МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Таубе Александр Олегович

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Ni-Cr-Al

05.16.09

Материаловедение (машиностроение)

диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор
Шморгун Виктор Георгиевич

Волгоград 2017

СОДЕРЖАНИЕ

Введение…….. 5
Глава I. Свойства и методы получения соединений системы Ni-Cr-Al и покрытий на их основе ……... 17
1.1 Диаграммы состояния и интерметаллидные соединения системы Ni-Cr-Al……. 17
1.1.1 Система Al-Ni ……. 17
1.1.2 Система Al-Cr ……. 20
1.1.3 Система Ni-Cr…….. 21
1.1.4 Система Ni-Cr-Al…… 23
1.1.5 Свойства бинарных и легированных интерметаллидов системы Ni-Al…….. 27
1.2 Методы получения и свойства жаростойких интерметаллидных покрытий на основе алюминидов никеля ……. 34
1.2.1. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)……. 35
1.2.2 Технология пакетной прокатки …… 41
1.2.3 Напыление……... 45
1.2.4 Механическое легирование (механосинтез)…… 51
1.2.5. Комплексные методы получения покрытий……... 52
1.3 Влияние легирующих элементов на свойства покрытий системы Al-Ni ……... 56
1.4 Диффузионные процессы в тройных системах …….. 60
1.5 Области применения защитных покрытий …….. 65
Выводы к первой главе и постановка задач исследования…….. 71
Глава II. Материалы, оборудование и методы исследования……. 74
2.1 Исследуемые материалы……..... 74
2.1.1 Алюминий АД1……... 74
2.1.2 Сплав Х20Н80……. 75
2.2 Методика проведения исследований……... 76
2.2.1Сварка взрывом двухслойных СКМ ……. 76
2.2.2 Проведение термической обработки……. 78
2.2.3 Приготовление шлифов…… 79
2.2.4 Металлографические исследования ……. 79
2.2.5 Энергодисперсионный анализ химического состава…..…… 81
2.2.6 Измерение микротвердости……... 82
2.2.7 Исследование процессов диффузии…….. 83
2.2.8 Рентгеноструктурный анализ…… 85

2.2.9 Методика проведения испытания на изгиб…….. 89
2.2.10 Методика прокатки СКМ……. 91
2.2.11 Исследование теплофизических свойств…….. 94
2.2.12 Исследование жаростойкости…….. 96
2.2.13 Моделирование термических напряжений методом конечных элементов…….. 97
Выводы к главе II ……... 97
Глава III. Исследование диффузионных процессов на межслойной границе СКМ сплав Х20Н80 – алюминий АД1…… 99
3.1 Закономерности формирования фазового и химического состава участков оплавленного металла при сварке взрывом алюминия АД1 со сплавом Х20Н80……... 99
3.2 Кинетика диффузионных процессов на межслойной границе СКМ сплав Х20Н80 – алюминий АД1……. 104
3.2.1 Кинетика формирования диффузионной зоны при твердофазном взаимодействии…… 104
3.2.2 Взаимодействие оплавленного металла с диффузионной зоной…….. 110
3.2.3 Определение направления преимущественного массопереноса…….. 111
3.2.4 Исследование химического и фазового состава диффузионной зоны СКМ АД1+Х20Н80…….…… 113
3.2.5 Моделирование кинетики диффузионного взаимодействия в биметалле Х20Н80+АД1……. 117
3.3 Влияние термического и силового воздействия на кинетику роста диффузионной зоны в композите Х20Н80+АД1…….. 121
3.3.1 Влияние степени обжатия при прокатке…….. 121
3.3.2 Влияние деформации изгиба на кинетику роста диффузионной зоны……... 124
3.4 Формирование структуры диффузионной зоны в присутствии жидкой фазы……. 126
Выводы к главе III…… 133
Глава IV. Исследование условий формирования и термической стабильности слоистых покрытий системы Ni-Cr-Al……..... 135
4.1 Формирование слоистого покрытия ……...…… 135
4.2 Влияние высокотемпературной термообработки на трансформацию структуры, фазового и химического состава слоистых покрытий системы Ni-Cr-Al……...……. 139
Выводы к главе IV……... 154

Глава V. Свойства слоистых интерметаллидных композитов и покрытий системы Ni-Cr-Al…… 156
5.1 Исследование теплофизических свойств слоистых композитов и покрытий системы Ni-Cr-Al……..……. 156
5.2 Жаростойкость Ni-Cr-Al покрытий…….. 162
5.3 Оценка срока службы слоистого жаростойкого покрытия системы Ni-Cr-Al……. 165
5.4 Рекомендации по применению защитных покрытий системы Ni-Cr-Al…… 169
Выводы к главе V……..…..……..…… 175
Общие выводы……... 177
Литература…….. 179
Приложение……. 196

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение срока службы жаростойких покрытий, работающих в экстремальных условиях при высоких и сверхвысоких температурах в агрессивных средах, всегда являлось актуальной задачей.

К наиболее эффективным жаростойким покрытиям относятся покрытия на основе алюминидов никеля, высокие защитные свойства которых обеспечиваются их способностью окисляться с образованием плёнки Al_2O_3. Долговечность таких покрытий лимитируется содержанием алюминия в поверхностном слое. Для стабилизации его содержания на уровне, необходимом для формирования пленки Al_2O_3, используют слоистые покрытия с так называемым диффузионным барьером, препятствующим массообмену между покрытием и подложкой.

Разработке методов получения таких покрытий, технологий нанесения и исследованию их свойств посвящены работы Е.Н. Каблова, К. И. Портного, В.С. Синельниковой, П.Т. Коломыцева, В.Г. Шморгуна, В.И. Итина, В.И. Калиты, С.В. Косицына, В.В. Кудинова, Н.Б. Пугачевой, К.Б. Поваровой, С.А. Мубояджана, H.E.N. Stone, F. Wang, Z.D. Xiang, D.F. Susan, K. Morsi и многих других отечественных и зарубежных исследователей.

Основными методами получения слоистых покрытий являются технологии напыления, СВС, наплавки, механолегирования, химического осаждения. Они имеют ряд недостатков, связанных, главным образом, с энергоемкостью, сложностью применяемого технологического оборудования, ограниченными возможностями при формообразовании и последующих технологических переделах.

Создание на кафедре «МВ и КМ» ВолгГТУ нового класса конструкционных материалов – слоистых интерметаллидных композитов и разработка технологических процессов их получения открывает возможность применения технологии, включающей высокоэнергетическое импульсное воздействие (сварку взрывом) и различные виды термообработки для формирования слоистых покрытий на основе легированных алюминидов

никеля с «естественным» диффузионным барьером.

Вопросам формирования зон диффузионного взаимодействия в сваренных взрывом слоистых композитах на основе алюминия посвящены работы В.И. Лысака, Ю.П. Трыкова, А.А. Батаева, Л.М. Гуревича, С.В. Кузьмина, Л.Н. Ларикова, В.Г. Шморгуна и др. Однако, несмотря на достигнутые успехи, вопросы, касающиеся влияния химического состава исходных сплавов, используемых для создания слоистых покрытий, на фазовый состав образующихся зон диффузионного взаимодействия и конструкции слоистых покрытий на их механические и теплофизические свойства, остаются недостаточно изученными. Исследование этих и других вопросов представляет большой интерес, как для научных, так и для производственных целей.

Цель работы состоит в повышении жаростойкости покрытий из алюминидов никеля на основе исследования закономерностей формирования диффузионного барьера на границе покрытие-подложка при высокотемпературной термообработке сваренных взрывом СКМ системы Ni-Cr-Al.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Выявить влияние термического и силового воздействия на параметры процесса диффузионного взаимодействия между сваренными взрывом алюминием и хромоникелевым сплавом Х20Н80 и получить эмпирические зависимости, позволяющие контролировать кинетику роста диффузионной зоны.

2. Исследовать закономерности формирования и трансформации структуры и свойств слоистых покрытий системы Ni-Cr-Al.

3. Разработать способ получения слоистых жаростойких покрытий из алюминидов никеля с «естественным» диффузионным барьером, обеспечивающим высокую прочность сцепления с подложкой и ее защиту от высокотемпературного окисления.

4. На базе результатов проведенных исследований разработать практические рекомендации по применению слоистых жаростойких покрытий системы Ni-Cr-Al с управляемой структурой и фазовым составом.

Научная новизна работы заключается в экспериментальном определении температурно-временных условий, обеспечивающих создание с помощью сварки взрывом и термообработки слоистых жаростойких интерметаллидных покрытий системы Ni-Cr-Al.

Экспериментально установлено, что при высокотемпературных нагревах слоистых (Ni_2Al_3+$CrAl_7$)/Х20Н80 покрытий изменение фазового состава внешнего слоя от Ni_2Al_3+$CrAl_7$ до Ni_3Al(Cr) сопровождается формированием на межслойной границе сплошной прослойки твердого раствора переменной концентрации Cr(Ni,Al), являющейся диффузионным барьером, предотвращающим проникновение атомов Al в сплав Х20Н80 и обеспечивающим в исследованном временном диапазоне содержание Al на поверхности покрытия не менее 15 мас. %, достаточное для образования оксидной пленки Al_2O_3.

Впервые показано, что формирование сплошной прослойки твердого раствора переменной концентрации Cr(Ni,Al) обусловлено торможением диффузионного потока атомов Cr из сплава Х20Н80 во внешний слой покрытия из-за его ограниченной растворимости в алюминидах никеля.

Установлено, что теплопроводность внешнего слоя покрытия с диффузионным барьером практически не зависит от его фазового состава и составляет 14-16 Вт/(м×К).

Теоретическая значимость и практическая значимость

Проведенные исследования позволили расширить область применения полученных сваркой взрывом соединений системы Ni-Cr-Al (Х20Н80+АД1) и выявить особенности протекания диффузионных процессов на их межслойной границе. На базе анализа результатов проведенных исследований установлена взаимосвязь между составом, структурой и свойствами легированных покрытий на основе алюминидов никеля, проведена оценка их работоспособности.

На уровне изобретений разработаны способы получения композиционных многоканальных теплообменных элементов (патенты РФ №2574177, 2574178, 2574179, 122332) и конструкции теплозащитных экранов (патенты РФ № 154490, 154493, 154494, 162257, 162857, 163473, 149466) с чередующимися интерметаллидными и металлическими слоями.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с грантами РФФИ № 16-38-00072 «Изучение процессов твердофазного формирования функциональных слоистых покрытий на основе алюминидов никеля» (2016 - 2017 гг.), РНФ №14-19-00418 «Разработка теоретических основ создания износо- и жаростойких покрытий на основе интерметаллидов Ni и Ti в результате гомо- и гетерогенных реакций в многослойных металлических системах, полученных с использованием высокоэнергетических импульсных воздействий» (2014-2016 гг.) и 14-29-00158 «Разработка основ получения и исследование структуры и свойств конструкционных и функциональных металлических, металлоинтерметаллидных, металлокерамических, металлополимерных композиционных материалов и наноматериалов с применением высококонцентрированных источников энергии» (2014-2016 гг.) и проектной части государственного задания № 11.1865.2014/К «Разработка научных основ формирования создаваемых высокоэнергетическими методами слоистых интерметаллидных покрытий системы Ni-Cr-Al» (2014-2016 гг.).

Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы, включающего 158 наименования и приложения. Основная часть работы содержит 195 страниц машинописного текста, 128 рисунков, 30 таблиц.

В первой главе приведены данные о диаграммах состояния двойных (Al-Ni, Al-Cr, Ni-Cr) и тройной (Ni-Cr-Al) систем, свойствах бинарных и легированных интерметаллидных соединений системы Al-Ni. Проведен краткий анализ методов получения слоистых покрытий на основе алюминидов никеля и влияния легирования на их структуру и свойства, показана перспективность применения комплексных технологий для получения покрытий. Изложены особенности протекания диффузионных процессов в

тройных системах. Рассмотрены области применения защитных алюминидных покрытий.

На основе проведенного литературного обзора сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе определен круг исследуемых материалов, обоснованы условия и режимы применяемых технологических операций процесса получения покрытий, описаны методики металлографического, рентгеноструктурного и энергодисперсионного анализа, а также оценки теплофизических свойств и конечно-элементного моделирования напряженно-деформированного состояния, распределения температурных полей и напряжений.

В третьей главе исследованы диффузионные процессы в биметалле АД1-Х20Н80. Показано влияние параметров сварки взрывом на структурно–механическую неоднородность и кинетику диффузионных процессов на его межслойной границе. Приведены результаты исследований твердо и жидкофазного взаимодействия сплава Х20Н80 с алюминием. Определено направление преимущественного массопереноса. Изучена структура, химический и фазовый состав диффузионной зоны. Представлены экспериментальные данные и проведен анализ влияния холодной пластической деформации на кинетику начальных этапов диффузионного взаимодействия. Получены уравнения, описывающие кинетику роста диффузионной зоны и прослоек, входящих в ее состав.

В четвертой главе приведены результаты исследований условий формирования покрытий (Ni_2Al_3+$CrAl_7$)/Х20Н80. Проведена оценка термических напряжений, возникающих при термообработке на границах раздела СКМ основа+Х20Н80+АД1 и Х20Н80+АД1. Исследовано влияние высокотемпературных нагревов на трансформацию структуры и фазового состава покрытий системы Ni-Cr-Al. Приведены условия и механизм формирования диффузионного барьера.

