных из различных материалов

Очевидно, что одномоментная замена всех секций ГСК действующего электролизного производства невозможна и нецелесообразна. По данным АО «РУСАЛ Новокузнецк» постепенный вывод из эксплуатации штатных чугунных секций и их замена на секции с алюминидными покрытиями вследствие экономии материалов и энергоресурсов позволили получить годовой экономический эффект в размере 5,95 млн. рублей (см. приложение 1).

6.2 Разработка технологии получения алюминидных покрытий на поверхности нагревательных элементов из нихромовых сплавов для вакуумной печи

В настоящее время на производстве ООО «НПО «СПЛАВ-Ти» для термообработки изделий из титановых сплавов применяется вакуумная ($1,33 \cdot 10^{-2}$ Па) печь мощностью ~ 100 кВт с нагревательными элементами из сплава Х20Н80 (рис. 6.7). Питание электропечи осуществляется от четырех трехфазных понижающих трансформаторов с выходным напряжением ~ 36 В на каждом (схема подключения «треугольник»). На каждой фазе подключен ленточный нагревательный элемент сечением 3×30 мм длиной 8 м.



Рис. 6.7. Внешний вид промышленной вакуумной печи, используемой на ООО «НПО «СПЛАВ-Ти» (а), и внутренний вид ее колпака с нагревательными элементами (б)

Одной из проблем применения Ni-Cr сплавов в качестве нагревательных элементов в вакуумных печах является высокая склонность химических элементов к испарению при повышенных температурах в условиях низкого вакуума [242, 243]. По данным работы [244] Cr обладает сравнительно высоким парциальным давлением пара, что приводит к его активному испарению в условиях низкого вакуума печи. Испарение элементов с одной стороны приводит к снижению эксплуатационных характеристик нагревательных элементов (сопротивление, жаростойкость), а с другой – после испарения элементы осаждаются на изоляторах печи, что может привести к короткому замыканию. В связи с этим периодически необходимо производить отжиг деталей изоляторов в атмосфере воздуха, чтобы избавиться от токопроводящего металлизированного слоя.

По данным [242] давление пара Al, а также Al_2O_3 значительно ниже, что обеспечивает более высокую стабильность материалов на их основе в условиях вакуума. Применение нагревательных элементов из Ni-Cr сплавов с алюминидным покрытием должно значительно увеличить время цикла до отжига изоляторов и

увеличить срок службы нагревательного элемента в сравнении с чистым сплавом Х20Н80.

Для оценки эффективности применения в качестве нагревательных элементов разработанных композиционных материалов из сплава Х20Н80 с алюминидным покрытием был проведен сравнительных расчет нагревательных элементов для промышленной вакуумной печи ООО «НПО «СПЛАВ-Ти».

С целью обеспечения точного сравнительного расчета по имеющимся данным была рассчитана удельная поверхностная мощность нагревателя из сплава Х20Н80, оптимальная для нагрева изделий из титана в данной печи.

Для расчета удельной поверхностной мощности использовали зависимость для мощности нагревательного элемента:

$$P_{\text{эл}} = \beta \cdot F = \frac{U^2}{R} \quad (6.1)$$

где $P_{\text{эл}}$ – мощность, приходящаяся на один нагревательный элемент, Вт;

β – удельная поверхностная мощность нагревательного элемента, Вт/м²;

$F = 2 \cdot l \cdot (a + b)$ – площадь поверхности нагревательного элемента, м²;

U – напряжение на фазе, В;

R – сопротивление нагревательного элемента, Ом;

l – длина нагревательного элемента, м;

a и b – толщина и ширина нагревательного элемента, м.

Откуда:

$$\beta = \frac{U^2}{R \cdot F} \quad (6.2)$$

Сопротивление нагревательного элемента, приходящегося на одну фазу, определяется геометрическими параметрами и материалом нагревательного элемента, и равно:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{S} \quad (6.3)$$

$$R = \frac{\rho \cdot l}{S} = 1,08 \cdot 10^{-6} \frac{8}{3 \cdot 30 \cdot 10^{-6}} = 0,096 \text{ Ом}$$

где ρ – удельное сопротивление материала, Ом·м;

$S = a \cdot b$ – площадь поперечного сечения нагревательного элемента, м².

Подставив (6.3) в (6.2), получим:

$$\beta = \frac{U^2 \cdot S}{\rho \cdot l \cdot F} \quad (6.4)$$

Таким образом, удельная поверхностная мощность нагревательных элементов в вакуумной печи ООО «НПО «СПЛАВ-ТИ» составляет $2,56 \cdot 10^4$ Вт/м².

Так как изменение формы и размеров нагревательного элемента влечет за собой сложные изменения в конструкции печи, расчет нагревательных элементов из сплава с покрытием производился с сохранением их длины и поперечного сечения. Как видно из (6.5), изменение только материала нагревательного элемента влечет за собой изменение показателя мощности всей печи:

$$P_{\text{эл}} = \frac{U^2 \cdot S}{\rho \cdot l} \quad (6.5)$$

Замена сплава X20H80 на его алитированный аналог приводит к снижению мощности одного нагревательного элемента с 13,5 кВт до 9,4 кВт. При этом удельная поверхностная мощность нагревательного элемента снижается до $1,78 \cdot 10^4$ Вт/м². Для сохранения эффективности работы печи необходимо обеспечить неизменность удельной поверхностной мощности нагревательного элемента и мощности печи в целом. Оптимальным регулируемым параметром для достижения этой цели является напряжение сети, которое легко увеличить за счет изменения коэффициента понижения трансформаторов. Так, увеличение напряжения до 43 В обеспечивает сохранение мощности печи на прежнем уровне.

На базе результатов исследований и проведенных промышленных испытаний для ООО НПО «СПЛАВ - Ти» разработана технология получения алюминидных покрытий на поверхности нагревательных элементов из нихрома X20H80 (рис. 6.8), годовой экономический эффект от внедрения которой в ценах 2024 г. составил 980 тысяч рублей (см. приложение 2). Указанный эффект достигается за счет повышения межремонтного интервала вакуумной печи между операциями отжига изоляторов и до замены нагревательного элемента более чем в 2 раза (в сравнении с нагревателями без покрытия).

Разработанная технология не требует применения специализированного оборудования и была реализована непосредственно на площадке ООО НПО «СПЛАВ - Ти». Она включает следующие основные технологические операции:

- механическая зачистка ленты нагревателя;
- загибка нагревателя по лекалу в форме зигзагов для размещения в ограниченном пространстве печи;
- промывка, обезжиривание, сушка;
- алитирование в графитовом тигле при температуре расплава алюминия 740 °С в течение 5 мин;
- пост-термообработка при температуре 700 °С в течение 15 мин для формирования интерметаллидной структуры покрытия.



Рис. 6.8. Внешний вид нагревателя из сплава X20H80 с алюминидным покрытием

6.3 Рекомендации по повышению работоспособности медных фурм доменных печей при высоких температурах

Воздушные фурмы являются одним из важнейших элементов конструкции доменной печи, определяющих эффективность ее работы [245]. Дутьевая фурма доменной печи, как правило, состоит из внутреннего и наружного медных конических стаканов и рыльной медной части с рифленой поверхностью. Схематичное изображение типовой сварной воздушной доменной фурмы с водяным охлаждением представлено на рис. 6.9.

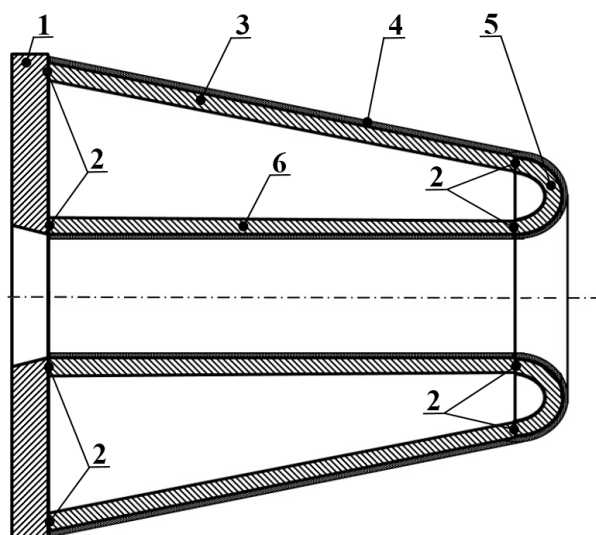


Рис. 6.9. Схематичное изображение доменной фурмы (сварной):
 1 – фланец, 2 – сварные швы, 3 – наружный стакан, 4 – защитное покрытие, 5 – рыльная часть,
 6 – внутренний стакан

Основные причины выхода воздушных фурм из строя: прогар рыльной части, трещины по сварке и износ наружного стакана. Первая причина определяется преимущественно нарушением технологии плавки, вторая – качеством сварного соединения, последняя – стойкостью материала фурмы, а именно стойкостью поверхностного слоя [245].



Рис. 6.10. Разрушение медной поверхности фурмы при прогаре

Добиться значительного увеличения стойкости воздушных фурм доменных печей по прогару и снижения тепловых потерь позволяет защита медной поверхности фурмы слоистыми покрытиями АД1/Х20Н80 [246–249]. Их нанесение осуществляется методом электродуговой металлизации, основными недостатками которого являются: наличие значительного количества оксидов в покрытии, что

снижает его прочность; недостаточная прочность сцепления покрытия с основой (15–40 МПа); высокая пористость, препятствующая применению покрытий в коррозионных средах без дополнительной обработки; низкий коэффициент использования материала (до 60 %).

Обобщение результатов научных исследований, выполненных в данной работе, позволило разработать технологическую схему получения защитного жаростойкого интерметаллидного покрытия на поверхности медных воздушных фурм доменных печей, лишенную приведенных выше недостатков.

Технологическая схема получения покрытия на поверхности медных фурм состоит из операций, включающих в себя: получение триметалла медь М1 - сплав Х20Н80 - алюминий АД1; изготовление из триметалла рьльной части, наружного и внутреннего стакана; изготовление медного фланца; термическую обработку для формирования покрытия; соединение наружного и внутреннего стакана с рьльной частью и с медным фланцем; последовательное нанесение сплава Х20Н80 и алюминия АД1 в местах соединения наружного и внутреннего стакана с рьльной частью.

Получение триметалла М1 + Х20Н80 + АД1 осуществляется с помощью сварки взрывом на режимах, обеспечивающих прочность слоев на отрыв на уровне наименее прочного металла. Расчет технологические параметры СВ может быть осуществлен с использованием известных пакетов прикладных программ, например, «Welding»[192].

Изготовление рьльной части производится путем вырезки кольца из сваренного взрывом СКМ М1 + Х20Н80 + АД1 и дальнейшей его холодной штамповки. Для оценки возможности осуществления такой операции было проведено моделирование деформации триметаллического кольца в программном пакете SIMULIA/Abaqus. Установлено, что разрушения триметалла в процессе обработки давлением не произойдет. На рис. 6.11 приведены расчетные модели штампованной рьльной части фурмы с распределением напряжений Мизеса и деформаций. Согласно полученным данным, максимальные значения напряжений (до 1 ГПа в слое Х20Н80) и деформаций (до 150 % в алюминиевом слое) возникают

в краевых участках. В остальных участках сечения модели уровень напряжений в медном слое не превышает 170 МПа, в слое Х20Н80 – 700 МПа, в алюминиевом слое – 50 МПа, а деформации в слоях металлов не превышают 20 %.