В пятой главе представлены результаты исследования теплофизических свойств СКМ Х20Н80+АД1 и слоистых покрытий системы Ni-Cr-Al. Приведены результаты сравнительных испытаний циклической жаростойкости покрытия системы Ni-Cr-Al со сплавом Х20Н80 и существующими аналогами. Выполнена оценка срока службы слоистых покрытий при температурах 1000-1300°С. Определены потенциальные области применения полученных покрытий в различных отраслях промышленности.

Диссертационную работу завершают основные выводы.

По материалам диссертационной работы опубликованы 84 печатные работы, из них 7 статей, индексируемых наукометрическими базами Web of Science и Scopus, 22 статьи в российских периодических рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ. Получено 11 патентов РФ.

Основные положения диссертационного исследования опубликованы в следующих работах.

Статьи в периодических рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ:

1. 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. Vol. 870: International Conference on Industrial Engineering. – 2016. – P. 169-174.

2. Investigation on Thermal Stress-Strain State in Multilayered Composites during Nickel Aluminide Coatings Formation / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, М.Д. Трунов, А.Ол. Таубе // WSEAS Transactions on Applied and Theoretical Mechanics. - 2015. - Vol. 10. - С. 180-186.

3. 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. Vol. 116, 2016, 6 p.

4. Complex technology of production of three-ply titanium composite sheets / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе, А.Г. Серов // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol. 116 (2016), 4 p.

5. The study of the chemical and phase composition of the diffusion interaction zone in layered composite Cr20Ni80-AD1 / V.G. Shmorgun, L.D. Iskhakova, A.I. Bogdanov, A.O. Taube, R. P. Ermakov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol. 177, 2017, 5 p.

6. Фазовый состав жаростойких слоистых покрытий системы Al–Cr–Ni / В.Г. Шморгун, Л.Д. Исхакова, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе // Металлург. - 2016. - № 10. - С. 98-102. = Metallurgist. - 2017. - Vol. 60, No. 9-10, 2017. - p. 1113-1119.

7. Влияние термической обработки на структуру и свойства биметалла Х20Н80 + АД1, полученного сваркой взрывом / В.Г. Шморгун, В.Н. Арисова, О.В. Слаутин, А.Ол. Таубе, В.М. Бакунцева // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2017. - № 2 (740). - С. 42-45. = Metal Science and Heat Treatment, 2017, Volume 59, Issue 1, pp 106–109.

8. 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.

9. 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.

10. 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.

11. Моделирование процессов деформирования трёхслойных никель-алюминиевых композитов при прокатке и изгибе / В.Г. Шморгун, Л.М. Гуревич, А.И. Богданов, О.В. Слаутин, А.Ол. Таубе, Д.А. Евстропов // Известия ВолгГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». Вып. 8 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2013. - № 15 (118). - С. 22-26.

12. Диффузионные процессы в биметалле алюминий-никель / В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе, М.В. Клюшников // Известия ВолгГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». Вып. 9 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2014. - № 9 (136). - С. 37-40.

13. Исследование жаростойкости слоистого покрытия системы Al-Cr-Ni / В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков, В.Н. Арисова, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе, А.Г. Серов, В.М. Бакунцева // Известия ВолгГТУ. Сер. «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». - Волгоград, 2015. - № 8 (168). - С. 22-26.

14. Исследование жаростойкости слоистого покрытия системы Al-Ni / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе, Р.Е. Новиков, А.С. Маслова // Известия ВолгГТУ. Сер. «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». - Волгоград, 2016. - № 15 (194). - С. 7-10.

15. Кинетика взаимодействия алюминия и никеля при жидкофазном формировании диффузионной зоны / В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе, Д.А. Евстропов // Вестник Сибирского гос. индустриального ун-та. - 2014. - № 2. - С. 3-6.

16. Расчётная оценка теплопроводности диффузионной зоны в слоистом интерметаллидном композите системы Al-Ni-Cr / В.Г. Шморгун, Д.В. Проничев, А.Ол. Таубе, А.Г. Серов // Известия ВолгГТУ. Сер. «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». - Волгоград, 2015. - № 8 (168). - С. 19-22.

17. 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.

18. Структурообразование в диффузионной зоне никель-алюминиевого композита при жидкофазном взаимодействии / В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков,

А.И. Богданов, А.Ол. Таубе, М.В. Клюшников, А.А. Чешева // Известия ВолгГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». Вып. 9 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2014. - № 9 (136). - С. 34-37.

Остальные публикации:

19. Investigation of the Phase Composition of the Diffusion Zone in the Al-Ni-Cr Composite Material / В.Г. Шморгун, А.Ол. Таубе, А.В. Крохалев // Applied Mechanics and Materials. - 2015. - Vol. 698 (2015). - С. 430-433.

20. Structure of the Al-Cr-Ni coating formed on the H20N80 alloy substrate and its transformation at 1150°C / В.Г. Шморгун, А.Ол. Таубе, А.И. Богданов // Applied Mechanics and Materials. - 2015. - Vol. 788. - С. 225-229.

21. Взаимодействие алюминия и никеля при контактном плавлении / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе, А.Г. Серов, В.М. Бакунцева // Новости материаловедения. Наука и техника : электрон. науч.-техн. журнал. - 2015. - № 4. - С. 21-25.

22. Изучение механизма твердофазного формирования жаростойких слоистых покрытий системы Ni-Al / А.И. Богданов, А.Ол. Таубе, В.Г. Шморгун // Новые материалы и технологии: состояние вопроса и перспективы развития : сб. матер. всерос. молодёжной науч. конф., г. Саратов, 24-26 июня 2014 г. / Российский фонд фундаментальных исследований, Саратовский гос. техн. ун-т. - Саратов, 2014. - С. 32-35.

23. Применение метода конечных элементов для моделирования процессов прокатки и изгиба никель-алюминиевых СКМ / Л.М. Гуревич, В.Г. Шморгун, О.В. Слаутин, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе, Д.А. Евстропов // Будущее машиностроения России : сб. тр. шестой всерос. конф. молодых учёных и специалистов, Москва, 25-28 сент. 2013 г. / МГТУ им. Н.Э. Баумана, Союз машиностроителей России. - М., 2013. - С. 126-127.

24. Исследование теплофизических свойств слоистых интерметаллидных композитов системы Al–Cr–Ni / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, А.Ол. Таубе, А.Г. Серов // V Международная конференция-школа по химической технологии

ХТ`16 : сб. тез. докл. сателлитной конф. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (г. Волгоград, 16-20 мая 2016 г.). В 3 т. Т. 2 / ВолгГТУ [и др.]. - Волгоград, 2016. - С. 353-355.

25. Оценка термических напряжений в слоистом композите с интерметаллидными слоями / В.Г. Шморгун, А.И. Богданов, О.В. Слаутин, А.Ол. Таубе, С.Н. Голубин // Наука и устойчивое развитие : матер. VII всерос. науч.-практ. конф. молодых учёных / Кабардино-Балкарское регион. отделение "Российского союза молодых учёных" [и др.]. - Нальчик, 2013. - С. 165-167.

26. П. м. 162257 Российская Федерация, МПК B32B15/01. Композиционный теплозащитный экран с внутренней полостью / Л.М. Гуревич, В.Г. Шморгун, С.П. Писарев, Д.В. Проничев, В.Ф. Казак, А.Ол. Таубе, Р.Е. Новиков, А.Г. Серов; ВолгГТУ. - 2016.

27. П. м. 149466 РФ, МПК B32B7/04, B32B15/01. Коррозионно-стойкий теплозащитный экран / Л.М. Гуревич, В.Г. Шморгун, С.П. Писарев, Ю.П. Трыков, Д.В. Проничев, В.Ф. Казак, О.В. Слаутин, Д.А. Евстропов, А.Ол. Таубе, Ю.В. Миронова; ВолгГТУ. - 2015.

28. Пат. 2574177 РФ, МПК B23K20/08, B23K101/04. Способ получения композиционных изделий с внутренними полостями сваркой взрывом / Л.М. Гуревич, В.Г. Шморгун, С.П. Писарев, Ю.П. Трыков, Д.В. Проничев, О.В. Слаутин, В.Ф. Казак, Д.А. Евстропов, А.Ол. Таубе, В.П. Кулевич; ВолгГТУ. - 2016.

Достоверность результатов обеспечена использованием металлографического метода исследования с применением оптической (Olympus BX61) и электронной микроскопии (Versa 3D Dual Beam), фазового рентгеноструктурного анализа (дифрактометры ДРОН-3, Bruker D8 «Discover», Bruker D2 «Phaser»), энергодисперсионного анализа (Versa 3D Dual Beam), теплофизических исследований (NETZSCH LFA 427), измерения микротвердости (ПМТ-3М), использованием специализированного программного обеспечения (Comsol Multiphysics, SIMULIA Abaqus, DEFORM-

2D), применением средств компьютерной обработки цифровых изображений (Olympus Image Analysis Software).

Апробация результатов, полученных в диссертации

Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на V Международной конференции-школе по химической технологии ХТ`16 в рамках XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Волгоград, 2016г.), на научно-практических конференциях: «Актуальные проблемы прочности» (LVII международная конференция, г. Севастополь, 2016 г.), «Новые материалы и технологии: состояние вопроса и перспективы развития» (всероссийская молодёжная научная конференция, г. Саратов, 2014 г.), «Будущее машиностроения России» (всероссийская конференция молодых учёных и специалистов, г. Москва, 2013 г.), «Наука и устойчивое развитие» (VI, VII, VIII и IX всероссийская молодёжная научно-практическая конференция молодых учёных, г. Нальчик, 2013-2015гг.), XVII-XXI региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области (г. Волгоград, 2013-2016гг.), «Новые материалы и технологии – НМТ-2012» (всероссийская научно-техническая конференция, посвященная 80-летию МАТИ, г. Москва, 2012г.), «Наука вчера, сегодня, завтра: теория и практика» (международный электронный симпозиум, г. Махачкала, 2015г.), «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов. DFMN-2015» (VI международная конференция, г. Москва, 2015г.), «Инновации в машиностроении (ИнМаш-2015)» (VII международная научно-практическая конференция, г. Кемерово, 2015г.), «Металлообрабатывающие комплексы и робототехнические системы – перспективные направления научно-исследовательской деятельности молодых учёных и специалистов» (международная научно-техническая конференция, г. Курск, 2015г.), «Новые перспективные материалы и технологии их получения. НПМ-2014» (VI международная научная конференция, г. Волгоград, 2014г.), «Химия и технология полимерных и композиционных материалов» (всероссийская молодёжная научная школа, г. Москва, 2012г.), «Электротехника. Энергетика. Машиностроение (ЭЭМ – 2014)» (I

международная научная конференция молодых учёных, г. Новосибирск, 2014г.).

Работа выполнена на кафедре *«Материаловедение и композиционные материалы»* Волгоградского государственного технического университета.

В заключение автор считает своим долгом выразить глубокую благодарность своему научному руководителю, доктору технических наук, профессору *В.Г. Шморгуну* за постоянное внимание и помощь при выполнении работы. Выражаю особую благодарность кандидату технических наук, доценту *А.И. Богданову* за постоянное участие и поддержку, доктору технических наук, профессору *Л.М. Гуревичу,* кандидату технических наук, доценту *В.Н. Арисовой,* кандидату технических наук, доценту *С.П. Писареву,* кандидату технических наук, доценту *О.В. Слаутину,* кандидату технических наук, доценту *Д.В. Проничеву* и всем сотрудникам кафедры *«Материаловедение и композиционные материалы»* Волгоградского государственного технического университета за консультации и помощь, оказанные при проведении исследований.

ГЛАВА I. СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ Ni-Cr-Al И ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

1.1 Диаграммы состояния и интерметаллидные соединения системы Ni-Cr-Al

1.1.1 Система Al-Ni

В работах [1-3] подробно изложены особенности фазового строения сплавов системы Al –Ni, диаграмма состояния которой представлена на рис. 1.1.Вработе [4] установлено образование в этой системе еще одного соединения - Ni_5Al_3 (рис. 1.2) и в настоящее время данный общий вид диаграммы состояния считается установленным.

В сплавах системы в зависимости от концентрации элементов образуется пять соединений, имеющих формулы: $NiAl_3$, Ni_2Al_3, NiAl (β'), Ni_3Al (α'), Ni_5Al_3.

Фаза Ni_3Al (α') образуется при 86,71 % (по массе) Ni и 1395°C по перитектической реакции и имеет область гомогенности 85,1-87,8 % (по массе) Ni при 600°C и ниже. Соединение Ni_3Al в ряде случаев обозначается так же, как γ'-фаза. Фаза NiAl (β') при содержании 68,51 % (по массе) Ni образуется при кристаллизации из расплава, имеет открытый температурный максимум при 1638°C и относится к конгруэнтным соединениям, имеет область гомогенности 64-76,5 % (по массе) Ni при 600°C и ниже. Из рис. 1.2 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 [5]. Интерметаллидные фазы Ni_2Al_3 (59,19 % (по массе) Ni) и $NiAl_3$ (42,03 % (по массе) Ni) образуются по перитектическим реакциям при 1133°C и 854°C, соответственно. Фаза Ni_2Al_3 имеет область гомогенности 55,3-60 % (по массе) Ni при 600°C, фаза $NiAl_3$

области гомогенности не имеет. В расплаве перитектического состава, из которого образуется $NiAl_3$, содержится 28,4 % (по массе) 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 % (по массе)). Добавка Al к Ni снижает температуру магнитного превращения до 70°C [3].

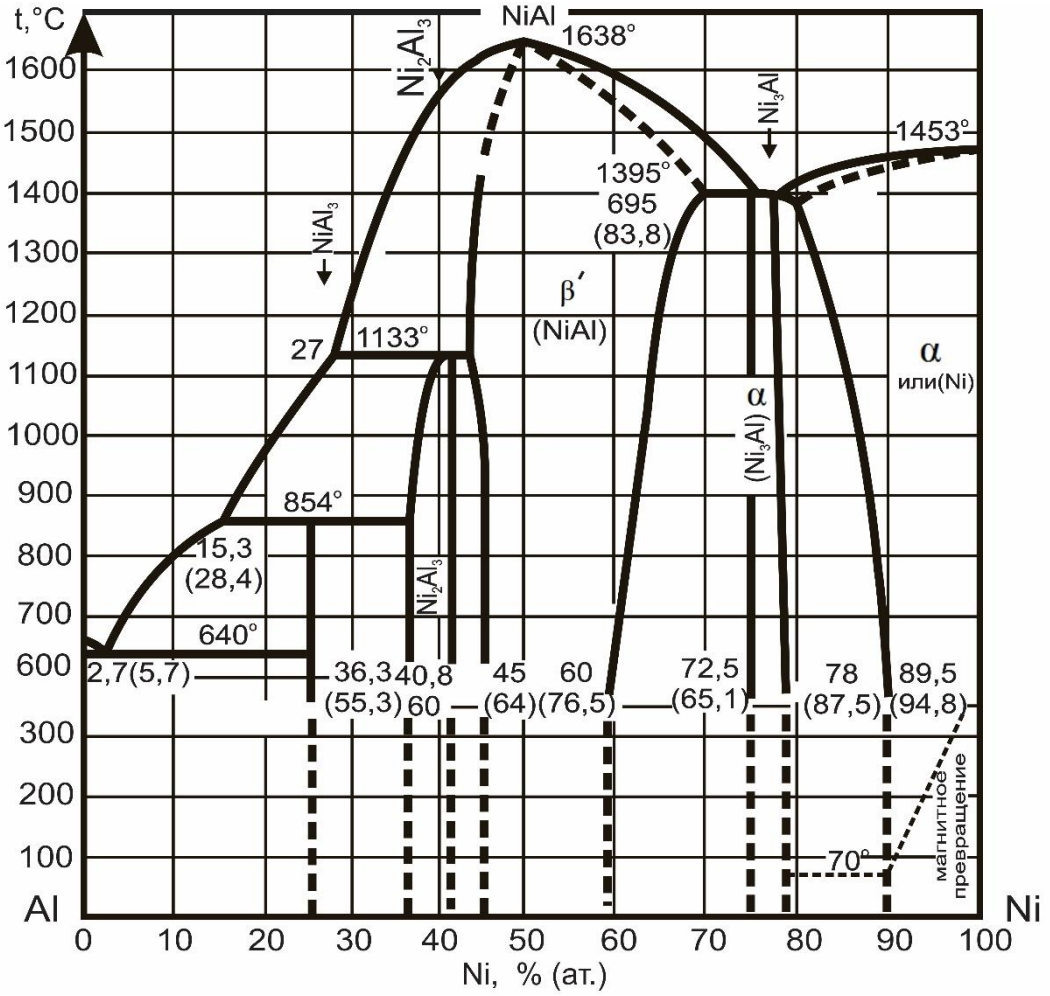


Рис. 1.1. Диаграмма состояния Al-Ni [3]

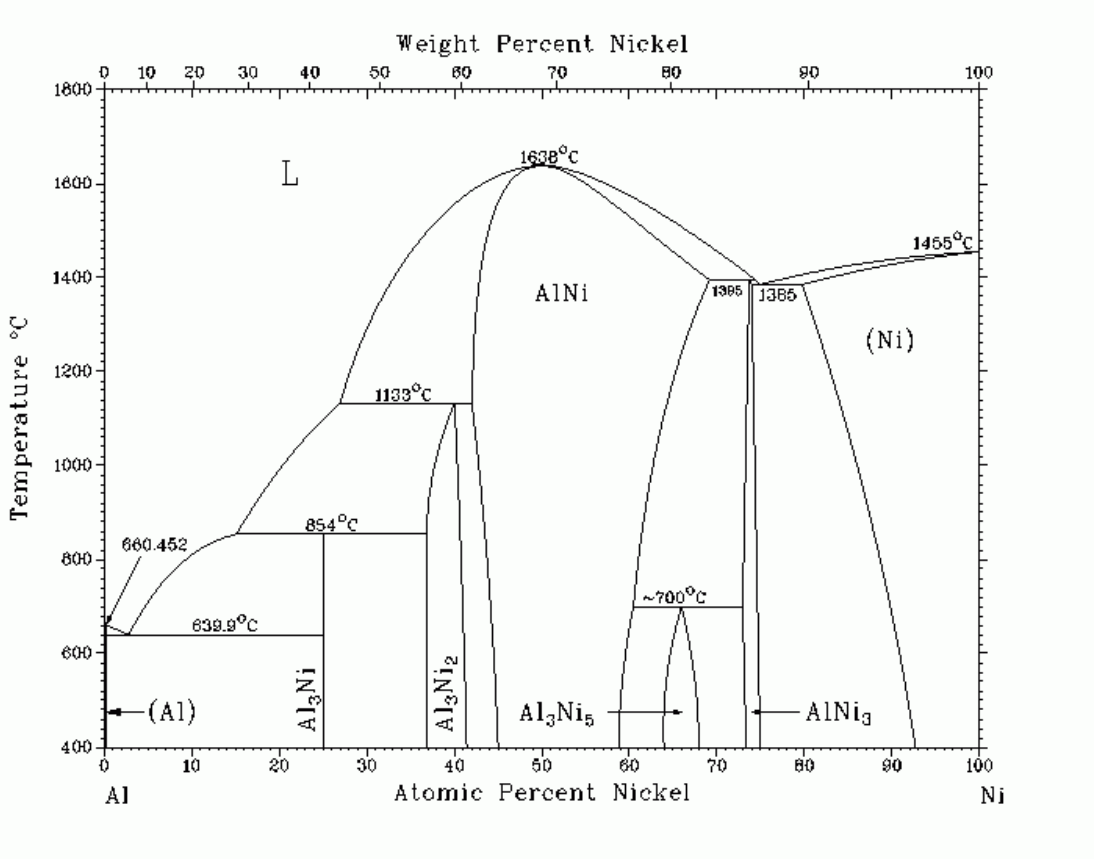


Рис. 1.2. Диаграмма состояния Al-Ni [6]

Анализ металлической системы Al-Ni [1] показывает, что она характеризуется низкой величиной растворимости никеля в твердом алюминии (~0,05 % (по массе) при 640°C [1]). Растворимость алюминия в никеле уменьшается от 11 % (по массе) при 1385°C до 5,2 % (по массе) при нормальной температуре. Растворимость никеля в жидком алюминии при 854°C составляет 28,4 % (по массе) и повышается с ростом температуры. В интервале температур 650-900°C теплота растворения никеля в жидком алюминии составляет 60,8 кДж/моль, энергия активации растворения никеля в жидком алюминии равна 41,4 кДж/моль [7].

Кристаллическая структура интерметаллидных фаз, образующихся в системе Al – Ni, представлена в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Кристаллическая структура соединений системы Al – Ni[8]

Соединение	Структурный тип	Прототип	Символ Пирсона/ пространственная группа	Параметры решетки, нм		
				a	*b*	*c*
$NiAl_3$	$D0_{11}$	$NiAl_3$	*oP16/Pnma*	0,6611	0,7366	0,4812
Ni_2Al_3	$D5_{13}$	Ni_2Al_3	$hP5/P\bar{3}m1$	0,4036	-	0,4900
NiAl	*B2*	CsCl	$cP2/Pm\bar{3}m$	0,2887	-	-
Ni_5Al_3	-	Ga_3Pt_5	*oC16/Cmmm*	0,753	0,661	0,376
Ni_3Al	$L1_2$	$AuCu_3$	$cP4/Pm\bar{3}m$	0,3589	-	-

1.1.2 Система Al-Cr

В данной системе образуются твердые растворы на основе (Al) и (Cr), а также шесть промежуточных фаз: β($CrAl_7$), γ(Cr_2Al_{11}), δ($CrA1_4$), ε(ε_1, ε_2, ε_3)($Cr_{44}A1_9$), ζ (ζ_1-Cr_4Al_9, ζ_2-Cr_5Al_8) и η(Cr_2Al) [9-10].

Фаза η(Cr_2Al) образуется конгруэнтно при температуре 910°С из твердого состояния. Остальные фазы образуются по перитектическим реакциям. Фаза η(Cr_2Al) имеет узкий интервал гомогенности (рис.1.3).

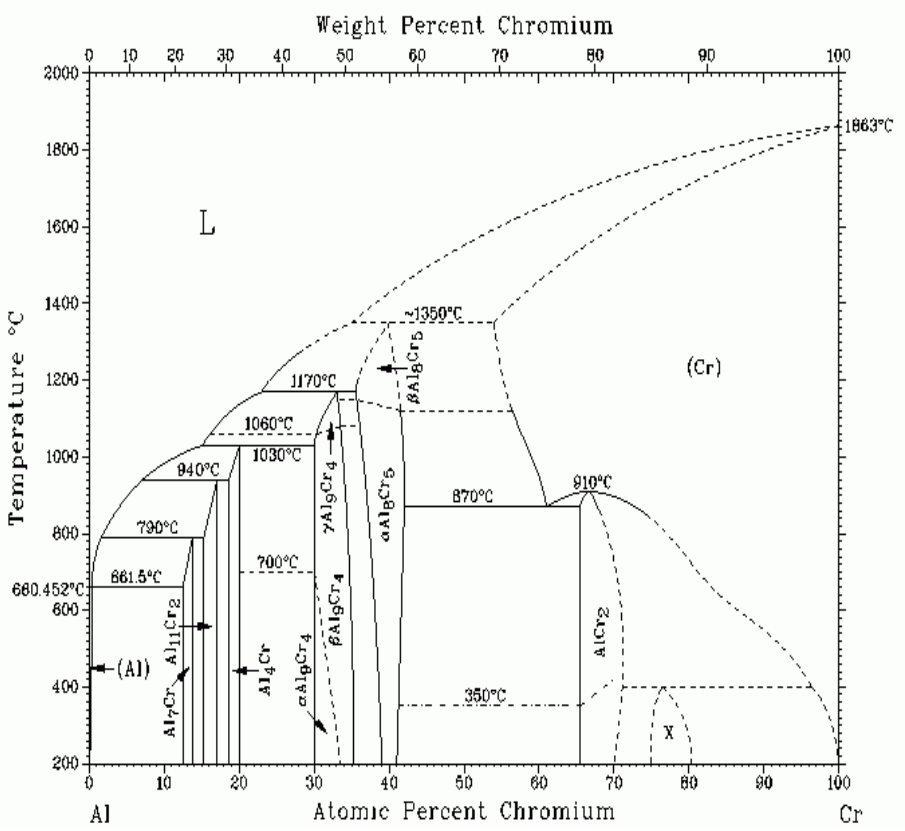


Рис. 1.3. Диаграмма состояния Al-Cr [10]

Фаза γ(Cr_2Al_{11}) находится в областиконцентраций14,07-15,75 % (ат.) Cr. Фаза ε(Cr_4Al_9) расположена в диапазоне концентрации 30,8-33,5 % (ат.) Cr в интервале температур1060°C -1075°C, соответственно. Фаза ζ(Cr_5A1_8) имеет интервал гомогенности 36,0-42,0 % (ат.) Cr при температуре1125°C. В фазе ε(Cr_4A1_9) протекает высокотемпературное полиморфное превращение $\varepsilon_1 \leftrightarrow \varepsilon_2$ при температуре– 1070°C. Полиморфное превращение в этой фазе $\varepsilon_2 \leftrightarrow \varepsilon_3$, при температурах больших 700°C является процессом типа упорядочения. Твердый раствор на основе Cr и фаза η антиферромагнитны при температурах ниже от –37°C для Cr и ниже –640 °C для фазы η.

1.1.3 Система Ni-Cr

В системе Cr-Ni существует промежуточная фаза Ni_2Cr, которая образуется в твердом состоянии. Эвтектика между (Ni) и (Cr) кристаллизуется при температуре 1345°C и содержании 56 % (ат.) Cr.

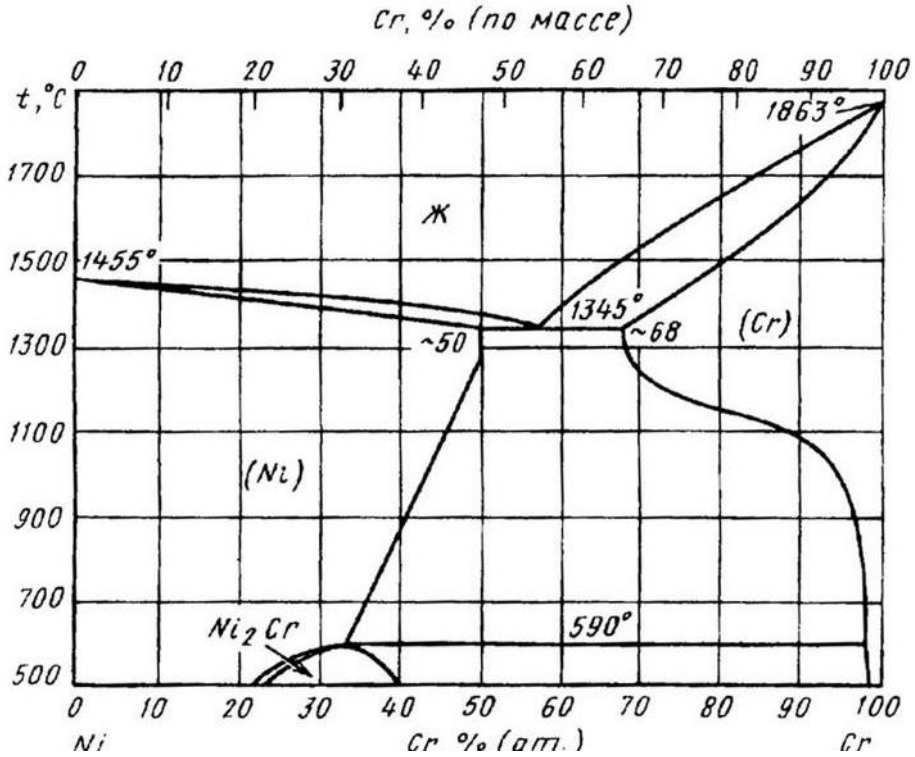


Рис. 1.4. Диаграмма состояния Ni-Cr [9-10]

Растворимость Ni в Cr составляет 32 % (ат.) при эвтектической температуре, 10 % (ат.) – при 1000°C и 2 % (ат.) – при 500°C.