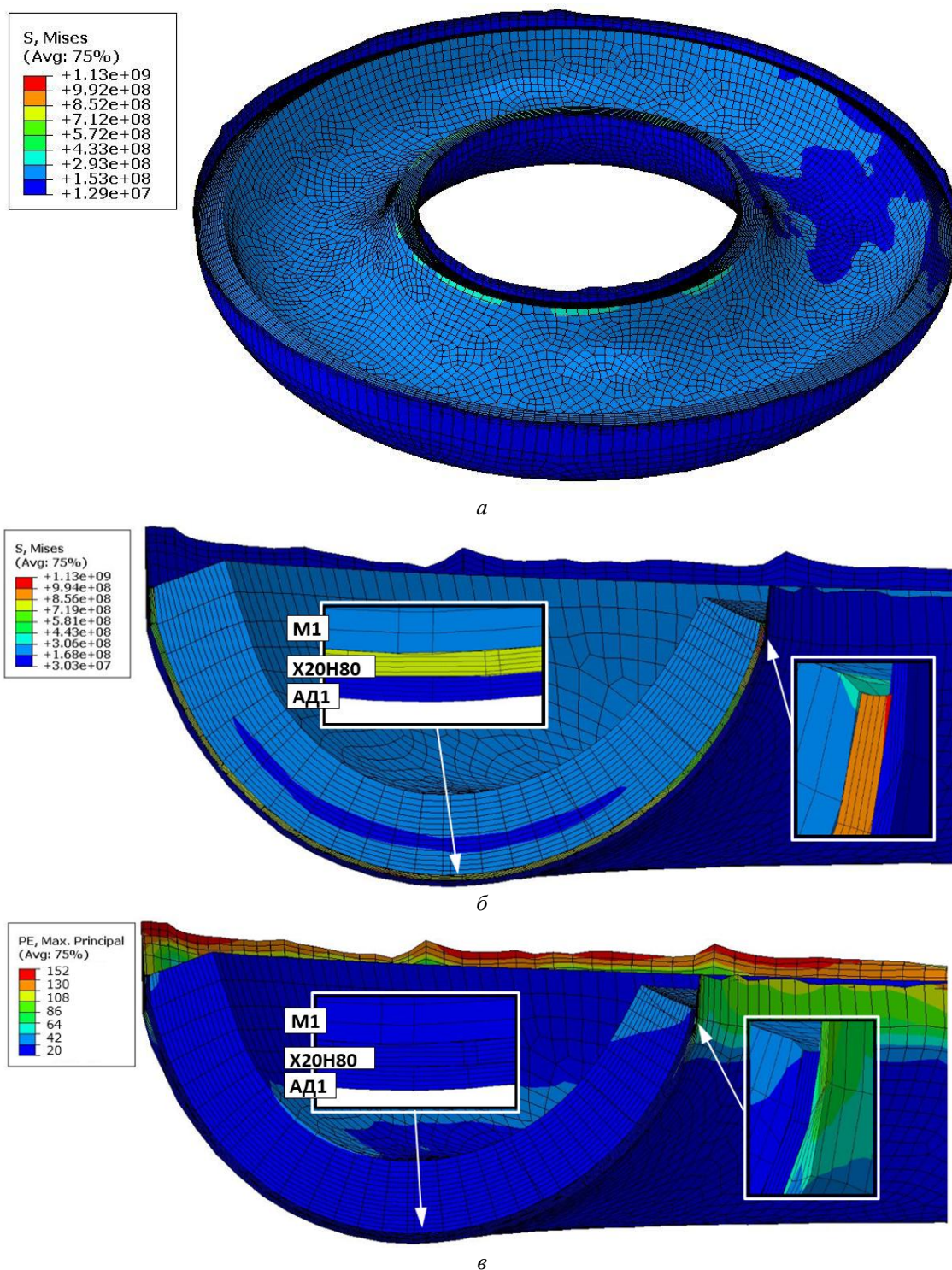
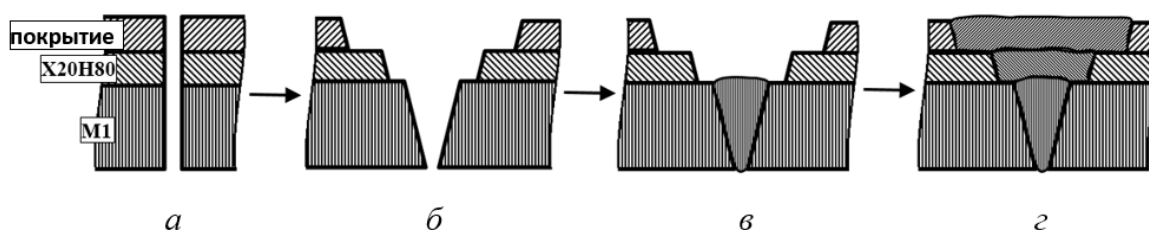


Рис. 6.11. Моделирование штамповки рыльной части фурмы из триметалла М1+Х20Н80+АД1: а – общий вид; б – распределение напряжений Мизеса; в – распределение деформаций по поперечному сечению

Формирование наружного и внутреннего стакана производится из триметаллических листов М1 + Х20Н80 + АД1 их деформированием в менее жестких условиях, чем при холодной штамповке СКМ.

Перед сборкой фурмы проводится механическая обработка кромок под сварку медного слоя (рис. 6.12, б). Соединение продольных стыков, а также наружного и внутреннего стакана с рыльной частью и фланцем по слою меди осуществляется автоматической электродуговой сваркой под слоем флюса (рис. 6.12, в). Последовательное нанесение слоев Х20Н80 и алюминия на шовные зоны производится способом электродуговой металлизации (рис. 6.12, г).



Термообработка с целью формирования диффузионной зоны проводится по режиму 630 °С- 100 ч. После самопроизвольного отделения алюминиевого слоя при охлаждении на подслое Х20Н80 остается покрытие состава $Ni_2Al_3 + CrAl_7$.

Моделирование распределения температурного поля по сечению трехслойной стенки М1-Х20Н80-покрытие проводили в программе DEFORM-2D в условиях выхода фурмы на стационарный режим (4 мин после начала нагрева) при температуре окружающей среды 1600 °С (рис. 6.13). Анализ результатов моделирования показал, что, кроме обеспечения защиты от высокотемпературного окисления, покрытие и подслой Х20Н80 играют роль термобарьера, обеспечивая максимальную температуру меди не более 300 °С, а в зоне контакта с водяным контуром – не более 80 °С, минимизируя тем самым тепловые потери в печи.

Преимущество предложенного комбинированного метода перед методом электродуговой металлизации заключается в том, что основная часть медной поверхности (за исключением соединительных швов) защищена диффузионным покрытием, имеющим беспористую структуру, высокий уровень прочности

сцепления с подложкой и, практически, стопроцентный коэффициент использования материала.

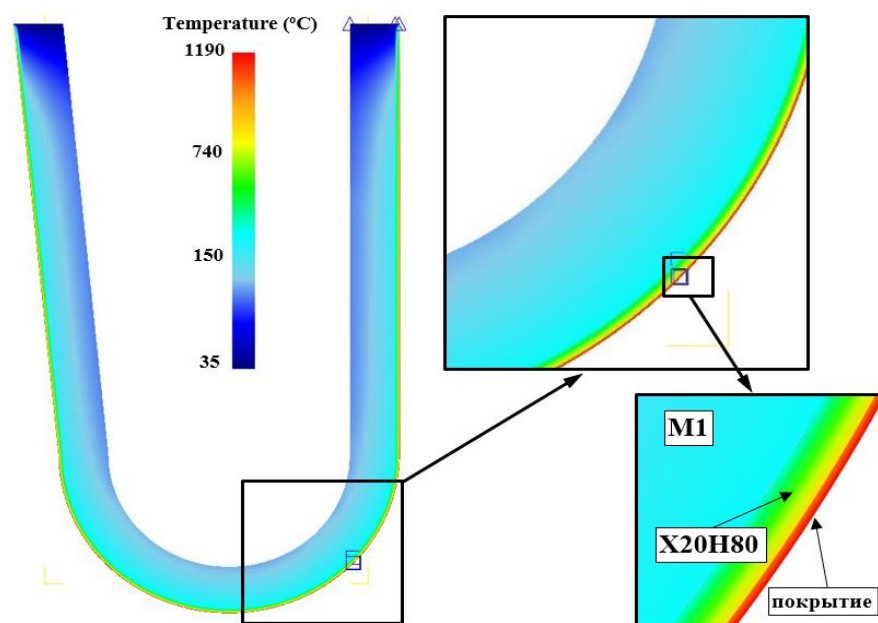


Рис. 6.13. Модель распределения температурного поля по сечению трехслойной стенки фурмы

6.4 Рекомендации по получению алюминидных покрытий и изделий с внутренними каналами различной конструкции со слоями алюминидов

Обобщение результатов выполненных исследований, позволило разработать ряд защищенных патентами РФ технологий получения покрытий с помощью энергии взрыва, которые могут быть использованы при изготовлении деталей энергетических и химических установок, обладающих повышенной жаростойкостью.

В первой главе упоминалось, что одним из перспективных методов защиты деталей и узлов газовых и паровых турбин от окисления является создание на их поверхности слоистых покрытий Ni/Ni₂Al₃ [144-145].

Особенностью предложенного нами способа получения жаростойких покрытий на основе алюминидов Ni (патент РФ № 2486999) является то, что он позволяет реализовать высокую прочность сцепления покрытия с основой и максимально приблизить форму получаемого материала или полуфабриката к форме готового изделия.

Исследование кинетики, деформационно-силовых и температурно-временных условий формирования и трансформации диффузионной зоны в никель-

алюминиевых СКМ позволило сформулировать и обосновать следующую последовательность операций, необходимых для реализации разработанного способа.

На первом этапе из предварительно очищенных от окислов и загрязнений пластин никеля НП2 толщиной 1,0-1,2 мм и стали, например 12Х1МФ, необходимой (с учетом последующей операции прокатки) толщины составляют пакет под сварку взрывом со сварочным зазором и укладывают его на основание, размещенное на грунте. На поверхность пакета укладывают прослойку из резины, защищающую поверхность верхней метаемой никелевой пластины от повреждений, а на её поверхности располагают заряд взрывчатого вещества со скоростью детонации 2000-2700 м/с. Высоту заряда взрывчатого вещества, а также сварочный зазор между метаемой никелевой пластиной и неподвижной стальной пластиной выбирают из условия получения скорости их соударения при сварке взрывом в пределах 420-480 м/с.

На втором этапе осуществляют горячую прокатку сваренного двухслойного пакета при температуре 900-950 °С с обжатием до толщины никелевого слоя, составляющей 0,3-0,5 его исходной толщины, что способствует получению оптимальной толщины никелевого слоя, который при последующей термообработке частично превращается в интерметаллидный слой, обладающий повышенной жаростойкостью, а остальная его часть в виде промежуточного слоя между интерметаллидом и сталью является дополнительным диффузионным барьером, который предотвращает проникновение атомов алюминия в стальную основу при повышенных температурах.

На третьем этапе составляют пакет под сварку взрывом из полученных биметаллических заготовок и пластин алюминия АД1 толщиной 1,5-2 мм. Алюминиевый слой такой толщины необходим для формирования жаростойкой диффузионной интерметаллидной прослойки из алюминидов никеля между алюминием и никелем при последующей термической обработке, а также для создания необходимого уровня термических внутренних напряжений, возникающих при охлаждении многослойной заготовки, и отделения алюминия от

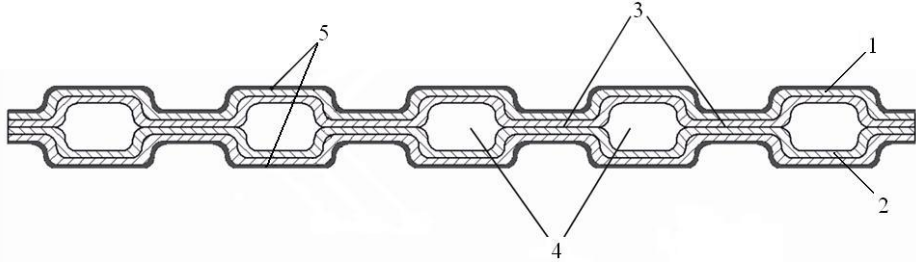
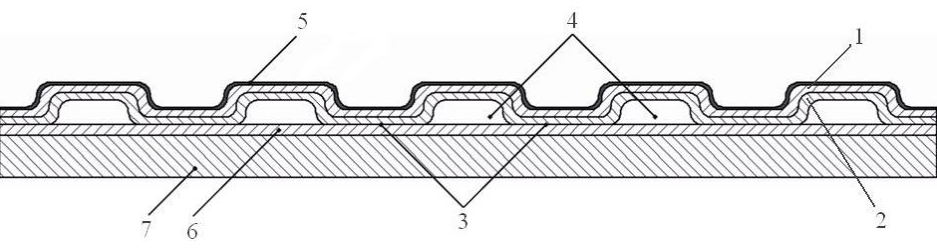
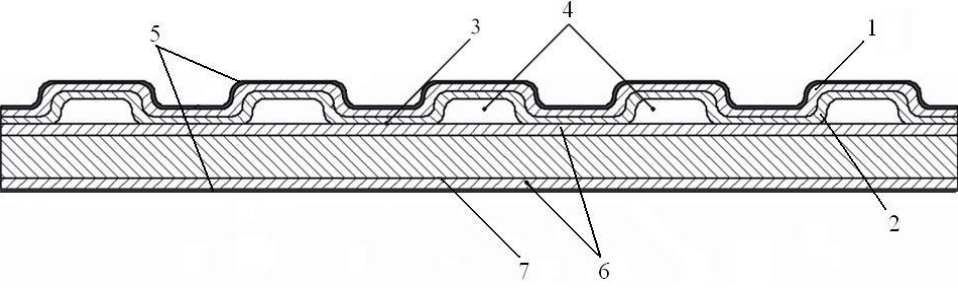
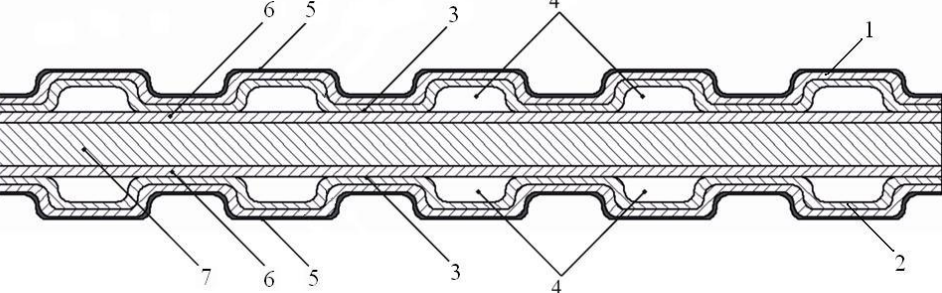
покрытия. Высоту и тип заряда взрывчатого вещества, а также сварочный зазор между метаемой алюминиевой и неподвижной биметаллической пластиной выбирают из условия получения скорости точки контакта в пределах 2000-2700 м/с, а скорости соударения - 420-500 м/с.