Установлено, что для стехиометрического состава Ni_2Cr температура упорядочения составляет 590°C. Соединение Ni_2Cr имеет интервал гомогенности 25-36 % (ат.) Cr. Структура Ni_2Cr относится к типу $MoPt_2$.

Имеются сведения о двух метастабильных фазах. Одна фаза находится вблизи состава сплава с 70 % (ат.) Cr. Вторая фаза находится при составе сплава, содержащего свыше 70 % (ат.) Cr.

В работах [11-13] проведено компьютерное моделирование диаграмм состояния с использованием программных пакетов ThermoCalc и Dictra. Рассчитанные диаграммы (рис. 1.5-1.6) включают в себя только твердые растворы на основе Ni и Cr и не содержат указанной ранее фазы Ni_2Cr.

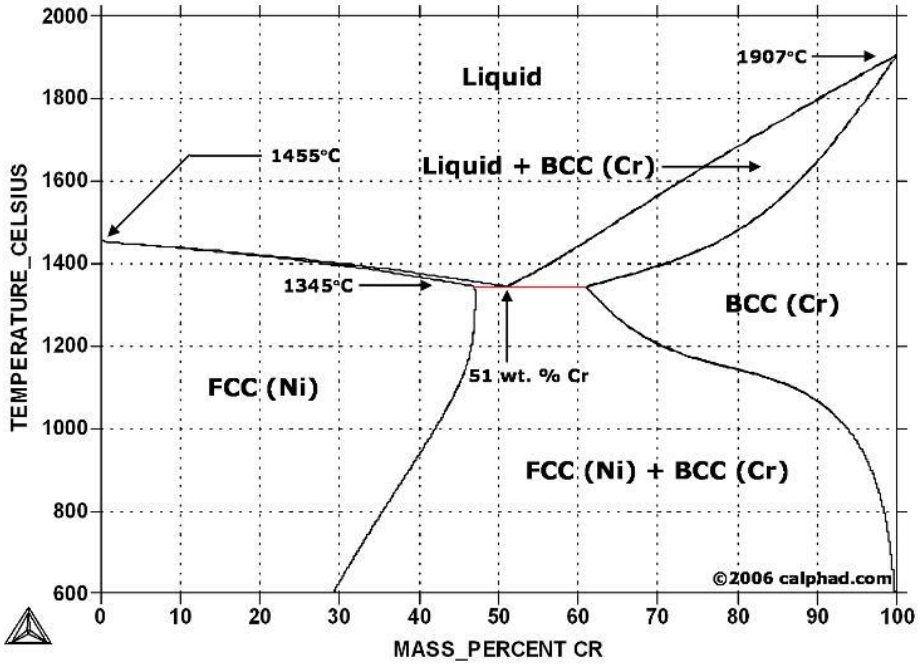


Рис. 1.5. Диаграмма состояния Ni-Cr [12]

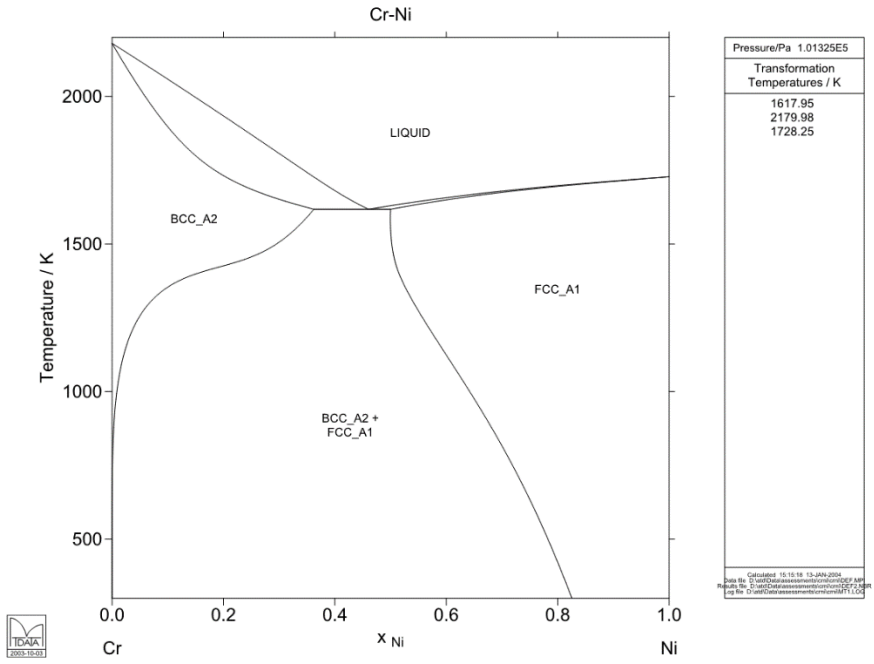


Рис. 1.6. Диаграмма состояния Ni-Cr [13]

1.1.4 Система Ni-Cr-Al

На рисунке 1.7 показана расчетная жидкофазная проекция тройной диаграммы состояния для всего диапазона составов [14]. Линии превращений в Al-углу обозначены пунктиром, поскольку существование тройных соединений не рассматривается. Первично кристаллизующиеся фазы отмечены как (Ni), (Cr) и *B2*. Показаны изотермические контуры с интервалами 100°C. Температуры инвариантных реакций составляют: *B2* при 1343°C, 1349°C или 1340°C; *E* при 1292°C, 1283°C, 1320°C или 1300°C. На рис. 1.8 показана схема реакций для области Ni-Cr-NiAl.

При температуре 1150°C (т.е. несколько выше температуры плавления фазы Al_3Ni_2 (фаза неконгруэнтно плавится при 1133 °C) система Ni-Cr-Al содержит широкий диапазон жидкостей с высоким содержанием Al, который находится в равновесии с твердым раствором γ_1 (рис. 1.9), полученным из твердого раствора β_{Ni} на основе фазы AlNi. При более низких концентрациях Al были обнаружены твердые растворы (Cr) и (Ni) на основе соответствующих составных элементов и твердого раствора на основе $AlNi_3$[15].

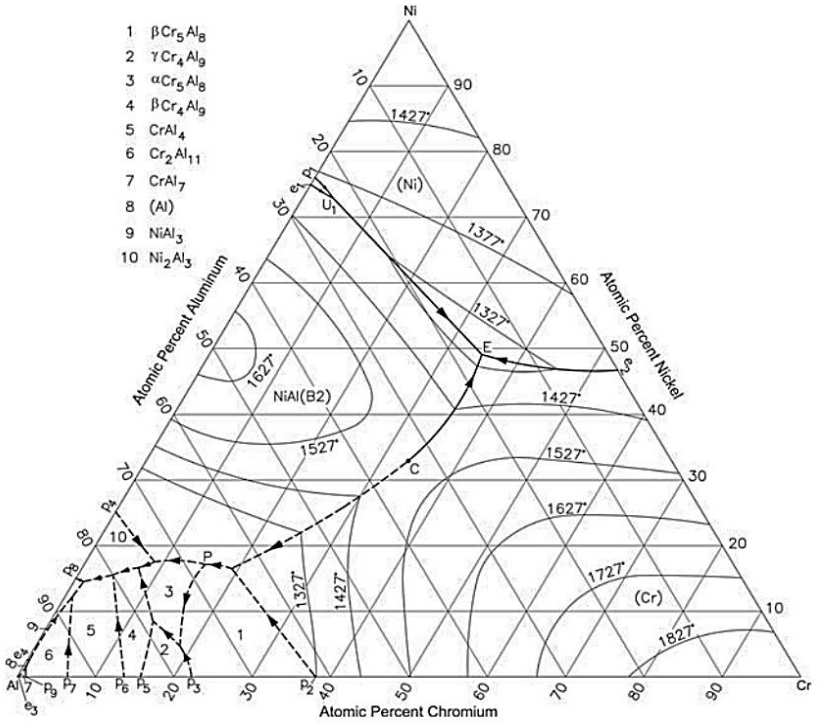


Рис. 1.7. Жидкофазная проекция диаграммы системы Ni-Cr-Al [14]

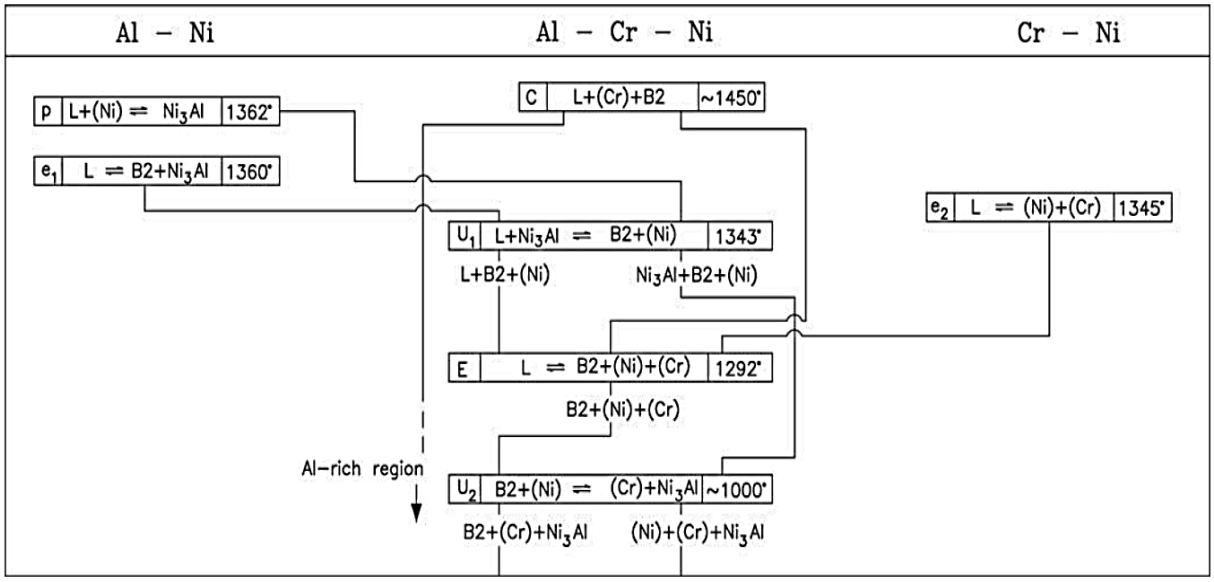


Рис. 1.8. Схема реакций для Ni-Cr-NiAl области [14]

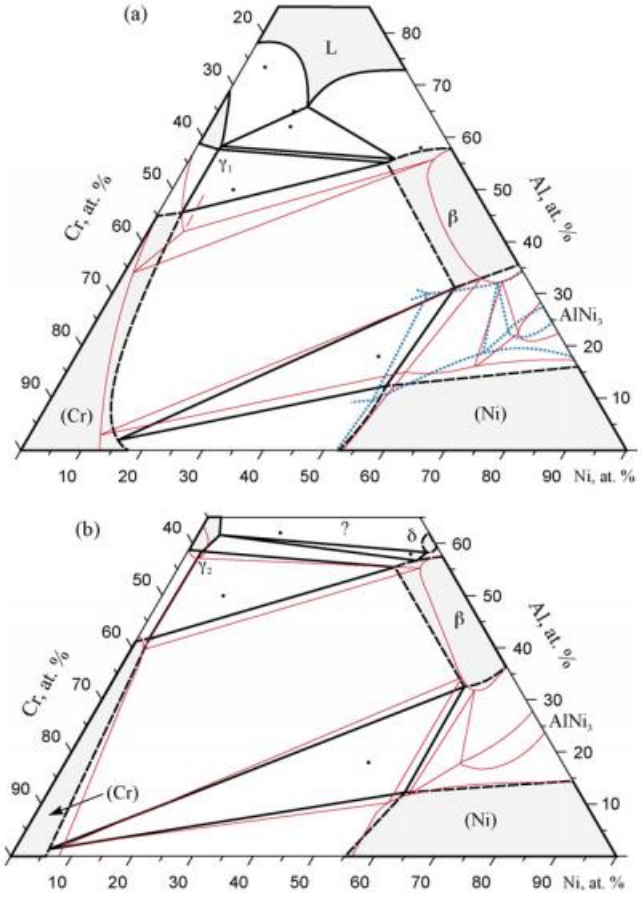


Рис.1.9. Изотермический разрез диаграмм Ni-Cr-Al при 1150°C [15]

С уменьшением температур плавления Cr(Al,Ni) фаз с увеличением концентрации Ni ожидается снижение температур перехода реакции $\gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$.

При температуре 1000°C (рис. 1.10) авторами работы [15] 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 фаза $Al_{76.5}Ni_{2.0}Cr_{21.5}$ γ_2, 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 ($Al_{11}Cr_2$). Однако существование тройных фаз ниже 900°C не подтверждено.

Следует отметить, что бинарная фаза η образуется при перитектической реакции при ~865°C, а фаза ε разлагается выше 900°C. Образование фазы ε в почти бинарных композициях и ее близкое структурное отношение к фазе μ

позволяет предположить, что это на самом деле метастабильная бинарная фаза Al-Cr, стабилизированная Ni.

При 900°C фазаε более не существует (рис. 1.11). Диапазон фазы ζ расширяется и располагается между указанными выше тройными фазами.

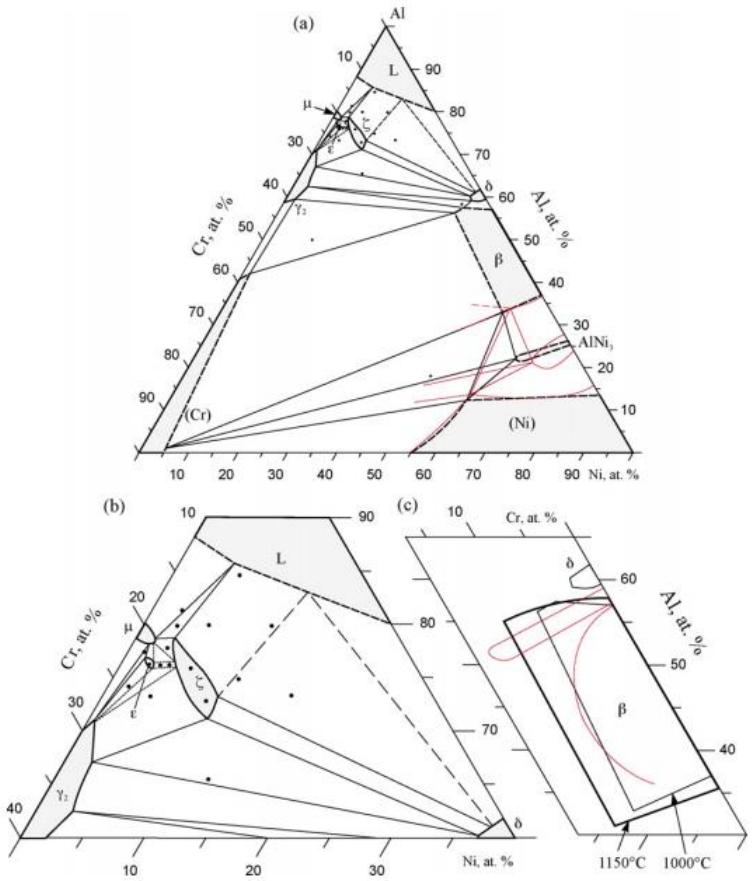


Рис.1.10. Изотермический разрез диаграмм Ni-Cr-Al при 1000°C [15]

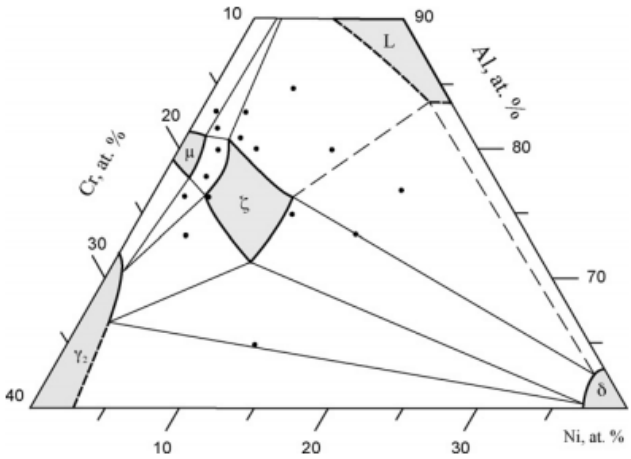


Рис.1.11. Изотермический разрез диаграмм Ni-Cr-Al при 900°C [15]

При 700°C (рис. 1.12) растворимость никеля в фазах η, μ и γ_2 достигает 1 ат.%. Фаза Al_3Ni 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 Al_3Ni. Данные о фазовом составе при температурах ниже 700°C не обнаружены.

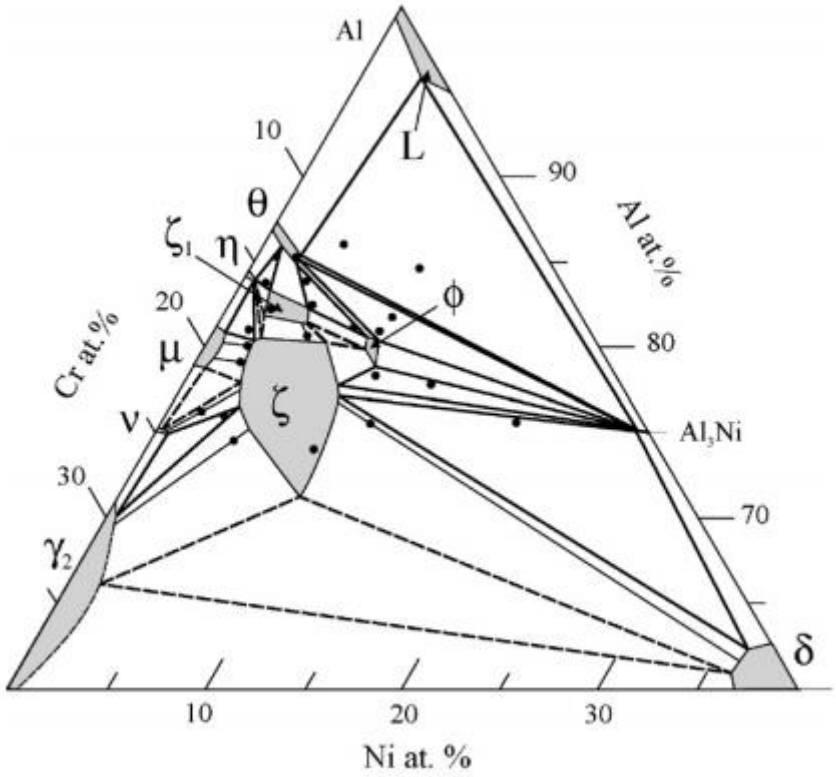


Рис.1.12. Изотермический разрез диаграмм Ni-Cr-Al при 700°C [16]

1.1.5 Свойства бинарных и легированных интерметаллидов системы Ni-Al

Для работы при высоких температурах в окислительных агрессивных средах, в условиях значительных напряжений и термических ударов интерес представляют сплавы на основе алюминидов никеля (NiAl и Ni_3Al). Роль последних не только как упрочняющих фаз в жаропрочных никелевых сплавах, но и как самостоятельных материалов для нанесения жаростойких и износостойких покрытий очень велика [17].

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. Алюминиды никеля отличаются высокими температурами плавления, низкой плотностью (см. табл. 1.2), жаростойкостью при окислении на воздухе до 1200°С, а также высоким сопротивлением тепловым ударам [18].

Таблица 1.2

Массовое содержание алюминия, плотность, энтальпии образования и температура плавления алюминидов никеля[19]

Алюминид	Содержание Al, масс. %	Плотность, кг/м^3	Энтальпия образования $-\Delta H_{298}$, кДж/моль	Температура плавления,°С
$NiAl_3$	57,96	3957	150,62±2,0	854
Ni_2Al_3	40,81	4787	282,42±4,0	1133
NiAl	31,49	5910	118,71±1,2	1638
Ni_3Al	13,28	7293	153,13±1,2	1395

В таблице 1.3 представлены литературные данные о величине микротвердости некоторых алюминидов никеля.

Таблица 1.3

Микротвердость интерметаллидных фаз системы Al-Ni

Фаза	Микротвердость, МПа
$NiAl_3$	4300[20]; 5684-5978 [21]; 7546 [22]
Ni_2Al_3	7056 [20]; 10927 [21]; 10400 [23]
NiAl	3087 [21]; 4100 [23]
Ni_3Al	4600[23]

Предел текучести алюминида никеля Ni_3Al характеризуется аномальной температурной зависимостью и, повышаясь с ростом температуры, достигает максимума при температуре около 800°С (рис. 1.4). Упругие модули интерметаллидов, имеющие более высокие значения при комнатной температуре, с повышением температуры изменяются медленнее, чем это характерно для разупорядоченных сплавов [24].

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 [25], сохраняются вплоть до температуры ликвидуса.

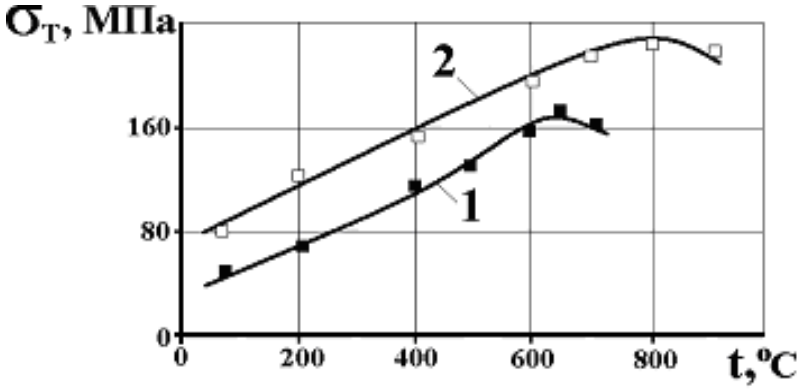


Рис 1.13. Температурная зависимость предела текучести монокристаллов Ni_3Al, ориентированных по направлениям: <111> (1) и <100> (2) [24]

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 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 [24].

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 [26-31].

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 интерметаллических соединений NiAl и Ni_3Al 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) [30].

Легированные алюминиды никеля в условиях длительного окисления на воздухе при 1100°C имеют ряд преимуществ по сравнению с жаропрочными сплавами, особенно при увеличении продолжительности окисления свыше 100 ч (рис. 1.14). Исследования показали [32,33], что повышение жаростойкости в легированном материале связано с быстрым образованием на его поверхности при высоких температурах защитного окисного слоя из Al_2O_3 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°C 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/м^2×ч; для сплавов ЭИ435 и ВЖ98 – 0,14; 0,36 и 0,65 г/м^2×ч.

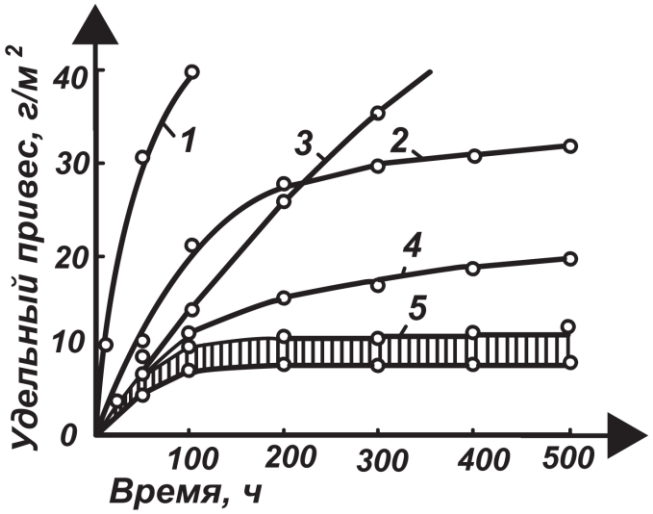


Рис. 1.14. Жаростойкость интерметаллидных материалов при длительном окислении на воздухе (t =1100°С) по сравнению с жаропрочными никелевыми сплавами:
1,3 – жаропрочные никелевые сплавы; 2 – интерметаллид – Ni_3Al;4 - интерметаллид – NiAl; 5 - легированные композиции и покрытия на основе алюминидов никеля [32]

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. 1.4).

Наряду с этим исследования [33] 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 новых интерметаллидных сплавов объясняются большим содержанием алюминия в сплаве (10,5-12,5 мас. %) по сравнению с никелевыми сплавами (до 6 мас. %) и, следовательно, повышенной теплопроводностью в интервале температур 20-900°С.

Таблица 1.4

Свойства интерметаллидов системы никель-алюминий и легированных композиций на их основе [32]

Показатель	Порошковыене легированные интерметаллиды (20°С)	Порошковые легированные интерметаллиды				Жаропрочные литые сплавы		
		20°С	1000°С	1100°С	1200°С	20°С	1000°С	1100°С
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

Общую коррозионную стойкость и склонность к коррозии под напряжением образцов легированных интерметаллидов оценивали в камере морского тумана и тропического климата [34]. Было установлено, что эти материалы обладают высокой коррозионной стойкостью и не склонны к коррозионному растрескиванию под напряжением. После четырех месяцев испытания поверхность образцов оставалась без заметных изменений. Аналогичные результаты получили с приложенными напряжениями 150, 250 и 400 МПа.

Интерметаллидные композиции хорошо сопротивляются износу при комнатной и высоких температурах в сложных условиях эксплуатации [35, 36]. 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» (рис. 1.15).