На четвертом этапе проводят термообработку сваренной трёхслойной заготовки для образования сплошной интерметаллидной диффузионной зоны между алюминием и никелем при температуре 630°C в течение 1,5 ч. Охлаждение многослойной заготовки с температуры отжига (на воздухе) приводит к самопроизвольному отделению алюминия и образованию на поверхности стальной пластины сплошного жаростойкого покрытия, состоящего из наружного слоя из интерметаллидов системы алюминий-никель (Ni_2Al_3) и промежуточной никелевой прослойки, которая обеспечивает прочное сцепление интерметаллидного слоя с металлом, препятствует его отслоению при теплосменах, является дополнительной защитой стали от окисления при повышенных температурах и диффузионным барьером.

В результате на поверхности стальной пластины формируется покрытие, обладающее повышенной жаростойкостью в окислительных газовых средах при температурах до 1100°C, с малой амплитудой шероховатостей поверхности и пониженной склонностью к образованию трещин при теплосменах.

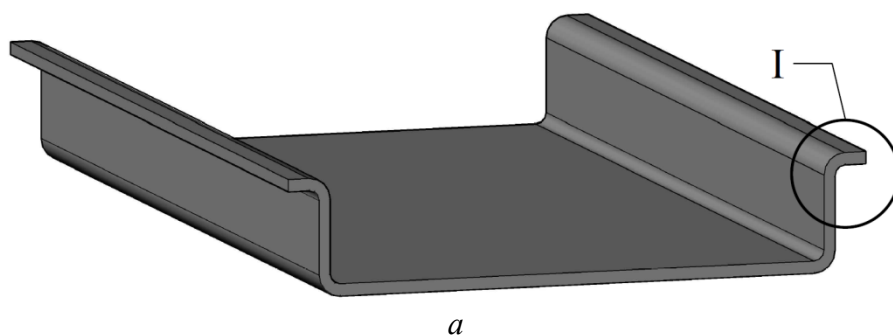
На основе вышеописанного способа нами предложены способы получения композиционных медно-никелево-стальных изделий с внутренними полостями, которые могут быть использованы при изготовлении деталей энергетического и химического оборудования, эксплуатируемых в окислительных газовых средах (патенты РФ № 119680, 119866, 122332, 122333). В табл. 6.1 представлены возможные конструктивные схемы таких изделий в зависимости от требуемых характеристик (например, необходимость формирования жаростойкого покрытия на одной или нескольких поверхностях, придания повышенной прочности на изгиб при высоких температурах и т.д.).

Таблица 6.1. Конструктивные схемы композиционных изделий с внутренними полостями (поперечные сечения), предназначенных для работы в окислительных газовых средах

№ п/п	Вариант исполнения	Патент РФ
1		№ 122333
2		№119866
3		№119680
4		№ 122332
<p>1, 2 - деформированные никелевый и медный слои, 3 – зоны сварки медных слоёв, 4 – внутренние полости, 5 - жаростойкие интерметаллидные покрытия, 6, 7 - стальной и медный слои в виде пластин.</p>		

Технология получения покрытий на основе алюминидов Fe на поверхности низкоуглеродистой стали основана на установленном эффекте самопроизвольного отделения непрореагировавшего алюминиевого слоя после двойной термообработки сваренной взрывом композиции. Первая стадия термообработки обеспечивает формирование диффузионного интерметаллидного слоя (Fe_2Al_5) требуемой толщины, а вторая стадия способствует формированию тонкого хрупкого слоя $FeAl_3$, по которому, при охлаждении композиции, происходит расслоение. Уникальность предложенной технологической схемы заключается в возможности получения алюминидного покрытия сразу на двух стальных пластинах за одну операцию сварки взрывом тройного (сталь-алюминий-сталь) пакета.

Для повышения жаростойких свойств покрытий на стальной подложке были предложены технологические схемы (патенты РФ № 2725501, 2725503, 2725507, 2725510), включающая нанесение подслоя из сплава X20H80 (или X15Ю5), алюминидное покрытие, на котором будет обладать значительно более высоким сроком службы. Нанесение алюминидного покрытия производится путем погружения сваренных взрывом и отштампованных под готовое изделие трехслойных композиций (рис. 6.14) в расплав алюминия с последующей термообработкой.



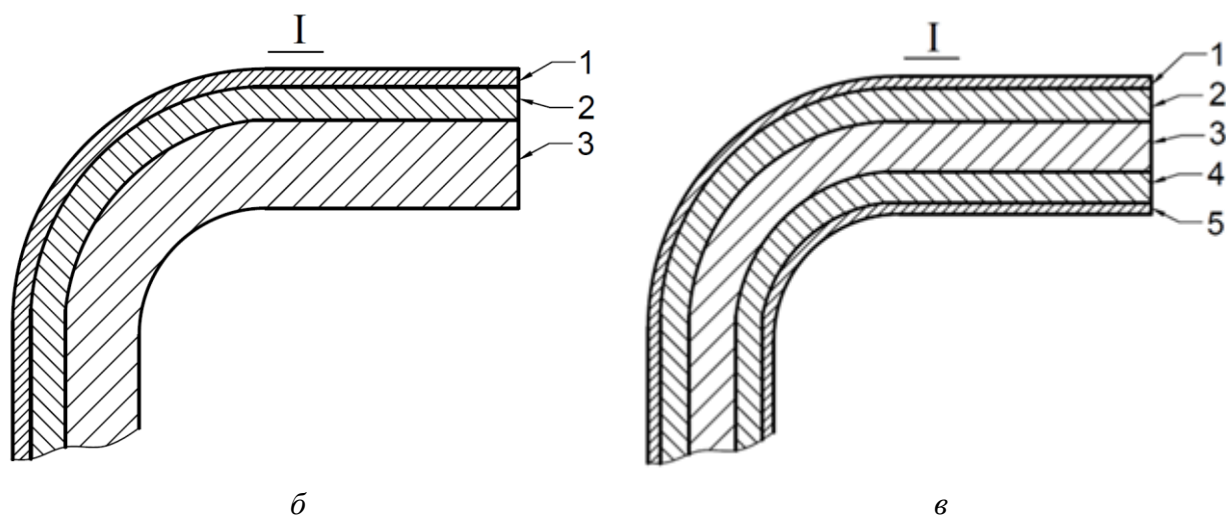


Рис. 6.14. Внешний вид композиционного изделия после горячей штамповки (а) и поперечное сечение изделия с односторонним (б) и двухсторонним (в) покрытием: 1, 5 – алюминидное покрытие, 2, 4 – промежуточный слой из сплава Х20Н80 (или Х15Ю5), 3 – стальной слой.

Выводы по главе 6

1. Разработана научно обоснованная технология получения защитных покрытий на основе бинарных и легированных алюминидов на поверхности чугунных секций газосборного колокола электролизера по схеме, включающей их алитирование погружением в расплав алюминия и последующую пост-термообработку. Выработаны практические рекомендации по назначению режимов основных операций технологического процесса. Использование предложенной технологии АО «РУСАЛ Новокузнецк» позволило в 2,5-3 раза увеличить срок службы секций и получить годовой экономический эффект в размере 5,95 млн. рублей.

2. Предложено эффективное техническое решение по повышению жаростойкости нихромовых нагревательных элементов промышленной вакуумной печи и ингибированию испарения Cr с их поверхности. Применение нагревательных элементов из сплава Х20Н80 с алюминидным покрытием, полученным по разработанной технологии жидкостного алитирования, позволило увеличить межремонтный интервал печи между операциями отжига изоляторов и до замены нагревательного элемента более чем в 2 раза (в сравнении с нагревателями без покрытия). Ожидаемый годовой экономический эффект от

внедрения указанного решения на ООО «НПО «СПЛАВ-Ти» составил 980 тысяч рублей.

3. Слоистые покрытия системы Ni-Cr-Al можно рассматривать в качестве жаростойких и термобарьерных, обеспечивающих высокие показатели защиты воздушных фурм доменных печей от высокотемпературного окисления и минимальные тепловые потери. Преимуществом предложенного комбинированного метода нанесения таких покрытий является практически стопроцентный коэффициент использования материала и то, что основная часть медной поверхности фурмы (за исключением соединительных швов) защищена алюминидным покрытием, имеющим беспористую структуру с высокой адгезией к подложке.

4. На уровне изобретений (патенты РФ №2486999, 2725501, 2725503, 2725507, 2725510) разработаны способы получения алюминидных покрытий на поверхности деталей из сплавов на Ni или Fe основе с использованием энергии взрыва и технологии жидкостного алитирования. Предложенные способы не требуют применения дорогостоящего оборудования и позволяют получать покрытия с высокими эксплуатационными характеристиками. Разработаны (патенты РФ № 119680, 119866, 122332, 122333) способы получения и конструкции композиционных изделий с внутренними полостями, предназначенных для работы в окислительных газовых средах, с различными вариантами расположения алюминидных покрытий применительно к условиям эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны теоретические основы и комплексные технологии получения жаростойких покрытий на поверхности сплавов на основе никеля и железа, выделены и систематизированы основные факторы, влияющие на их функциональные свойства, развиты и дополнены результатами специальных исследований механизм и кинетика диффузионных процессов в разнородных соединениях.

2. Экспериментально установлено, что формирующиеся при сварке взрывом алюминия со сплавами на основе никеля или железа участки оплавленного металла представляют собой неравновесные гетерогенные структуры, состав которых с ростом времени существования оплава в жидком состоянии меняется от смеси $Al + NiAl_3$ ($FeAl_3$) до смеси $NiAl_3 + Ni_2Al_3$ ($FeAl_3 + Fe_2Al_5$). При последующих нагревах их состав после полной гомогенизации соответствует составу формирующихся на свободной от оплавленного металла границе раздела сплошных прослоек $NiAl_3$ и Ni_2Al_3 (в соединениях алюминия со сплавами на основе никеля) или $FeAl_3$ и Fe_2Al_5 (в соединениях алюминия со сплавами на основе железа).

3. Выявлены критерии, определяющие уровень и положение максимума возникающих в сваренных взрывом композитах остаточных термических напряжений, обеспечивающих отделение алюминиевого слоя от диффузионной зоны, сформированной на границе раздела алюминий- никелевый сплав, и получение покрытия с однофазной структурой на основе алюминидов Ni_2Al_3 . Разработаны рекомендации по созданию алюминидных покрытий, в составе которых имеется подслой (никель или никелевый сплав), препятствующий массообмену между покрытием и основой (сплав на основе никеля или железа), и наружный слой из алюминидов, обеспечивающий высокие характеристики жаростойкости.

4. Показано, что при одинаковых температуре расплава алюминия и времени нахождения в нем альтируемого сплава состав последнего оказывает решающее влияние на кинетику формирования и состав покрытия при жидкостном альтировании. Появление в составе покрытия сплошных прослоек тройных алюминидов $FeNiAl_5$ и $FeNiAl_9$ замедляет процесс растворения основных элементов сплава в жидком алюминии и тормозит рост покрытия.

5. Установлено, что наложение при жидкостном алитировании ультразвуковых колебаний частотой 20-30 кГц и амплитудой 3-7 мкм за счет создания в условиях кавитации избыточного давления, обеспечивающего независимо от состава алитируемого сплава ускоренное проникновение расплава алюминия в его поверхностные поры и трещины, позволяет формировать сплошные покрытия при сокращении длительности алитирования и пост-термообработки, стабилизирующей структуру исходного покрытия.