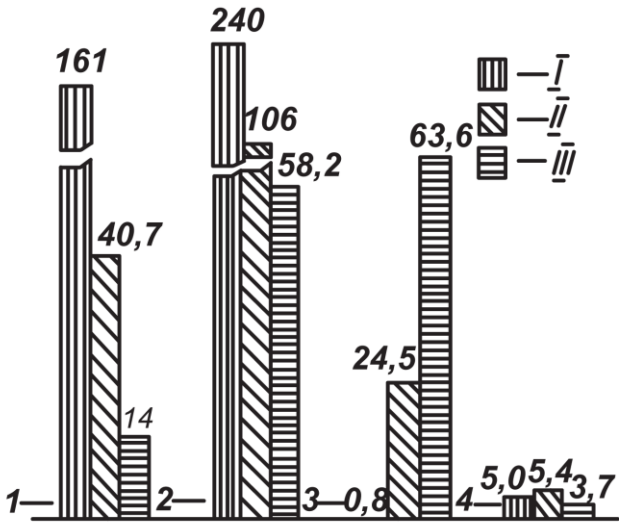


Рис.1.15. Сопротивление износу на воздухе интерметаллидов и других материалов: 1 – жаропрочные никелевые сплавы; 2 – наплавочный материал типа «Стеллит» на кобальтовой основе; 3 – то же на никелевой основе; 4 – легированная композиция на основе интерметаллида. I – 20; II – 750; III – 900°С. Износ выражен в мг/см^2 [36]

Нанесение тонких слоев покрытий 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 Ni_3Al – показало, что при комнатной температуре они имеют практически одинаковую износостойкость, а при 500°С износостойкость композиции выше (табл. 1.5) [30].

Таблица 1.5

Износостойкость плазменных покрытий на основе WC и Ni_3Al [36]

Основа покрытия	Плотность, г/см^3	Температура испытания,°С	Коэффициент трения	Интенсивность износа	
				Покрытие	Контртело (сплав ВЖЛ2)
WC	15,7	20	0,6	0,044	0,023
		500	0,59	0,008	0,021
Ni_3Al (легиров.)	6,0	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 покрытий.

1.2 Методы получения и свойстважаростойких интерметаллидных покрытийна основе алюминидов никеля

Покрытия из алюминидов никеля из-за способности поверхностного слоя окисляться с образованием защитной плёнки на основе окисла алюминия Al_2O_3 в большинстве случаев применяются как жаростойкие, обеспечивающие эффективную защиту материалов от высокотемпературного окисления.

Авторы [37-40] показали, что диапазон 700 – 800°С - диапазон практического применения сложных Al–Ni покрытий. При более высоких температурах снижение концентрации Al 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 Al и больший срок службы.

Влияние толщины покрытия на кинетику изменения содержания в нем Al при 1000°С представлено на рис. 1.16, из которого следует, что если толщина покрытия увеличивается в два раза с 75 до 150 мкм, время наступления предельно допустимой концентрации Al увеличивается примерно от 100 часов до 500 часов. Если толщина покрытия увеличивается до 300 мкм, время увеличивается до 2000 часов.

Известно, что увеличение содержания Al и/или температуры способствует образованию окиси Al_2O_3, защищающей нижележащий материал от окисления. При 800°С, чтобы сформировать непрерывный слой Al_2O_3, необходимо иметь приблизительно 6,5 – 7% мас. Al.

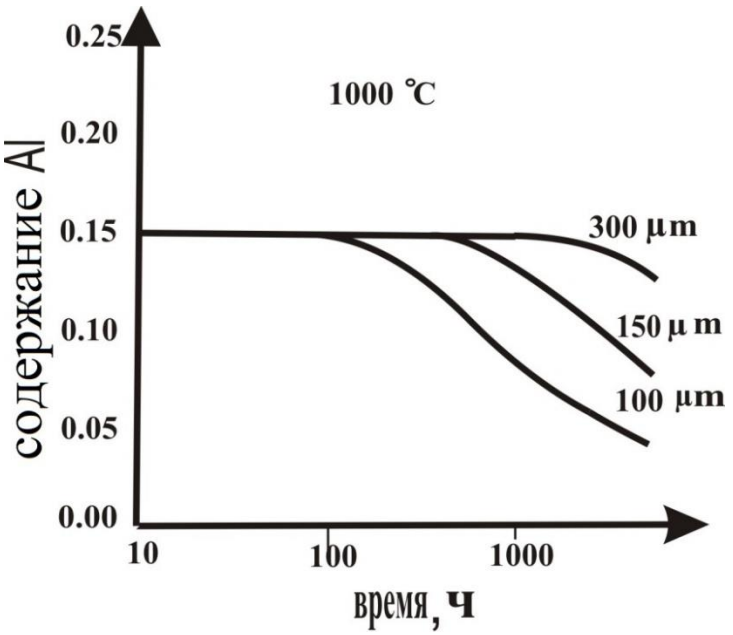


Рис. 1.16. Кинетика изменения содержания алюминия в покрытии различной толщины при 1000°C [82]

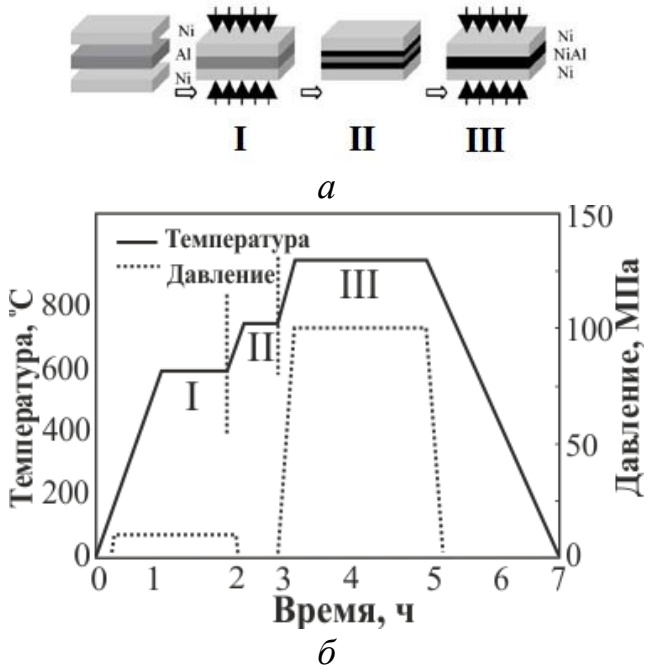
Авторы [37-40] показали, что применительно к двухфазному γ(Ni)+γ′(Ni_3Al) покрытию время, при котором поверхностное содержание Al падает ниже критического уровня, необходимого для формирования Al_2O_3, можно считать сроком службы покрытия. Нужно также отметить, что после того, как слой Al_2O_3 сформирован, содержание Al 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 содержании Al до очень низкого уровня (около 5% Al), так как термодинамически Al_2O_3 стабилен при очень низких концентрациях Al [41]. При 1000 и 1100°C, существенное понижение концентрации Al происходит после нескольких тысяч или нескольких сотен часов соответственно, приводя к относительно коротким срокам службы покрытия.

1.2.1. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

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 [42].

Синтез протекает в режиме послойного горения тогда, когда в заданном участке образца инициируется реакция и далее образование нового продукта идет в узкой зоне, перемещающейся по объему вещества за счет теплопередачи. Другой вид реакции возникает при нагреве образца целиком до заданной температуры, после чего реакция протекает практически одновременно во всем объеме – это СВС в режиме теплового взрыва [43].

Авторами [44, 45] исследовался синтез металло-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. 1.17, *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. 1.17, *б*).



а

б

Рис. 1.17. Принципиальная схема процесса получения слоистых композитов с применением технологии СВС [50]

Установлено [44], что диффузионное взаимодействие между алюминием и никелем начинается с образования и роста алюминида $NiAl_3$. Дальнейший нагрев

приводит к образованию на границе Ni–$NiAl_3$ интерметаллида Ni_2Al_3 (рис.1.18). Процесс идет в соответствии с реакциями:

1) $Ni + 3Al \rightarrow NiAl_3 + \Delta H_1$;

2) $NiAl_3 + Ni \rightarrow Ni_2Al_3 + \Delta H_2$.

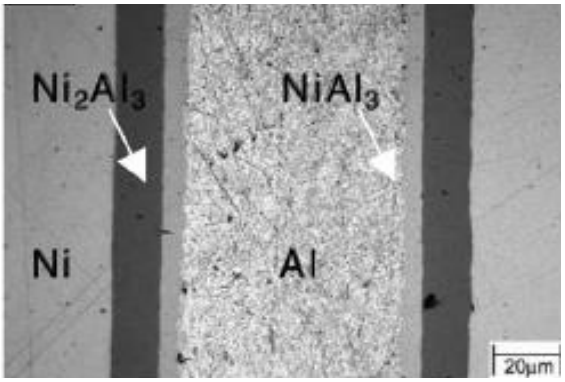


Рис. 1.18. Микроструктура композита Al - Ni после стадии диффузионного «соединения» (соотношение слоев Al - Ni 1:1) [44]

В табл. 1.6 приведены режимы и конечные микроструктуры с указанием фазового состава композитов, полученных с применением СВС – технологий (соотношение толщин слоевAl - Ni в исходном пакете 1:1).

Применение давления на третьей стадии является необходимым условием получения беспористых структур.

В [45] экспериментально исследованы прочностные характеристики слоистых композитов системы Al-Ni при комнатной и повышенной температуре (табл. 1.7). Показано, что деформационное поведение композитов не зависит от исходного объемного соотношения алюминия и никеля в его составе, при этом разрушение является хрупко-пластичным и начинается с образования множественных микротрещин в алюминиде Ni_2Al_3, которые затем распространяются вглубь слоя никеля.

Таблица 1.6

Микроструктура, фазовый состав и режимы получения слоистых композитов с применением СВС – технологии [44]

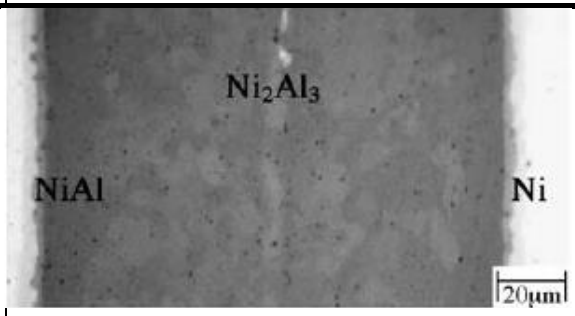
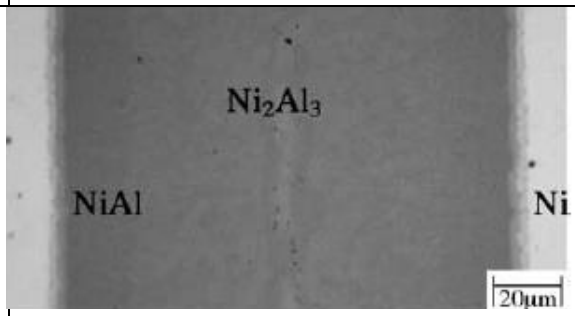
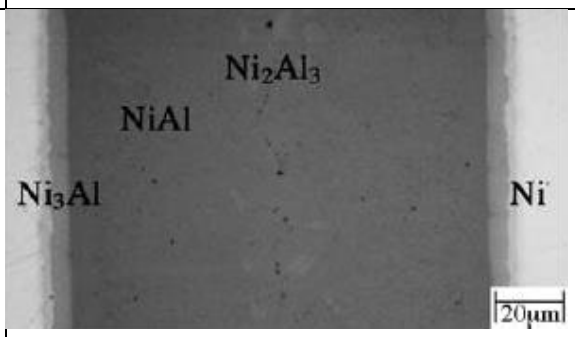
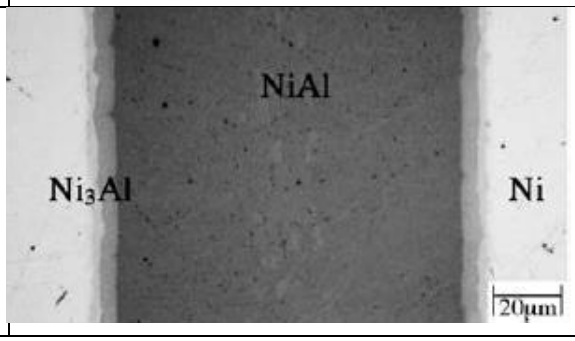
№ п/п	Стадия I	Стадия II	Стадия III	Микроструктура и фазовый состав
1	600 °C; 1 ч.	750°C; 0,5 ч.	900°C; 2 ч.; 50 МПа	
2	600 °C; 1 ч.	750 °C; 1 ч.	900 °C; 2 ч.; 50 МПа	
3	600 °C; 1 ч.	750 °C; 1 ч.	950 °C; 2 ч.; 50 МПа	
4	600 °C; 1 ч.	750 °C; 1 ч.	950 °C; 2 ч.; 100 МПа	
соотношение слоев Al-Ni 1:1				

Таблица 1.7

Результаты прочностных испытаний слоистых композитов Ni-Ni_2Al_3 с различным соотношением толщин слоев [45]

Начальная толщина фольги, мм		Толщина слоев, составляющих композит, мм		Объемная доля алюминида*	Присутствующие в составе композита алюминиды	$\sigma_т$, МПа	$\sigma_в$, МПа	Деформация при разрыве, %
Ni	Al	Ni	Алюминид					
0,25	0,25	0,185	0,105	36	Ni_2Al_3**	80	240	16,9
0,25	0,15	0,180	0,145	45	Ni_5Al_3	80	219	17,3
0,25	0,05	0,195	0,07	26	NiAl	67	250	17,6
0,15	0,15	0,115	0,11	49		110	200	10,6
0,15	0,10	0,116	0,09	43		81	220	15,4
*рассчитана исходя из правила аддитивности; **основная фаза								

Увеличение температуры испытания до 650°С не оказывает значительного влияния на характер разрушения композитов (табл. 1.8).

Таблица 1.8

Влияние температуры на прочностные свойства слоистых композитов Ni-Ni_2Al_3*[45]

Температура испытания,°С	$\sigma_т$, МПа	$\sigma_в$, МПа
25	80	219
500	50	120
650	40	90
*Использованы фольги никеля и алюминия толщиной 0,25 и 0,15 мм соответственно		

Процесс получения покрытий из алюминидов никеля с помощью реакции синтеза [46-50] в первую очередь предполагает смешение порошков алюминия и никеля 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 метода СВС является получение пористых интерметаллических микроструктур (а в некоторых случаях неоднородных),

которые могут потребовать дальнейшей консолидации при высокой температуре процесса (часто выше 1000°C [51, 52]).

Для борьбы с проблемой пористости применяют операции горячего прессования [53], горячего изостатического прессования, высокое давление реакции синтеза [54].

Реакция процесса сильно зависит от давления, скорости нагрева, интенсивности теплоотвода. Так, например, применение давления 50 МПа понижает температуру, необходимую для синтеза интерметаллидов, на 70°C по сравнению с реакцией без давления [55].

При высокой скорости нагрева (50°C/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°C/мин), процесс реакции идет медленно и контролируется твердофазной диффузией.

Последовательность формирования фаз и температуры реакции при скорости нагрева 10°C/мин могут быть описаны следующим образом [56]:

$$Ni + 3Al \rightarrow NiAl_3 \text{ (400–450°C)},$$

$$Ni + NiAl_3 \rightarrow Ni_2Al_3 \text{ (450–500°C)},$$

$$Ni + Ni_2Al_3 \rightarrow 3NiAl \text{ (500–550°C)},$$

$$2Ni + NiAl \rightarrow Ni_3Al \text{ (550–850°C)},$$

$$2Ni_2Al_3 + Ni_3Al \rightarrow 7NiAl \text{ (550–750°C)},$$

$$NiAl \text{ (Al-богатый)} + Ni_3Al \rightarrow NiAl \text{ (Ni- богатый) (750–850°C)},$$

$$NiAl \text{ (Al- богатый)} + NiAl \text{ (Ni- богатый)} \rightarrow NiAl \text{ (850–1200°C)}.$$

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 слоистые композиты и покрытия, удовлетворяющее предъявляемым требованиям,

необходимо обеспечить «тонкое» управление составом и структурой исходного продукта и оптимальные условия синтеза.

1.2.2 Технология пакетной прокатки

В [57, 58] для получения металлоинтерметаллидных 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. Принципиальная схема процесса приведена на рис. 1.19.

Значительное различие в физико-механических свойствах алюминия и никеля приводит к множественному разрушению слоев никеля при прокатке (рис. 1.20). Критическое высотное обжатие композита, по достижению которого происходит разрушение никелевых слоев, составляет ~28 %. Увеличение степени обжатия приводит к уменьшению размеров никелевых фрагментов.

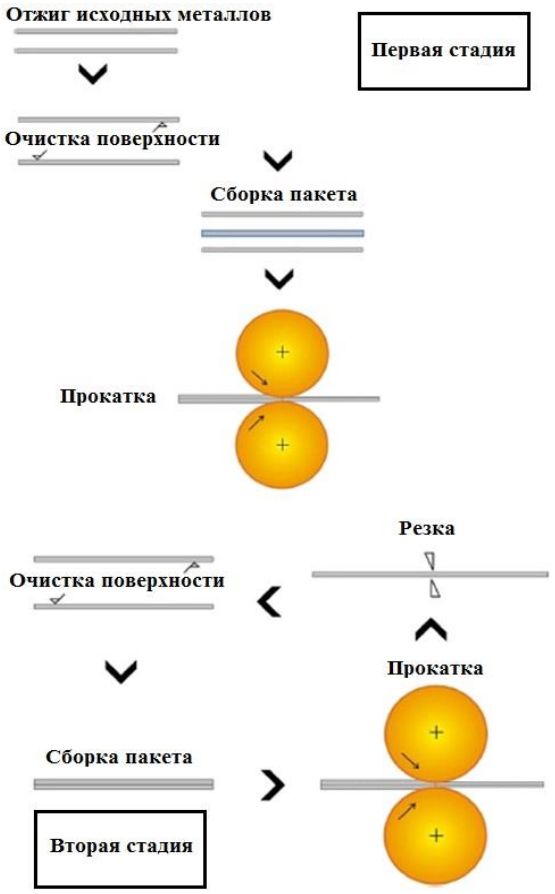


Рис.1.19. Принципиальная схема процесса пакетной прокатки [57]

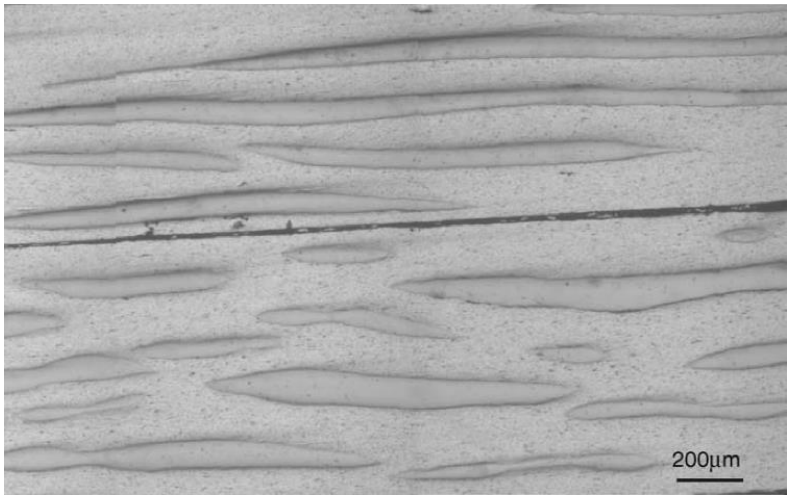
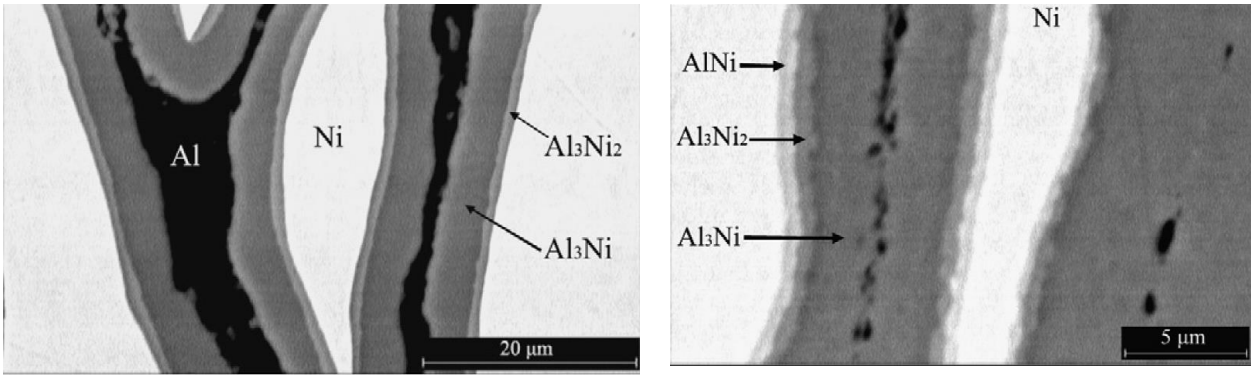


Рис. 1.20. Макроструктура (сверху в поперечном направлении, снизу – в продольном) Al-Ni композита после одного цикла пакетной прокатки) [57]

Нагрев композита до 500°C 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. 1.21, а). Увеличение температуры отжига приводило к образованию между

алюминидом Ni_2Al_3 и никелевым фрагментом интерметаллида NiAl (рис. 1.23, *б*).



а *б*

Рис. 1.21. Микроструктура Al-Ni композита после пакетной прокатки и отжига при температуре 500°С (*а*) и 600°С (*б*) в течение 30 минут [57]

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 (рис. 1.22).

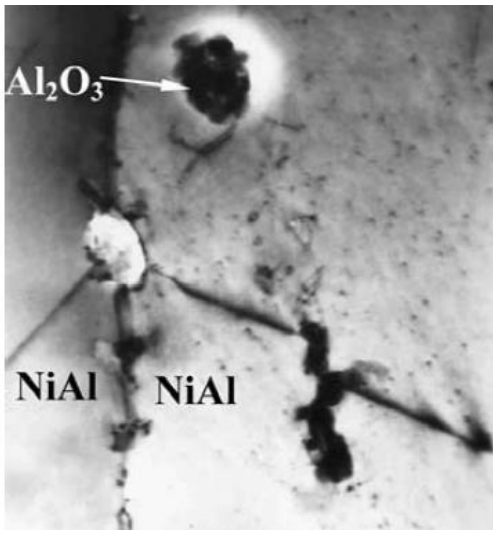
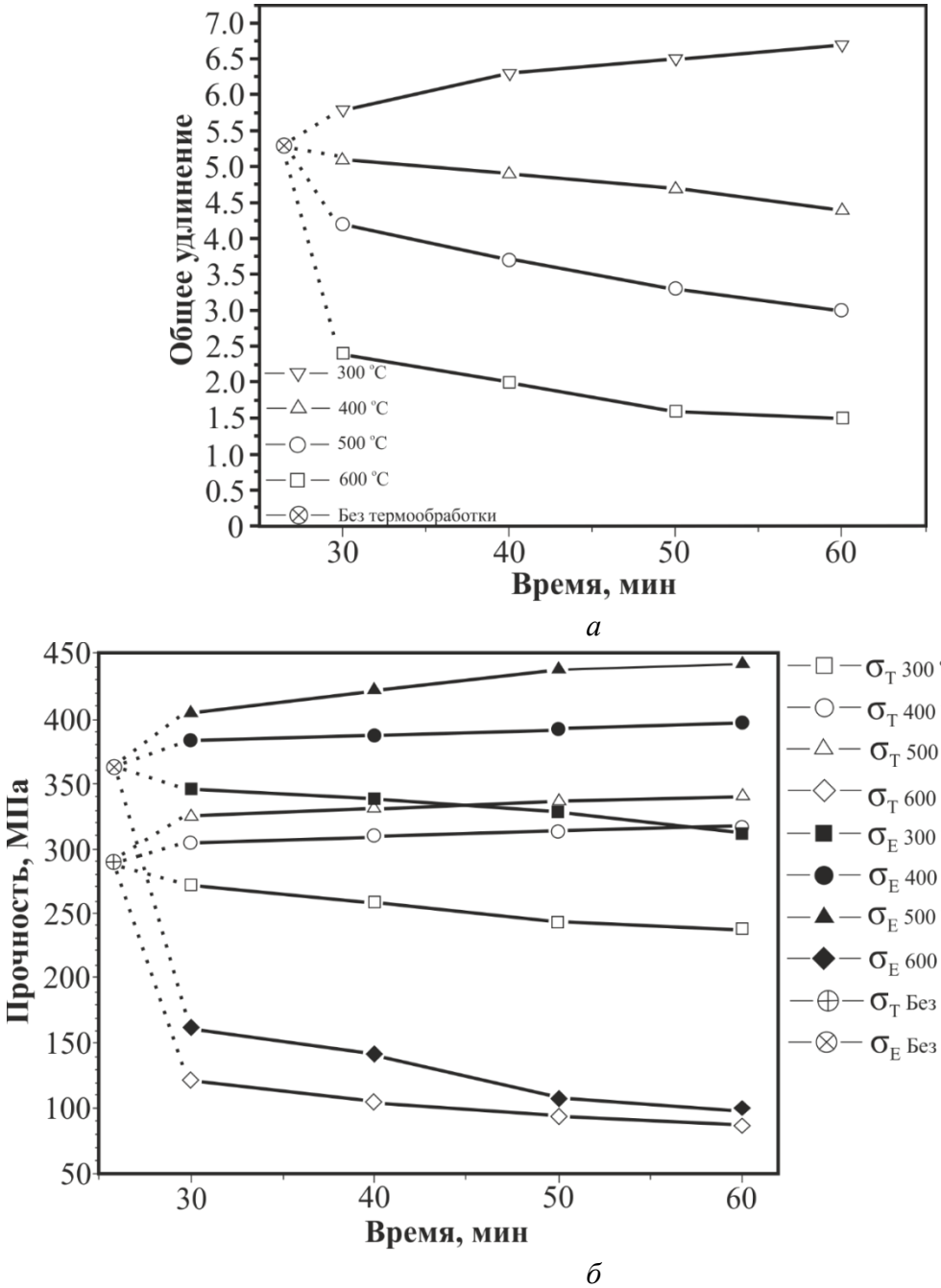


Рис. 1.22. Включения оксида Al_2O_3 на границе NiAl – NiAl (×10000) [58]

Результаты механических испытаний композитов представлены на рис.1.23. Их анализ показывает, что композиты, отожженные при 300°С, при прочих равных условиях обладают наибольшим общим удлинением, которое с увеличением времени отжига от 30 до 60 минут увеличивается более чем на 17% (рис. 1.23, *а*). Прочностные характеристики большинства образцов

снижались с ростом времени выдержки при отжиге (рис. 1.23, *б*), за исключением образцов, отожженных при температурах 400 и 500°С. Средними значениями общего удлинения, предела текучести и предела прочности обладали образцы, отожженные при 400°С.