6. На основе обобщения известных данных и постановки специальных исследований доказано, что срок службы алюминидных покрытий контролирует взаимная диффузия составляющих их элементов, а именно: «внешняя» диффузия алюминия с образованием на поверхности покрытия оксидной пленки Al_2O_3 , «внутренняя» диффузия алюминия из покрытия в основу и диффузия легирующих элементов из основы в покрытие. Динамика процесса последовательной трансформации богатых алюминием интерметаллидов в алюминиды, богатые основным элементом сплава-основы, и, в конечном итоге, в твердый раствор алюминия в никеле или железе определяется температурно-временными параметрами термического воздействия, а также начальной толщиной покрытия и степенью легирования сплава-основы.

7. Показано, что при высокотемпературных нагревах из-за ограниченной растворимости хрома в алюминидах никеля на границе раздела «покрытие-хромоникелевый сплав» происходит выделение вторичных фаз в виде сплошной цепочки включений с высоким содержанием хрома (~ 98 ат. %), играющих роль естественного диффузионного барьера, сдерживающего массообмен между покрытием и основой и обеспечивающего десятикратное увеличение длительности его жизненного цикла.

8. Методами высокотемпературной рентгенографии и электронной микроскопии установлено, что хром в алюминидных покрытиях стабилизирует образование α -модификации Al_2O_3 и начальных этапах процесса окисления входит в состав оксидов $(Al,Cr)_2O_3$ и $(Fe,Cr)_2O_3$. Наличие на внешней поверхности покрытий системы Ni - Al сплошного слоя защитной оксидной пленки α - Al_2O_3 гарантируется

при содержании в них алюминия не менее 12 ат. %, а в покрытиях системы Fe - Al - не менее 15 ат. %. Присутствие хрома в составе покрытий понижает необходимую для формирования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ концентрацию алюминия до значений 5 и 3 ат. % соответственно. При меньших значениях содержания алюминия покрытия окисляются с образованием более рыхлых оксидов Cr, Ni и Fe, не обеспечивающих сохранение жаростойких свойств.

9. Раскрыта взаимосвязь между тепло- и электрофизическими свойствами алюминидных покрытий и их структурно-фазовым состоянием. Показано, что независимо от состава альтируемого сплава нанесение алюминидного покрытия приводит к снижению коэффициента теплопроводности композиции, а соответственно и повышению ее удельного электрического сопротивления. Теплопроводность алюминидных покрытий повышается от 7,2 до 14,5 Вт/(м×К)), а удельное электросопротивление – от 1,7 до 3,5 Ом×мм²/м с ростом содержания хрома в сплаве и соответствующим увеличением доли алюминидов CrAl₇ и (Cr,Fe)₅Al₈ в структуре покрытия.

10. Экспериментально показано, что в алюминидных покрытиях, независимо от их состава, реализуется механизм вязкого разрушения, при котором отслоение и скалывание покрытий происходит только при очень больших нагрузках или в случае слабой адгезии. Превалирующим механизмом разрушения является когезионный. При этом алюминидные покрытия при 600 °С показывают повышенную, в сравнении с эталонным износостойким наплавленным металлом, стойкость в условиях газообразивного изнашивания.

11. На базе выполненных исследований разработан ряд практических рекомендаций, обеспечивающих повышение срока службы деталей и узлов металлургического и машиностроительного назначения путем нанесения жаростойких покрытий на основе алюминидов никеля и железа. Внедрение разработанных технологий и покрытий на АО «РУСАЛ Новокузнецк» и ООО «НПО «СПЛАВ-Ти» позволило за счет улучшения качества и надежности изделий получить экономический эффект 6,93 млн. руб. Доля автора в экономическом эффекте составила 60 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларииков, Л.Н. Диффузионные процессы в твердой фазе при сварке / Л.Н. Ларииков, В.Р. Рябов, В.М. Фальченко – М.: Машиностроение, 1975. – 192 с.
2. Булгаков, В.З. Диффузия в металлах и сплавах /В.З. Булгаков - Л: Гостехиздат, 1947.– 212 с.
3. Ларииков, Л.Н. Металлофизика / Л.Н. Ларииков, А.В. Лозовская, В.Ф. Полищук. – Киев: Наукова думка, 1969. – 320 с.
4. Tamman, G., Dahl K. Zeitschrift anorg Chemie, Bd. 126, 1923. - p.104.
5. Рябов, В.Р. Применение биметаллических и армированных сталеалюминиевых соединений / В.Р. Рябов - М.: Металлургия, 1975. – 287 с.
6. Бокштейн, Б.С. Диффузия в металлах / Б.С. Бокштейн - М.: Металлургия. 1978.– 248 с.
7. Ерохин, А.В. Свойства титано – алюминиевых соединений, полученных сваркой взрывом / А.В. Ерохин, Н.Н. Казак, В.С. Седых // Сварочное производство. 1972, №7. – С. 26-27.
8. Брик, В.Б. Исследование влияния прослойки серебра на кинетику взаимной диффузии при сварке железа с алюминием / В.Б. Брик, В.В. Горский, Л.Н. Ларииков [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 1980. – №5. – С.117 – 122.
9. Ласкина, Л.В. Исследование процессов на границе соединения при нагреве биметалла титан – алюминий / Л.В. Ласкина, Ю.М. Кореньюк // Сварочное производство. – 1974. – №8. – С. 4 – 6.
10. Рабкин, Д.М. Сварка разнородных металлов / Д.М. Рабкин, В.Р. Рябов, С.М. Гуревич. – Киев: Техника, 1975. – 208 с.
11. Осинцев, О.Е. Структурные превращения при контактно – реакционной пайке алюминиевых сплавов серебром / О.Е. Осинцев, А.С. Гуляев, Н.А. Боресков [и др.] // Сварочное производство. – 1972. – №1. – С.33 – 55.
12. Трутнев, В.В. Кинетика роста промежуточных фаз в соединении меди с алюминием / В.В. Трутнев, А.Ф. Якушин, Г.Ф. Якушина // Сварочное производство. – 1971. – №1. – С. 15 – 16.
13. Фридлянд, Л.А. Сварка алюминия с титаном / Л.А. Фридлянд, В.В. Трутнев, Т.Н. Зиновьева, Ю.К. Кононов // Сварочное производство. – 1963. – №11. – С. 5 – 8.
14. Рябов, В.Р. Сварка алюминия и его сплавов с другими металлами / В.Р. Рябов. – Киев: Наукова думка, 1983. – 264 с.
15. Рябов, В.Р. Сварка плавлением алюминия со сталью /В.Р. Рябов. – Киев: Наукова думка, 1969. – 232 с.
16. Wang, Y. Microstructure evolution in Fe-based-aluminide metallic-intermetallic laminate (MIL) composites / Y. Wang, K. S. Vecchio // Materials Science & Engineering A. – 2016. – № 649. – pp. 325-337.

17. S. R. De Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics* (Amsterdam: 1962).
18. Боровский, И. Б. Процессы взаимной диффузии в сплавах: монография /Боровский И. Б., Гуров К. П., Марчукова И. Д., Угасте Ю. Э.; ред. Гуров К. П. - М.: Наука, 1973. - 358 с.
19. J. S. Kirkaldy and L. C. Brown, *Can. Met. Quart.*, 2, No. 1: 89 (1963).
20. Ляшенко, Ю. А. Взаимная диффузия в тройных системах с двухфазными областями: подходы и модели/ Ю. А. Ляшенко // *Успехи физики металлов* . - 2003. - № 4. - С. 81–122.
21. J. A. Nesbitt and R. W. Heckel, *Metall. Trans. A*, 18A: 1987 (1987).
22. Борисов, В. Т. Защитные покрытия в металлах/ В. Т. Борисов, В. М. Голиков, Г. В. Щербединский.- (Киев: 1968), вып. 2, с. 33.
23. G. W. Roper and D. P. Whittle, *Met. Sci.*, 15: 148 (1981).
24. J. B. Clark and F. N. Rhines, *Trans. ASM*, 51: 199 (1959).
25. Шморгун, В.Г. Формирование покрытий на основе купридов титана на поверхности меди при контактном плавлении / В.Г. Шморгун, Л.М. Гуревич, О.В. Слаутин, В.Н. Арисова, Д.А. Евстропов // *Металлург*. - 2015. - № 10. - С. 88-92 = *Metallurgist*. - 2016. - Vol. 59, Issue 9-10 (January 2016). - С. 974-979.
26. Шморгун, В.Г. Влияние режимов контактного плавления на структуру и свойства покрытий системы медь – титан / В.Г. Шморгун, О.В. Слаутин, Д.А. Евстропов // *Металлург*. - 2016. - № 6. - С. 83-86.
27. Шморгун, В.Г. Взаимодействие алюминия и никеля при контактном плавлении/ В.Г. Шморгун, Слаутин О.В., Арисова В.Н. [и др.]// *Новости материаловедения. Наука и техника*, №3(15), 2015. – С.22-24
28. Шморгун, В.Г. Формирование покрытий на основе алюминидов меди на поверхности алюминия при контактном плавлении/ В.Г. Шморгун, Слаутин О.В., Кулевич В. П.// *Материаловедение*. - 2017. - № 11 (248). - С. 27-31.
29. Крашенинников С.В. Исследование кинетики процесса контактного эвтектического плавления в сваренных взрывом титано-медно-стальных композитах / С.В. Крашенинников, С.В. Кузьмин, В.И. Лысак, Н.И. Чистякова // *Перспективные материалы*. - 2005.- №3.- С.75-80.
30. Ахкубеков, А.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. / А.А. Ахкубеков, Т.А. Орквасов, В.А. Созаев // М.: Физматлит. – 2008.
31. Ахкубеков, А.А. Начальная стадия контактного плавления, как низкоразмерный эффект / А.А. Ахкубеков, М.М. Вайсултанов, С.И. Ахкубекова // *Известия вузов. Северокавказский регион. Серия «Естественные науки»*. – 2005. – № 9. – С. 56-64.
32. Ким, С. Л. Физико-химические процессы при образовании биметаллических соединений / С. Л. Ким // *Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса*. – 2015. – № 4. – С. 41-44.

33. Никитин, В. И. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые / В. И. Никитин. – М. : Атомиздат, 1967. – 422 с.
34. Савицкий, А. П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами/ А. П. Савицкий. – Новосибирск: Наука, 1991.- 183 с.
35. Долгов, Ю.С. Вопросы формирования паяного шва / Ю.С. Долгов, Ю.Ф. Сидихин. - М. : Машиностроение, 1973. - 136 с.
36. Хансен, М. Структуры двойных сплавов: справочник. В 2 т. / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургиздат, 1962. – Т.1. – 540 с.; Т.2. – 435 с.
37. Лякишев, Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем в 3 т. / под ред. Н. П. Лякишева – Москва : Машиностроение, 1996-2000. – 992 с.
38. Эллиот, Р. П. Структуры двойных сплавов. В 2 т. Т. 2 / Р.П. Эллиот. – М: Металлургия - 1970. – 472 с.
39. Robertson, I. M. Ni₅Al₃ and the nickel-aluminum binary phase diagram / I.M. Robertson, C.M. Wayma // *Metallography*. – 1984. – № 17. – P. 43–55.
40. Okamoto, H. Al-Ni (Aluminum-Nickel) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2004. – Volume 25. – № 4. – P. 394.
41. Ковалев, О.Б. Металлохимический анализ реакционного взаимодействия в смеси порошков никеля и алюминия / О.Б. Ковалев, В.А. Неронов // *Физика горения и взрыва*. – 2004. – Т. 40. – № 2. – С.52–60.
42. Чуларис, А.А. Исследование переходной зоны взаимодействия никеля с алюминием в условиях пайки / А.А. Чуларис, Г.В. Чумаченко, П.И. Селезнев // *Вестник ДГТУ*. – 2006. – Т. 6.- № 2 (29). – С. 103 – 109.
43. Портной, К.И. Высокотемпературные материалы и покрытия на основе интерметаллидов системы никель-алюминий/ К. И. Портной [и др.] // *Порошковая металлургия*. - 1980. - №2 (206). - С. 33-39.
44. Desai, V. Materials for high-temperature protection / V. Desai // *Journal of Materials Engineering and Performance*. - January 2006. - Volume 58. - №1- P. 15-16.
45. Dey, G. K. Physical metallurgy of nickel aluminides / G.K. Dey// *Sadhana*.- February/April 2003. - Vol. 28 - Parts 1 & 2. - P. 247–262.
46. Hultgren, R. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys/ R. Hultgren [et al]. - Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1973. - 1435 p.
47. Stone, H.E.N. The oxidation resistance and hardness of some intermetallic compounds / H. E. N. Stone // *Journal of Materials Science*. - 1974. - Volume 9. - P. 607–613.
48. Иванько, А.А. Твёрдость: справочник/ А.А. Иванько; под ред. Г.В. Самсонова; Ин-т проблем материаловедения. - Киев: Наукова думка, 1968.- 127 с.

49. Синельникова, В.С. Алюминиды / В.С. Синельникова, В.А. Подергин, В.Н. Речкин. - Киев: Наукова думка, 1965.- 243 с.
50. Николаев, Б.В. Влияние подготовки расплава на структуру и свойства интерметаллидного сплава на основе Ni₃Al / Б. В. Николаев [и др.] // Известия АН СССР. Металлы. - 1991. - №1. - С. 104-200.
51. Гринберг, Б.А. Интерметаллиды Ni₃Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение / Б.А. Гринберг, М.А. Иванов. - Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 360 с.
52. Клопотов, А.А. Кристаллогеометрические и кристаллохимические закономерности образования бинарных и тройных соединений на основе титана и никеля: монография / А.А. Клопотов [и др.]; под общ. ред. А.И. Потекаева; Томский политехнический университет. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. - 312 с.
53. Каблов, Е.Н. Литейные конструкционные сплавы на основе алюминиды никеля / Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, О.А. Базылева // Двигатель. – 2010. – № 4 (70). – С. 22–26.
54. Colin, J. Analysis of chill-cast NiAl intermetallic compound with copper additions / J. Colin [et al] // Journal of Materials Engineering and Performance. - October 2002. - Volume 11. - №5. - P. 487-491.
55. Li, C. Microstructure and mechanical properties of multicomponent aluminum alloy by rapid solidification/ C. Li [et al] // Journal of Materials Engineering and Performance. - February 2009. - Volume 18. - №1. - P. 79-82.
56. Cante, M.V. The correlation between dendritic microstructure and mechanical properties of directionally solidified hypoeutectic Al-Ni alloys / M. V. Canté [et al] // Metals and Materials International. - Volume 16. - №1. - February 2010. - P. 39 - 49.
57. Belomytsev, M.Yu. Stability of composite materials NiAl – refractory metal with cellular structure / M.Yu. Belomytsev, D.A. Kozlov // Metal Science and Heat Treatment. - Volume 48. - № 5-6. - 2006. - P.255 - 260.
58. Cante, M.V. Microstructural development in Al-Ni alloys directionally solidified under unsteady-state conditions / M.V. Cante [et al] // Metallurgical and Materials Transactions A. - July 2008. - Volume 39A. - P. 1712-1726.
59. Raghavan, V. J., Al-Cr-Ni (Aluminum-Chromium-Nickel) / Journal of Phase Equilibria and Diffusion 30(1), p. 61-63.
60. Grushko, B. et al. Al-rich region of the Al–Ni–Cr alloy system below 900° C //Journal of alloys and compounds. – 2009. – Т. 485. – №. 1-2. – С. 132-138.
61. Long-term oxidation of an as-cast Ni₃Al alloy at 900°C and 1100°C /D. Lee [et al]// Metallurgical and Materials Transactions A. - July 2005. - Volume 36A. - P. 1855-1869.

62. Wang, F. High temperature oxidation and corrosion resistant nanocrystalline coatings/ F. Wang, S. Geng // *Surface Engineering*. - 2003. - Volume 19. - №1. - P. 32-36.
63. Cinca, N. An overview of intermetallic research and application: Status of thermal spray coatings / Nuria Cinca, Carlos Roberto Camello Lima, Jose Maria Guilemany // *Journal of Materials Research and Technology*. - 2013. - 2(1). - P.75-86.
64. Da Costa, C.E. Mechanical, intergranular corrosion, and wear behavior of aluminum-matrix composite materials reinforced with nickel aluminides/ C.E. Da Costa, F. Velasco, J.M. Torralba// *Metallurgical and Materials Transactions A*. - November 2002. - Volume 33A. - P. 3541-3553.
65. Diaz, C. Ni₃Al intermetallic particles as wear-resistant for Al-base composites processed by powder reinforcement metallurgy/ C. Díaz [et al] // *Metallurgical and Materials Transactions A*. - October 1996. - Volume 27A. - P. 3259-3266.
66. Пугачева, Н.Б. Влияние химического состава и технологии нанесения алюминидных покрытий на характер повреждений при эксплуатации / Н.Б. Пугачева // *Упрочняющие технологии и покрытия*. - 2009. - №11. – С. 37-48.
67. Susan, D.F. Ni–Al composite coatings: diffusion analysis and coating lifetime estimation / D.F. Susan, A.R. Marder // *Acta Materialia*. - 2001. - Volume 49. - P. 1153–1163.
68. Susan D. F., Misiolek W. Z., Marder A. R. Reaction synthesis of Ni-Al-based particle composite coatings // *Metallurgical and materials transactions A*. – 2001. – Т. 32. – С. 379-390.
69. Шморгун, В.Г. Структура и свойства покрытий из интерметаллидных Ni-Al соединений, полученных по комплексной технологии / В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков, А.И. Богданов, В.Н. [и др.]// *Известия ВолГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»*. - 2011. - Вып. 5. - № 5/78. – С. 8-11.
70. Шморгун, В.Г. Комплексная технология получения покрытий из алюминидов никеля на поверхности стальных изделий / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.О. Таубе // *Известия вузов. Чёрная металлургия*. - 2014. - № 5. - С. 64-65.
71. Шморгун, В.Г. Комплексная технология получения покрытий на основе алюминидов никеля / В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков, А.И. Богданов, Е.А. Семакова // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 25-30 сент. 2011 г.). В 4 т. Т. 2 / РАН, РХО им. Д.И. Менделеева, Администрация Волгогр. обл. [и др.]. - Волгоград, 2011. - С. 666.
72. Шморгун, В.Г. Влияние высокотемпературной термообработки на трансформацию структуры гибридных покрытий Ni/Ni₂Al₃ / В.Г Шморгун, Ю.П. Трыков, А.И. Богданов, Л.М. Гуревич // *Известия ВолГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»*. - 2012. - Вып. 6. - № 9/96. – С. 50-54.
73. UR Kattner and BP Burton, Al-Fe (Aluminum-Iron), Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, H. Okamoto, Ed., ASM International, Materials Park, OH, 1993, p 12-28.

74. Cinca N., Guilemany J. M. Thermal spraying of transition metal aluminides: An overview // *Intermetallics*. – 2012. – Т. 24. – С. 60-72.
75. Шуберт К. Кристаллические структуры двухкомпонентных фаз / К. Шуберт. – Москва : *Металлургия*, 1971. – 531 с.
76. Begunov A. I. Thermodynamic stability of intermetallic compounds in technical aluminum / A. I. Begunov, M. P. Kuz'min // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии*. – 2014. – Том 7. – № 2. – С. 132-137.
77. Potesser, M. The Characterization of the Intermetallic Fe-Al Layer of Steel-Aluminum Weldings / M. Potesser [et al.] // *The Minerals, Metals & Materials Society*. – 2006. – <https://www.researchgate.net/publication/267794259>
78. Morris, D. G. Development of high strength, high ductility and high creep resistant iron aluminide / D. G. Morris, M. A. Muñoz-Morris, J. Chao // *Intermetallics*. – 2004. – № 12 (7-9). – pp. 821-826.
79. Бегунов, А. И. Энтальпия и энергия Гиббса интерметаллических химических соединений в техническом алюминии / А. И. Бегунов, М. П. Кузьмин // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. – 2013. – №. 4 (75) - С. 111-114.
80. Raghavan V. Al-Cr-Fe (Aluminum-Chromium-Iron) // *Journal of phase equilibria*. – 1994. – Т. 15. – №. 4. – С. 409-409
81. Yoneda S. et al. The effect of Cr on the lifetime of Al-rich amorphous oxide layer formed on Fe-Cr-Al alloys at 650° C // *Oxidation of Metals*. – 2017. – Т. 88. – №. 5. – С. 669-686.
82. Yoneda S., Hayashi S., Ukai S. The transition from transient oxide to protective Al₂O₃ scale on Fe-Cr-Al alloys during heating to 1000° C // *Oxidation of Metals*. – 2018. – Т. 89. – №. 1. – С. 81-97.
83. Heinonen, M. H. Initial oxidation of Fe-Al and Fe-Cr-Al alloys: Cr as an alumina booster/ M. H. Heinonen [et al.] // *Oxidation of metals*. – 2011. – Т. 76. – №. 3. – С. 331-346.
84. Airiskallio E. et al. Third element effect in the surface zone of Fe-Cr-Al alloys // *Physical Review B*. – 2010. – Т. 81. – №. 3. – С. 033105.
85. Niu, Y. The nature of the third-element effect in the oxidation of Fe-xCr-3 at.% Al alloys in 1 atm O₂ at 1000 C/ Y. Niu et al. // *Corrosion Science*. – 2008. – Т. 50. – №. 2. – С. 345-356.
86. Tomaszewicz, P. Iron--Aluminum alloys: a review of their oxidation behavior/ P. Tomaszewicz, G. R. Wallwork // *Rev. High-Temp. Mater.* – 1978. – Т. 4. – №. 1. – С. 75-105.
87. Tomaszewicz, P. The oxidation of Fe-Al alloys containing chromium, nickel, or manganese/P. Tomaszewicz, G. R. Wallwork // *Corrosion*. – 1984. – Т. 40. – №. 4. – С. 152-157.
88. Raghavan V. Al-Fe-Ni (aluminum-iron-nickel) // *Journal of phase equilibria and diffusion*. – 2010. – Т. 31. – №. 5. – С. 455-458.

89. Итин, В.И. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / В.И. Итин, Ю.С. Найбороденко. - Томск: Издательство Томского университета, 1989. - 214 с.
90. Alman, D.E. Processing, structure and properties of metal-intermetallic layered composites / D.E. Alman [et al] // *Materials Science and Engineering A*. - 1995. - 192/193. - P. 624-632.
91. Шкодич, Н.Ф. Формирование кристаллической структуры интерметаллидов в механоактивированных системах Ni–Al, Ti–Al в процессе СВС / Н.Ф. Шкодич [и др.] // *Известия РАН. Серия физическая*. - 2007. - Т.71. - №5. - С.674-676.
92. Besnoin, E. Effect of reactant and product melting on self-propagating reactions in multilayer foils / E. Besnoin [et al] // *Journal of Applied Physics*. - November 2002.-Volume 92. - №9. - P. 5474-5481.
93. Мягков, В.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и твердофазные реакции в двухслойных тонких пленках / В.Г. Мягков [и др.] // *Журнал технической физики*. - 1998. - Т.68. - №10. - С. 58-62.
94. Morsi, K. Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials / K. Morsi // *Materials Science and Engineering*. – 2001. – Volume A299. – P. 1–15.
95. Morsi, K. Simultaneous combustion synthesis (thermal explosion mode) and extrusion of nickel aluminides / K. Morsi, S.O. Moussa, J.J. Wall // *Journal of Materials Science*. - 2005. - Volume 40. - P. 1027 – 1030.
96. Morsi, K. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of rotator mixed and mechanically alloyed Ni/Al powder compacts / K. Morsi, S. Shinde, E.A. Olevsky // *Journal of Materials Science*. - 2006. - Volume 41. - P. 5699–5703.
97. Mohammadkhani. S. Fabrication of Iron Aluminide Coatings (Fe₃Al and FeAl₃) on Steel Substrate by Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS) Process / S. Mohammadkhani [et al]//*Journal of Coating Science and Technology*. – 2017. – Т. 4. – №. 2. – С. 40-44.
98. Letsko. A. I. Mechanical Activation of the Mixture for Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Iron Aluminides/A. I. Letsko [et al]//*CHEMISTRY FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT*. – 2009. – Т. 17. – №. 6. – С. 611-618.
99. Fan, Q. Dissolution–precipitation mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of mononickel aluminide/ Q. Fan, H. Chai, Z. Jin // *Intermetallics*.- 2001.- Volume 9.- P. 609-619.
100. Gunduz, I.E. Investigations on the self propagating reactions of nickel and aluminum multilayered foils / I.E. Gunduz [et al] // *Applied Physics Letters*. - 2008. - Volume 93. - P. 1-3.
101. Wang, H. Reaction synthesis of Ni/Ni₃Al multilayer composites using Ni and Al foils: high-temperature tensile properties and deformation behaviour / H. Wang [et al] // *Journal of Materials Processing Technology*. - 2008. - Volume 200. - P. 433–440.

102. Zhu, H.X. Reactive processing of nickel-aluminide intermetallic compounds / H.X. Zhu, R. Abbaschian // *Journal of Materials Science*. - 2003. - Volume 38. - P. 3861 – 3870.
103. Li, H.-P. Numerical study of the second ignition for combustion synthesizing Ni-Al compounds /H.-P. Li // *Metallurgical and Materials Transactions A*. - September 2003. - Volume 34A. - P. 1969-1978.
104. Zadorozhnyy, V. Coating of metals with intermetallics by mechanical alloying/ V. Zadorozhnyy [et al]// *Journal of Alloys and Compounds*.- 2011.- № 509S.- P. 507–509.
105. Kaloshkin, S. Intermetallic coatings produced by mechanical alloying method / S. Kaloshkin [et al] // *Frontiers in Mechanochemistry and Mechanical Alloying (INCOME2008)*.- P.190-195.
106. Antolak, A. Phase transformations during mechanical alloying of nickel aluminides and subsequent heating of milling product/ A. Antolak, M. Krasnowski, T. Kulik // *Rev.Adv.Mater.Sci*.- 2004.- Volume 8.- P. 111-115.
107. Abbasi, M. Evolution of manufacturing parameters in Al/Ni₃Al composite powder formation using blending and mechanical milling processes/ M. Abbasi, M. Azadbeh, S. A. Sajjadi // *Journal of Materials Science*. - 2010. - Volume 45. - P. 4524–4531.
108. Wiczorek-Ciurowa, K. NiAl/Ni₃Al – Al₂O₃ composite formation by reactive ball milling/ K. Wiczorek-Ciurowa, K. Gamrat // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. - 2005. - Volume 82. - P. 719–724.
109. Киселева, Т.Ю. Структурное исследование Fe-Al наноматериала, полученного в результате механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза/ Киселева Т.Ю., Григорьева Т.Ф., Гостев Д.В. [и др.] // *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия*. - 2008.- №1. -С. 56-61.
110. Mozaffari, A. Evaluation of mechanical properties and structure of multilayered Al/Ni composites produced by accumulative roll bonding (ARB) process / A. Mozaffari, H.D. Manesh, K. Janghorban // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2010. - Volume 489. - P. 103–109.
111. Min, G. Evolution of microstructure for multilayered Al/Ni composites by accumulative roll bonding process /G. Min [et al] // *Materials Letters*. - 2006. - Volume 60. - P. 3255–3259.
112. Hamiane, Y. Microstructural Evolution during Continuous Heating of Multilayered Al/Fe Metallic Composite Processed by Accumulative Roll Bonding/ Y. Hamiane [et al] // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2023. – С. 1-18.
113. Nakamura, T. Bulk Mechanical Alloying of Al/Fe Multilayer by Accumulative Roll-Bonding Process/ T. Nakamura [et al] // *Advanced Materials Research*. – 2007. – Т. 26. – С. 695-698.
114. Кудинов, В.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование / В.В. Кудинов, Г.В. Бобров.- М.: Металлургия, 1992. - 432 с.

115. Погребняк, А.Д. Структура и свойства покрытий из Al-Ni, нанесенных импульсной плазменной струей на подложку из стали / А.Д. Погребняк [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2004. - №2. – С. 45-49.
116. Погребняк, А.Д. Модификация свойств материалов и осаждение покрытий с помощью плазменных струй / А.Д. Погребняк, Ю.Н. Тюрин // Успехи физических наук. - 2005. - Т.175. - №5. - С.515-544.
117. Deevi, S.C. Reactive spraying of nickel-aluminide coatings / S.C. Deevi [et al] //Journal of Thermal Spray Technology. - September 1997. - Volume 6. - №3. - P. 335-344.
118. Sidhu, B.S. Degradation behavior of Ni₃Al plasma-sprayed boiler tube steels in an energy generation system / B.S. Sidhu, S. Prakash // Journal of Materials Engineering and Performance. - June 2005. - Volume 14. - №3. - P. 356-362.
119. Pugacheva, N. B. Current trends in the development of heat-resistant coatings based on iron, nickel, and cobalt aluminides/ N. B. Pugacheva //Diagnostics, Resour. Mechan. Mater. Struct. – 2015. – №. 3. – С. 51-82.
120. Калита, В.И. Физика, химия и механика формирования покрытий, упрочненных наноразмерными фазами/ В.И. Калита // Физика и химия обработки материалов. - 2007. - №2. - С. 37-45.
121. Borisov, Y. S. Coatings based on Fe-Al intermetallics produced by the methods of plasma and supersonic plasma gas-air spraying/ Y. S. Borisov [et al] //The Paton Welding J. – 2020. – Т. 7. – С. 29-37.
122. Zhang, L. Preparation and properties of the Ni-Al/Fe-Al intermetallics composite coating produced by plasma cladding/ L. Zhang, B. Liu, D. Sun //International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. – 2011. – Т. 18. – С. 725-730.
123. Ульяницкий, В.Ю. Опыт исследования и применения технологии нанесения детонационных покрытий / В.Ю. Ульяницкий [и др.] // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - 2010. - т. 12. - №1(2). - С. 569–575.
124. Senderowski, C. Corrosion behavior of detonation gun sprayed Fe-Al type intermetallic coating/ C. Senderowski, M. Chodala, Z. Wojar //Materials. – 2015. – Т. 8. – №. 3. – С. 1108-1123.
125. Кисель, В.М. Нанесение покрытий из интерметаллидных Ni-Al соединений методом высокоскоростного воздушно-топливного напыления/ В.М. Кисель [и др.] // Авиационно-космическая техника и технология. - 2009. - 10 (67). - С. 50–55.
126. Enayati, M.H. Nanocrystalline NiAl coating prepared by HVOF thermal spraying/ M.H. Enayati [et al] //Journal of Thermal Spray Technology. - 2010. - Volume 20. - №3. - P. 440-446.

127. Hearley, J.A. The effect of spray parameters on the properties of high velocity oxy-fuel NiAl intermetallic coatings / J.A. Hearley, J.A. Little, A.J. Sturgeon// Surface and Coatings Technology. - 2000. - №123. - P. 210–218.
128. Cui, C. Laser surface remelting of Fe-based alloy coatings deposited by HVOF/ C. Cui, F. Ye, G. Song //Surface and Coatings Technology. – 2012. – T. 206. – №. 8-9. – C. 2388-2395.
129. Guilemany, J. M. High-temperature oxidation of Fe40Al coatings obtained by HVOF thermal spray/ J. M. Guilemany [et al] //Intermetallics. – 2007. – T. 15. – №. 10. – C. 1384-1394.
130. Senderowski, C. The effect of hot treatment on composition and microstructure of HVOF iron aluminide coatings in Na₂SO₄ molten salts/ C. Senderowski [et al] //Journal of Thermal Spray Technology. – 2019. – T. 28. – C. 1492-1510.
131. Zhang, Q. Formation of NiAl intermetallic compound by cold spraying of ball-milled Ni/Al alloy powder through postannealing treatment / Q. Zhang [et al] // Journal of Thermal Spray Technology. - December 2008. - Volume 17. - №5-6. - P. 715-720.
132. Choi, W.B. Modified indentation techniques to probe inelasticity in Ni-5%Al coatings from different processes / W.B. Choi [et al] // Journal of Thermal Spray Technology. - March 2009. - Volume 18. - №1. - P. 65-74.
133. Cinca, N. Influence of spraying parameters on cold gas spraying of iron aluminide intermetallics/ Cinca N. [et al] //Surface and Coatings Technology. – 2015. – T. 268. – C. 99-107.
134. Wang, H. T. Annealing effect on the intermetallic compound formation of cold sprayed Fe/Al composite coating/ H. T. Wang [et al] //Journal of thermal spray technology. – 2012. – T. 21. – C. 571-577.
135. Yavorska, M. Thermal stability of microstructure of aluminide layer deposited by CVD method on CMSX 4 nickel base superalloy/ M.Yavorska, J. Sieniawski //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2011. – T. 674. – C. 89-96.
136. Voudouris, N. Formation of aluminide coatings on nickel by a fluidised bed CVD process/ N. Voudouris, C. Christoglou, G. N. Angelopoulos //Surface and Coatings Technology. – 2001. – T. 141. – №. 2-3. – C. 275-282.
137. Kukla, D. Thermal barrier stability and wear behavior of CVD deposited aluminide coatings for MAR 247 nickel superalloy / D. Kukla [et al] //Materials. – 2020. – T. 13. – №. 17. – C. 3863.
138. Zhang, Y. The Effect of Water Vapor on the oxidation behavior of CVD iron-aluminide coatings/ Y. Zhang [et al] //Oxidation of metals. – 2004. – T. 62. – C. 103-120.
139. Ding, Y. PVD NiAl intermetallic coatings: microstructure and mechanical properties /Y. Ding // Surface and Coatings Technology. - 1997. - № 94-95. - P. 483-489.
140. Yu, Z. NiAl bond coats made by a directed vapor deposition approach / Z. Yu, D.D. Hass, H.N.G. Wadley// Materials Science and Engineering A. - 2005. - №394. - P. 43–52.

141. Çelikel, T. Aluminising of steel with a cathodic arc plasma based method/ T. Çelikel, E. Kacar, M. Ürgen //Transactions of the IMF. – 2019. – T. 97. – №. 3. – C. 140-145.
142. Bianco, R. Pack cementation diffusion coatings/ R. Bianco, R. A. Rapp //Metallurgical and ceramic protective coatings. – Dordrecht : Springer Netherlands, 1996. – C. 236-260.
143. Chandra-Ambhorn, S. High temperature corrosion behaviour of aluminised FC 25 cast iron using pack cementation/ S. Chandra-Ambhorn [et al] //Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2019. – T. 66. – №. 2. – C. 236-241.
144. Xiang, Z.D. A Phenomenological model for lifetime design of Ni₂Al₃/Ni hybrid coating formed on creep resistant ferritic steels / Z. D. Xiang [et al] // Journal of Materials Science. – 2011. – V. 47. – № 1. – P. 257–266.
145. Xiang, Z.D. Degradation kinetics at 650°C and lifetime prediction of Ni₂Al₃/Ni hybrid coating for protection against high temperature oxidation of creep resistant ferritic steels / Z. D. Xiang [et al] // Corrosion Science. – 2011. – № 53. – P. 3426–3434.
146. Emami, M. A combined hot dip aluminizing/laser alloying treatment to produce iron-rich aluminides on alloy steel/ M. Emami [et al] //Metallurgical and Materials Transactions A. – 2013. – T. 44. – C. 3176-3184.
147. Kim, K. H. Observations of intermetallic compound formation of hot dip aluminized steel/ K. H. Kim [et al] //Materials science forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2006. – T. 519. – C. 1871-1876.
148. Dey, P. P. Review on metallurgical features of hot-dip aluminized steel / P. P. Dey [et al] //Engineering Research Express. – 2023.
149. Patel, J. Hot dip aluminizing of 9Cr-1Mo steels and their heat treatment/ J. Patel [et al] //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2015. – T. 830. – C. 143-146.
150. Рябов, В.Р. Алитирование стали. - Москва : Металлургия, 1973. - 239 с.
151. Cheng, W. J. Effect of chromium on the formation of intermetallic phases in hot-dipped aluminide Cr–Mo steels/ W. J. Cheng, C. J. Wang //Applied surface science. – 2013. – T. 277. – C. 139-145.
152. Huilgol, P. Metastable microstructures at the interface between AISI 321 steel and molten aluminum during hot-dip aluminizing/ P. Huilgol, K. R. Udupa, K. U. Bhat //Surface and Coatings Technology. – 2018. – T. 348. – C. 22-30.
153. Skjerpe, P. Structure of Al_mFe/ P. Skjerp//Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 1988. – T. 44. – №. 5. – C. 480-486.
154. Huilgol, P. Formation of microstructural features in hot-dip aluminized AISI 321 stainless steel/ P. Huilgol, K. R. Udupa, K. U. Bhat //International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. – 2018. – T. 25. – №. 2. – C. 190-198.

155. Sun Kyu Kim. Hot-Dip Aluminizing with Silicon and Magnesium Addition I. Effect on Intermetallic Layer Thickness / Sun Kyu Kim // The Korean Institute of Metals and Materials. – 2013. - № 11. – С. 795 – 799.
156. Соколов, Г.Н. Наплавка износостойких сплавов на прессовые штампы и инструмент для горячего деформирования сталей: монография / Г.Н. Соколов, В.И. Лысак; ВолГТУ. - Волгоград: РПК «Политехник», 2005. - 284 с.
157. Alvaraes, C. P. Microstructural characterization of Inconel 625 nickel-based alloy weld cladding obtained by electroslag welding process/ C. P. Alvaraes [et al] //Journal of Materials Engineering and Performance. – 2020. – Т. 29. – С. 3004-3015.
158. Zorin, I. V. Structure formation and properties of nickel aluminide-based alloy deposited by the GMAW method under periodic arc thermal impact on the weld pool/ I. V. Zorin [et al] //Journal of Materials Processing Technology. – 2023. – Т. 319. – С. 118085.
159. Lourenço, M. J. C. Microstructure evolution, hardness response, and corrosion resistance of Inconel 625 weld overlay obtained by the ESSC process after post-welding heat treatments/M. J. C. Lourenço [et al] //The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2023. – С. 1-13.
160. Трыков, Ю.П. Свойства и работоспособность слоистых композитов / Ю.П. Трыков, В.Г. Шморгун // Монография / ВолГТУ. Волгоград, -1999. – 190 с.
161. Лысак, В.И. Сварка взрывом / В.И. Лысак, С.В. Кузьмин // - М.: Машиностроение, 2005. – 544 с.
162. Crossland B. Explosive welding of metals and its application. Oxford: Oxford University Press; 1982.
163. Findik F. Recent developments in explosive welding. Mater. Des. 2011;32:1081-1093.
164. Acarer, M. An investigation of mechanical and metallurgical properties of explosive welded aluminum–dual phase steel/ M. Acarer, B. Demir //Materials letters. – 2008. – Т. 62. – №. 25. – С. 4158-4160.
165. Zlobin, B. S. Explosion welding of steel with aluminum/ B. S. Zlobin //Combustion, Explosion and Shock Waves. – 2002. – Т. 38. – №. 3. – С. 374-377.
166. Carvalho, G. Explosive welding of aluminium to stainless steel/ G. Carvalho [et al] //Journal of Materials Processing Technology. – 2018. – Т. 262. – С. 340-349.
167. Carvalho, G. Explosive welding of aluminium to stainless steel using carbon steel and niobium interlayers/ G. Carvalho [et al] //Journal of Materials Processing Technology. – 2020. – Т. 283. – С. 116707.

168. Sherpa, B. B. Explosive welding of aluminum and cast iron for potential transportation and structural applications/ B. B. Sherpa [et al] //Advanced Engineering Materials. – 2024. – Т. 26. – №. 1. – С. 2301389.
169. Wang, J. Research on explosive welding interface of titanium-steel under different welding parameters./ J. Wang, Xj. Li, Sh. Dong [et al]//The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2022;120: 6407–6417.
170. Wang, J. Research on titanium-copper explosive welding interface with different welding parameters/ J. Wang, Xj. Li, Sh. Dong [et al]//The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. 2022;122, 3595–3606.
171. Zhang, H. Microstructure and Mechanical Properties Investigations of Copper-Steel Composite Fabricated by Explosive Welding./ H. Zhang, K. X. Jiao, J. L. Zhang, J. Liu // Materials Science and Engineering: A 2018, 731, 278–287.
172. Трыков, Ю.П. Научные основы проектирования и изготовления нового класса конструкционных материалов - слоистых интерметаллидных композитов/ Ю.П. Трыков, В.Г. Шморгун, Л.М. Гуревич //Конструкции из композиционных материалов, 2006, №4. С. 133-134.
173. Трыков, Ю.П. Создание слоистых интерметаллидных композитов многоцелевого назначения с повышенными жаропрочными свойствами/ Ю.П. Трыков, В.Г. Шморгун, Л.М. Гуревич //Наука производству, № 1, 2005. С. 25-29.
174. Шморгун, В.Г. Комплексные технологические процессы получения слоистых интерметаллидных композитов/ В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков, О.В. Слаутин // Конструкции из композиционных материалов, 2005, №3. С. 3-9.
175. Коломыцев, П.Т. Высокотемпературные защитные покрытия для никелевых сплавов/ П.Т. Коломыцев - М: Metallurgia, 1991- 239 с.
176. Walston, W.S. A new type of microstructural instability in superalloys - SRZ/ W.S. Walston, J.C. Schaeffer and W.H. Murphy//SUPERALLOYS ed. by D. Kissinger [et al].- Woodford The Minerals, Metals & Materials Society.- 1996.- P. 9-18.
177. Каблов, Е. Н. Защитные и упрочняющие покрытия лопаток турбин ГТД/ Е. Н. Каблов, С. А. Мубояджян, С. А. Будиновский, А. Г. Галоян // Сб. Литейные жаропрочные сплавы. Эффект С. Т. Кишкина. М.: Наука, 2006, - С. 55 - 64.
178. Косицын, С. В. Сплавы и покрытия на основе моноалюминиды никеля / С. В. Косицын; Российская акад. наук, Уральское отд-ние, Ин-т физики металлов. - Екатеринбург: УрО РАН, 2008. - 376, [1] с.
179. Yoshida, D. Changes of an Outer β -NiAl and Inner α -Cr Coating on Ni-40 at % Cr Alloy during Oxidation at 1373 K in Air / D. Yoshida, Y. Shibata, S. Hayashi, and T. Narita // Oxidation of Metals, Vol. 64, Nos. 1/2, 2005.

180. Абраимов, Н.В. Прогрессивные технологии защиты лопаток турбин от газовой коррозии / Н.В. Абраимов, Ю.С. Елисеев, Ю.П. Шкретов, А.М. Терехин // Полет. – 2008. – № 3. – С. 17-24.
181. Абраимов, Н.В. Жаростойкие покрытия для лопаток газотурбинных двигателей/ Н.В. Абраимов, Ю.П. Шкретов, А.М. Терехин // Литейное производство. – 2007. – № 8. – С. 53-55.
182. Абраимов, Н. В. К вопросу об эффективности многокомпонентных покрытий для жаропрочных сплавов / Н. В. Абраимов, Ю. П. Шкретов, А. М. Терехин [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 10. – С. 10-13.
183. Абраимов, Н. В. Высокотемпературные покрытия и методы повышения их эффективности / Н. В. Абраимов, Ю.П. Шкретов, А. М. Терехин [и др.] // Научно-методические материалы по защитным покрытиям. – М.: Изд-во ВВИА им. Н.Е. Жуковского, 2005. – № 9866. – С. 13 – 34.
184. Ачимов, А. А. Исследование жаростойкого диффузионного покрытия на лопатках газотурбинных двигателей из жаропрочного никелевого сплава / А. А. Ачимов, И. М. Толмачев, С. Ю. Удовиченко // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математические науки. Информатика. — 2014. — № 7. — С. 105–111.
185. Kishore, K. Microstructure evolution and hardness of hot dip aluminized coating on pure iron and EUROFER 97 steel: Effect of substrate chemistry and heat treatment /K. Kishore [et al]// Surface and Coatings Technology. – 2021. – Т. 409. – С. 126783.
186. Cheng, W. J. Observation of high-temperature phase transformation in the Si-modified aluminide coating on mild steel using EBSD/ W. J. Cheng, C. J. Wang //Materials characterization. – 2010. – Т. 61. – №. 4. – С. 467-473.
187. Abro M. A., Lee D. B. Microstructural changes of Al hot-dipped P91 steel during high-temperature oxidation //Coatings. – 2017. – Т. 7. – №. 2. – С. 31.
188. Singh, K. Preparation and investigation of aluminized coating and subsequent heat treatment on 9Cr–1Mo Grade 91 steel/ K. Singh [et al] //Fusion Engineering and Design. – 2014. – Т. 89. – №. 11. – С. 2534-2544.
189. Patel, J. Hot dip aluminizing of 9Cr-1Mo steels and their heat treatment / J. Patel [et al] //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2015. – Т. 830. – С. 143-146.
190. Murakami, K. Aluminization of high purity iron and stainless steel by powder liquid coating/ K. Murakami [et al] //Acta Materialia. – 2004. – Т. 52. – №. 8. – С. 2173-2184.
191. Марочник сталей и сплавов / ред. Драгунов Ю. Г., Зубченко А. С. ; сост. Драгунов Ю. Г., Зубченко А. С., Каширский Ю. В. [и др.]. - 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Машиностроение, 2015. - 1215 с.

192. Оценка параметров соударения при сварке взрывом многослойных композиций / В. Г. Шморгун, А. П. Соннов, Ю. П. Трыков, И. А. Ковалев // *Металловедение и прочность материалов: межвуз. сб. науч. тр.* / Волгоград, С.20-25.
193. Седых, В.С. Особенности микронеоднородности сваренных взрывом соединений / В.С. Седых // *Сварка взрывом и свойства сварных соединений: сб. науч. тр.* / ВПИ. – Волгоград, 1975. – С. 3-39.
194. Schmitz, C. Handbook of aluminium recycling: Fundamentals/ C. Schmitz // *Mechanical Preparation, Metallurgical Processing, Plant Design*, Vulkan-Verlag GmbH, Germany. – 2006.
195. Седых, В.С. Расчет условий оплавления и количества оплавленного металла при сварке взрывом / В.С. Седых, А.П. Соннов // *Сварка взрывом и свойства сварных соединений: Сб. научн. тр./ ВолгПИ.* – Волгоград, 1974. – С. 24-35
196. Бокштейн, Б.С. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах / Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. – М.: *Металлургия*, 1974. – 280 с.
197. Бугаков, В.З. Диффузия в металлах и сплавах / В.З. Бугаков. – Л.: *Гостехиздат*, 1947. – 212 с.
198. Gusak, A.M. Problem of Choice and Attractors in the Processes of Phase Nucleation, Competition, Growth and Ternary Diffusion / A.M. Gusak, Yu.A. Lyashenko, S.V. Kornienko, A.S. Shirinyan // *Defect and Diffusion Forum Vols 143-147 (1997) pp 683-688.*
199. Трыков, Ю. П. Диффузия в слоистых композитах: Монография/ Ю. П. Трыков, Л. М. Гуревич, В. Н. Арисова; ВолгГТУ. Волгоград, 2006. 403 с.
200. D.H. Kerridge, The Solubility Of Metals In Liquid Metals, *Journal of Nuclear Energy. Part B. Reactor Technology*, Volume 1, Issue 4, 1961, Pages 215-220, ISSN 0368-3273, [https://doi.org/10.1016/S0368-3273\(15\)30031-6](https://doi.org/10.1016/S0368-3273(15)30031-6)
201. T.R.A. Davey, “Determination of Solubilities in Liquid Metals,” *AIME Metallurgical Soc. Conf.*, Vol. 7:Physical Chemistry of Process Metallurgy, AIME, Interscience Publishers, Inc., New York, 581–600 (1961). (Equi Diagram; Experimental)
202. Кравченков, Антон Николаевич. Новые антифрикционные материалы на основе системы железо-медь: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.16.09 / Кравченков Антон Николаевич; [Место защиты: Моск. гос. индустр. ун-т]. — Москва, 2010. — 19 с.
203. Pavlyuchkov, D. Al–Cr–Fe phase diagram. Isothermal Sections in the region above 50 at% Al / D. Pavlyuchkov [et al] // *Calphad.* – 2014. – Т. 45. – С. 194-203.
204. Mo, Z. M. Structure of $v\text{-Al}_{80}\text{.61Cr}_{10}\text{.71Fe}_{8.68}$, a giant hexagonal approximant of a quasicrystal determined by a combination of electron microscopy and X-ray diffraction/ Z. M. Mo, H. Y. Zhou, K. H. Kuo // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science.* – 2000. – Т. 56. – №. 3. – С. 392-401.

205. Slama G., Vignes A. Coating of niobium and niobium alloys with aluminium. Part II. Hot-dipped coatings //Journal of the Less-common Metals. 1971. №24. P. 1–21.
206. Pohla, C. Crystalline and quasicrystalline phases in rapidly solidified Al-Ni alloys. / C. Pohla, P. L. Ryder // Acta materialia, 1997, vol. 45, no. 5, pp. 2155-2166.
207. Predel, B. Al-C (Aluminum-Carbon) Supplement/ B. Predel//Ac-Ag... Au-Zr: Supplement to Subvolume IV/5A. – 2006. – C. 1-4.
208. Barmak, K. Interaction of iron-chromium alloys containing 10 and 25 mass% chromium with liquid aluminium Part II Formation of intermetallic compounds /K.Barmak, V. I. Dybkov //Journal of Materials Science. – 2004. – T. 39. – C. 4219-4230.
209. Dybkov, V. I. Phase formation at an interface between aluminum and an iron-nickel alloy/ V. I. Dybkov //Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1999. – T. 38. – №. 11-12. – C. 590-596.
210. Dybkov, V. I. Interaction of iron-nickel alloys with liquid aluminium Part II Formation of intermetallics/ V. I. Dybkov // Journal of Materials Science. – 2000. – T. 35. – C. 1729-1736.
211. Eskin D. G. et al. Fundamental studies of ultrasonic melt processing //Ultrasonics Sonochemistry. – 2019. – T. 52. – C. 455-467.
212. Kudryashova O. B. et al. Ultrasonic effect on the penetration of the metallic melt into submicron particles and their agglomerates //Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2017. – T. 58. – №. 4. – C. 427-433.
213. Barriocanal, J. G. Precipitation of Cr-rich phases in rapidly solidified Ni–20Al–8Cr (at.%) powders/ J. G. Barriocanal [et al] //Intermetallics. – 2007. – T. 15. – №. 8. – C. 1096-1104.
214. Fischer, R. Precipitation of Cr-rich phases in a Ni–50Al–2Cr (at.%) alloy / R. Fischer [et al] //Intermetallics. – 2006. – T. 14. – №. 2. – C. 156-162.
215. Benegra, M. Microstructural stability of nickel aluminide coatings processed by PTA with different contents of aluminum/ M. Benegra [et al] //Acta Microscopica. – 2014. – T. 23. – №. 1. – C. 70-77.
216. Kositsyn, S. V. Phase and structural transformations in alloys based on nickel monoaluminide/ S. V. Kositsyn, I. I. Kositsyna //Usp. Fiz. Met. – 2008. – T. 9. – C. 195-258.
217. Blackford, J. R. The formation of aluminide diffusion coatings on nickel-based materials by hot isostatic pressing/ J. R. Blackford [et al] //Hot Isostatic Pressing'93. – Elsevier, 1994. – C. 301-308.
218. Narita, T. Development of Re-based diffusion barrier coatings on nickel-based superalloys/ T. Narita [et al] //Materials and Corrosion. – 2005. – T. 56. – №. 12. – C. 923-929.
219. Narita, T. Advanced coatings on high temperature applications/ T. Narita [et al] //Materials science forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2006. – T. 522. – C. 1-14.

220. Ma, K. Investigation into the effects of Fe additions on the equilibrium phase compositions, phase fractions and phase stabilities in the Ni–Cr–Al system/ K. Ma, F. Tang, J. M. Schoenung //Acta Materialia. – 2010. – Т. 58. – №. 5. – С. 1518-1529.
221. Villars, P. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2nd edition, ASM, Materials Park / P. Villars, L. D. Calvert // Ohio, 1991.
222. Schaeffler, A. L. Constitution diagram for stainless steel weld metal/ A. L. Schaeffler//Metal progress. – 1949. – Т. 56. – №. 11. – С. 680.
223. Anderson, Stephen Ashcraft. "The thermal conductivity of intermetallics." Thesis., University of Cape Town ,Faculty of Engineering & the Built Environment ,Centre for Materials Engineering, 1996.
224. Terada, Y. Thermal conductivity of intermetallic compounds with metallic bonding/ Y. Terada [et al] //Materials transactions. – 2002. – Т. 43. – №. 12. – С. 3167-3176.
225. Deevi S. C., Sikka V. K. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications //Intermetallics. – 1996. – Т. 4. – №. 5. – С. 357-375.
226. Lilly A. C., Deevi S. C., Gibbs Z. P. Electrical properties of iron aluminides //Materials Science and Engineering: A. – 1998. – Т. 258. – №. 1-2. – С. 42-49.
227. Pazourek A., Pfeiler W., Šíma V. Dependence of electrical resistivity of Fe–Al alloys on composition //Intermetallics. – 2010. – Т. 18. – №. 7. – С. 1303-1305.
228. Tobita K. et al. Effect of anomalous crystal structure of iron aluminides Fe₂Al₅ and Fe₄Al₁₃: low phonon thermal conductivity and potentiality as thermoelectric materials //Materials Transactions. – 2016. – Т. 57. – №. 7. – С. 1045-1049.
229. Zamanzade M., Barnoush A., Motz C. A review on the properties of iron aluminide intermetallics //Crystals. – 2016. – Т. 6. – №. 1. – С. 10.
230. Гаямов, А. М. Выбор жаростойкого покрытия для жаропрочного никелевого рений-рутениевого сплава марки ВЖМ4/ А. М. Гаямов [и др.] //Труды ВИАМ. – 2014. – №. 1. – С. 1.
231. Косьмин, А. А. Жаростойкое покрытие для нового перспективного интерметаллидного сплава ВИНЗ/ А. А. Косьмин [и др.] //Труды ВИАМ. – 2014. – №. 4. – С. 1.
232. Будиновский, С. А. Ионно-плазменные жаростойкие покрытия с композиционным барьерным слоем для защиты от окисления сплава ЖС36-ВИ/ С. А. Будиновский [и др.] //МиТОМ. – 2011. – №. 1. – С. 34.
233. Мубояджян, С. А. Высокотемпературные жаростойкие покрытия и жаростойкие слои для теплозащитных покрытий/ С. А. Мубояджян [и др.] //Авиационные материалы и технологии. – 2013. – №. 1 (26). – С. 17-20.

234. Гузанов Б. Н., Пугачева Н. Б., Быкова Т. М. Эрозионная стойкость комбинированного многослойного покрытия для защиты ответственных деталей современных газовой-турбинных двигателей // *Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures*. – 2021. – №. 2. – С. 6-21.
235. Кузнецова В. А., Шаповалов Г. Г. Тенденции развития в области эрозионностойких покрытий (обзор) // *Труды ВИАМ*. – 2018. – №. 11 (71). – С. 74-85.
236. Кирюханцев-Корнеев Ф. В. и др. Эрозионная и абразивная стойкость, механические свойства и структура покрытий TiN, Ti–Cr–Al–N и Cr–Al–Ti–N, полученных методом CFUBMS // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2019. – Т. 55. – №. 5. – С. 546-556.
237. Шиманский, Игорь Александрович. Повышение коррозионной стойкости литых чугуновых изделий в условиях высокотемпературной газовой коррозии : диссертация ... кандидата технических наук : 05.16.04 / Шиманский Игорь Александрович; [Место защиты: Сиб. федер. ун-т].- Красноярск, 2012.- 106 с.
238. Повышение стойкости чугуновых секций газосборных колоколов алюминиевых электролизеров ЭкоСодерберг на основе применения защитных покрытий / Е. А. Пинаев, М. В. Темлянцев, Е. Н. Темлянцева, Н. И. Кувшинникова // *Вестник Российской академии естественных наук. Западно-Сибирское отделение*. – 2020. – № 23. – С. 87-94.
239. Пат. РФ № 2405649 Шиманский А.Ф., Бабкин В.Г., Фризоргер В.К., и др. Опубл. 10.12.2010. Бюллетень изобретений. - № 34.
240. Шиманский А.Ф., Бабкин В.Г., Погодаев А.М. и др. Нанесение антикоррозионных покрытий на поверхность чугуновых секций газосборного колокола // *Технология металлов*. - 2011. - № 1. - С. 14—18.
241. Сенникова А.В. Защита литых чугуновых секций газосборного колокола электролизера Содерберга в условиях высокотемпературной газовой коррозии // *Вестник магистратуры*. - 2012. - № 5 (8). - С. 12-14.
242. Dong Z. H. et al. Vaporization of Ni, Al and Cr in Ni-base alloys and its influence on surface defect formation during manufacturing of single-crystal components // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2020. – Т. 51. – №. 1. – С. 309-322.
243. He X. et al. High emissivity coatings for high temperature application: progress and prospect // *Thin Solid Films*. – 2009. – Т. 517. – №. 17. – С. 5120-5129.
244. Speiser R., Johnston H. L., Blackburn P. Vapor Pressure of Inorganic Substances. III. Chromium between 1283 and 1561° K // *Journal of the American Chemical Society*. – 1950. – Т. 72. – №. 9. – С. 4142-4143.

245. Повышение эффективности работы воздушных фурм доменных печей : монография / А. Г. Радюк, А. Е. Титлянов, И. А. Левичкий [и др.]. — Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. — 216 с.

246. Елагина, О. Ю. Повышение надежности слоев, напыленных композиционными порошками на основе Al_2O_3 , плакированных ультратонким слоем меди / О.Ю. Елагина, Б.А. Слободяников, А.Г. Буклаков и др. // Управление качеством в нефтегазовом комплексе. – 2009. – № 4. – С. 47–49.

247. Дутьевая фурма доменной печи и способ нанесения защитного покрытия на дутьевую фурму доменной печи: пат. 2235789 Рос. Федерация: МКИ С21В 7/16 / Маншилин А.Г., Складановский Е.Н., Нецветов В.И. и др. – 2002129285/02; заявл. 6.11.02; опубл. 10.09.04.

248. Акимов, В. А. Исследование и совершенствование технологии изготовления воздушных фурм доменных печей нанесением алюмосодержащих газопламенных покрытий с последующей термообработкой: дис. ... канд. тех. наук / Акимов В. А. – МИСИС, Москва, 2011.

249. Украинцев, А. Е. Разработка составов и создание на меди диффузионных слоев электродуговой металлизацией с последующей термообработкой: дис. ... канд. тех. наук / Украинцев А. Е. – Моск. инст. стали и сплавов, Москва, 2010.

ПРИЛОЖЕНИЕ



УТВЕРЖДАЮ

И.О. заместителя генерального директора по оперативному управлению



АО «РУСАЛ Новокузнецк»

Свинцов А.Е.

«13» 10 2024 г.

АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Результаты НИР «Разработка технологических рекомендаций по изготовлению секций газосборного колокола электролизера с алюминидным покрытием» проходят опытно-промышленное опробование и внедряются в АО «РУСАЛ Новокузнецк».

Назначение внедренной разработки – повышение эксплуатационного ресурса секций газосборного колокола электролизера.

Вид внедрения – технологические рекомендации по формированию жаро- и износостойких покрытий на основе легированных алюминидов никеля и железа на поверхности секций газосборного колокола электролизера по технологии, включающей алитирование (шликерное или погружением в расплав) и последующую термообработку.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВНЕДРЕНИЯ

1. **Организационно-технические преимущества** – увеличение срока службы секций газосборного колокола с алюминидным покрытием по сравнению с используемыми в настоящее время чугунными изделиями.


2. **Социальный эффект** – заключается в развитии научных знаний в области теоретических и технологических основ формирования алюминидных покрытий на поверхности металлических изделий для нужд металлургического, машиностроительного производства и смежных отраслей, а также в повышении квалификации и компетенций сотрудников АО «РУСАЛ Новокузнецк».

3. **Экономический эффект** – достигается за счет повышения в 2,5-3 раза срока службы секций газосборного колокола, устанавливаемого на электролизер, из-за минимизации их износа в условиях высокотемпературного и абразивного воздействия.


Ожидаемый годовой экономический эффект с момента внедрения разработки составляет 5950000 (пять миллионов девятьсот пятьдесят тысяч) руб.

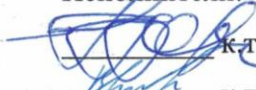


Настоящий акт составлен для констатации научной и практической значимости результатов НИР и не является основанием для востребования премиального фонда и оформления патента на данное внедрение.

От АО «РУСАЛ Новокузнецк»

И. о. директора по производству
 С.С. Трофимов

От кафедры «Материаловедение и композиционные материалы» ВолгГТУ

Научный руководитель:
 д.т.н., профессор В.Г. Шморгун

Исполнители:
 к.т.н., доцент А.И. Богданов
 к.т.н., доцент В.П. Кулевич
 аспирант Р.Д. Евчиц



УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «НПО «Сплав-Ти»
Бирюков Е.Н.
«20 05 г.

АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Результаты НИР «Разработка технологии получения алюминидных покрытий на поверхности нагревательных элементов из нихромовых сплавов для вакуумной печи», выполненной сотрудниками Волгоградского государственного технического университета, внедрены на участке термообработки титановых сплавов ООО «Научно-производственное объединение «Сплав-Ти».

Назначение внедренной разработки – увеличение срока службы и эксплуатационных свойств нагревательных элементов печи, изготовленных из нихромовых сплавов.

Вид внедрения – технологические режимы жидкостного алитирования и последующей термообработки нихромовых сплавов.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВНЕДРЕНИЯ

1. **Организационно-технические преимущества** – повышение ресурса нихромовых нагревательных элементов печи за счет создания на их поверхности алюминидных покрытий, предотвращающих испарение хрома и его осаждение на диэлектрических поверхностях изоляторов.

2. **Социальный эффект** заключается в развитии научных знаний в области теоретических и технологических основ формирования алюминидных покрытий на поверхности металлических изделий для нужд машиностроительного производства и смежных отраслей, а также в повышении квалификации и компетенций сотрудников ООО «НПО «Сплав-Ти».

3. **Экономический эффект** достигается за счет повышения межремонтного интервала промышленной вакуумной печи между операциями отжига изоляторов и до замены нагревательного элемента более чем в 2 раза (в сравнении с нагревателями без покрытия).

Ожидаемый годовой экономический эффект с момента внедрения разработок ВолгГТУ составляет 980 000 (девятьсот восемьдесят тысяч) руб.

Долевое участие Волгоградского государственного технического университета в экономическом эффекте составляет 50 % (пятьдесят).

Настоящий акт не является основанием для востребования с ООО «НПО «Сплав-Ти» премиального фонда.

От ООО «НПО «Сплав-Ти»

Главный инженер

 Никитин Д.Г.

Директор по производству

 Акулов К.Н.


От ВолгГТУ

Научный руководитель НИР, профессор


кафедры «Материаловедение и композиционные материалы» ВолгГТУ

 д.т.н., профессор В.Г. Шморгун

Исполнители:

 к.т.н., доцент А.И. Богданов

 к.т.н., доцент В.П. Кулевич

 к.т.н., доцент О.В. Слаутин