а

б

Рис. 1.23. Влияние режимов термообработки на относительное удлинение (*а*), предел прочности и предел текучести (*б*) Al-Ni композитов [57]

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.

1.2.3 Напыление

В настоящее время диффузионные методы считаются устаревшими и малоэффективными и предпочтение отдается напыляемым покрытиям. Составы некоторых зарубежных напыляемых покрытий приведены в табл. 1.9. Однако при многих преимуществах (независимость от химического состава основы, возможность нанесения покрытий любого заданного состава, повышенная пластичность, технологичность процесса нанесения) эти покрытия имеют свои недостатки и по некоторым показателям уступают покрытиям, получаемым диффузионными методами [59].

Все напыляемые покрытия отличаются от диффузионных тем, что их химический и фазовый состав не зависит от состава материала основы. В отличие от диффузионных, напыляемые покрытия всегда двух- и трехфазны. Применительно к жаростойким алюминидным покрытиям, для всех напыляемых покрытий характерно то, что частицы *B2* фазы всегда окружены более пластичными твёрдыми растворами. Именно с этим связана повышенная по сравнению с диффузионными покрытиями пластичность. Но в этом скрыты и недостатки напыляемых покрытий, которые более подробно рассмотрим далее.

Механизм осаждения и кристаллизации покрытий при электронно-лучевом напылении обусловливает их столбчатое строение. Зерна фаз, составляющих покрытие, как правило, расположены перпендикулярно поверхности детали, межфазные границы прямые, чаще всего зерно одной фазы имеет длину, равную толщине покрытия. Например, микроструктура электронно-лучевого покрытия системы Co-Cr-Al-Y представляет собой столбчатый двухфазный конгломерат β-алюминида CoAl и γ-твердого раствора хрома в решетке кобальта (рис. 1.24). На границе сплав – покрытие в результате

диффузионного отжига после напыления образуется переходная зона толщиной ~ 20 мкм с содержанием никеля в γ-фазе около 10 – 15 мас. %, который поступил за счет диффузии из сплава. В исходном состоянии покрытие имеет толщину 60 – 80 мкм и микротвердость 550 – 650 $HV_{0,05}$ [60,61].

Исчерпание защитных свойств всех напыляемых покрытий, в том числе и электроннолучевых, происходит, главным образом, вследствие развития в поверхностных слоях процессов внутреннего окисления и отслаивания покрытия по границе со сплавом-основой. Вытянутость структуры в направлении к поверхности электроннолучевых покрытий, большое количество межфазных границ и наличие многочисленных межкристаллитных микроканалов создают пути облегченной диффузии как алюминия и хрома к поверхности, так и кислорода вглубь покрытия. В связи с этим наряду с образованием окисной пленки развивается и внутреннее окисление, в процесс окисления одновременно вовлекается внешний слой покрытия значительной толщины до 10 – 30 мкм (рис. 1.24, *а*). Это отражается и на изменении микротвердости слоя, которая снижается до значений 300 – 400 $HV_{0,05}$.

Одним из недостатков напыляемых покрытий является интенсивное диффузионное взаимодействие со сплавом-основой при температуре эксплуатации [62,63]. После 840–часовой эксплуатации толщина покрытия вырастает до 150 – 180 мкм, причем примерно в 2 раза увеличивается толщина диффузионной зоны на границе со сплавом, а содержание никеля в ней достигает 30 – 40 мас. %. Появление за счет нескомпенсированной диффузии микропор, развитие внутреннего окисления с образованием дисперсных окислов, окислительное раскрытие микроканалов (рис. 1.25, *в*) резко ослабляют механическую прочность поверхностного слоя покрытия. На определенном этапе воздействия скоростного газового потока в поверхностном слое возникают продольные трещины, и он отслаивается. После скалывания металло-оксидного обедненного слоя в процесс окисления вовлекается новый слой покрытия практически исходного состава. В результате происходит послойное разрушение покрытия, и его работоспособность определяется как

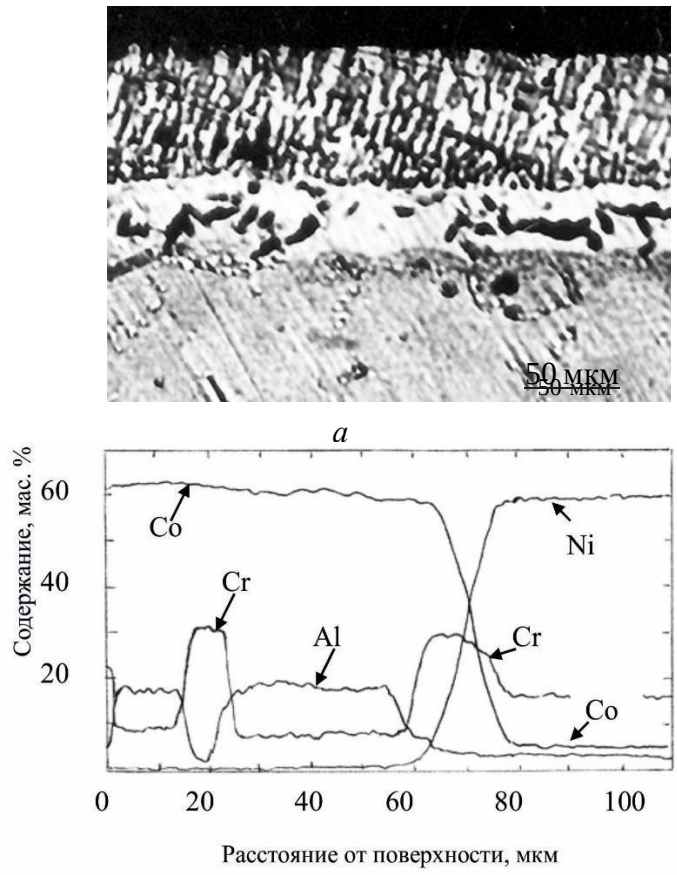
химическим составом и структурой, так и толщиной. Такой механизм повреждения характерен для напыляемых покрытий и не позволяет в полной мере реализовать запас долговечности, заложенный при разработке жаростойкой композиции.

Таблица 1.9

Химический состав жаростойких напыляемых покрытий систем (Ni,Co,Fe)–Cr-Al-Y, используемых для защиты поверхности деталей из жаропрочных сплавов от ВТО и ВТК [60]

Марка покрытия	Концентрация элементов, мас. %						
	Ni	Co	Cr	Al	Y	Другие элементы	Способ нанесения*
LCO29	–	Ост.	18	8	0,5	–	ПН1
ADT5	–	Ост.	18	11	0,3	–	ЭЛИ
LCO5	–	Ост.	19	10	0,5	–	ПН1
ADT2	–	Ост.	23	12	0,3	–	ЭЛИ
LCO7	–	Ост.	23	13	0,6	–	ПН1
ADT14	–	Ост.	30	5	0,5	–	ЭЛИ
Amdry 961	Ост.	–	17	6	0,5	–	ПН2
Amdry 962	Ост.	–	22	10	1	–	ПН2
ADT16	Ост.	–	25	12	0,3	–	ЭЛИ
Amdry 963	Ост.	–	25	5	0,4	–	ПН2
ADT1	Ост.	–	38	11	0,3	–	ЭЛИ
ADT7	Ост.	22	18	12	0,3	–	ЭЛИ
ADT9	Ост.	20	42	5	0,3	–	ЭЛИ
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; ЭЛИ – электронно-лучевое испарение.



а

б

Рис. 1.24 Микроструктура и распределение элементов в электронно-лучевом покрытии Co-Cr-Al-Y на никелевом сплаве: *а* – микроструктура покрытия; *б* – распределение элементов по толщине покрытия [61]

Несмотря на то, что способность γ-твердого раствора в электронно-лучевом покрытии пластически деформироваться должна обеспечивать более высокую стойкость к растрескиванию по сравнению с диффузионными алюминидными покрытиями, состоящими из *B2* фазы и силицидов M_5Si_3, довольно часто после эксплуатации наблюдаются трещины (рис. 1.25, *г*). Причиной их возникновения являются существенные различия значений к.т.р. для γ-твёрдого раствора и интерметаллида. Зарождающаяся при термоциклировании на межфазной границе микротрещина быстро растёт вдоль вытянутого β-зерна. Заметно снизить склонность покрытий к растрескиванию удаётся за счёт измельчения микроструктуры, например при атомно-ионном распылении. Однако такие недостатки, как низкая адгезия покрытия к сплаву-основе, образование дефектов нанесения, сохраняются (рис. 1.25, *д*, *е*). При

температурах 700 – 900°С происходит обеднение поверхностного слоя покрытия алюминием, как и в случае электронно-лучевых покрытий. После испытаний на термоциклирование трещины образуются на дефектах нанесения и в обеднённом поверхностном слое (рис. 1.25, *е*).

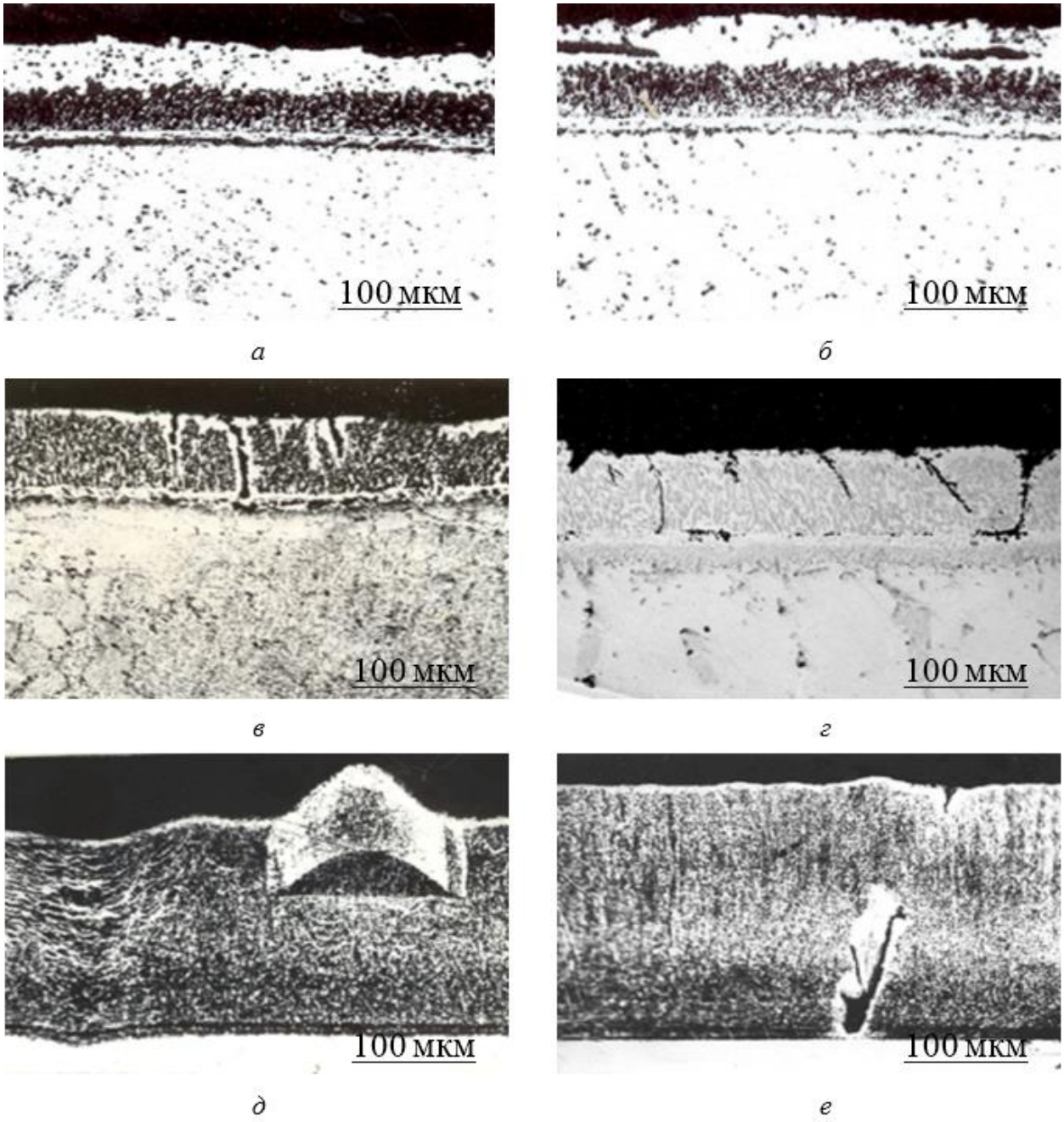


Рис. 1.25. Повреждения напыляемых покрытий при их нанесении и после эксплуатации: *а – г* – электроннолучевое покрытие 70Co3Ni17Cr9AlY после 840–часовой эксплуатации судового двигателя; *д, е* – покрытие 67Co20Cr12AlY, нанесенное атомно-ионным распылением: *д* – исходное покрытие; *е* – термоциклирование (20↔920)°С, охлаждение в воде, 5 – циклов [63]

Таким образом, 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.

Тем не менее, многочисленные исследования показали [64-70], 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.

Кроме того, как показывает технологический опыт нанесения жаростойких покрытий, современные технологичные методы напыления не позволяют полностью исключить формирование дефектов различного типа, причем их виды и причины появления гораздо разнообразнее, чем в случае диффузионных методов.

1.2.4 Механическое легирование (механосинтез)

Идея данного метода состоит в использовании энергии удара движущегося шара для нанесения покрытий на металлические поверхности [71-75]. При этом частицы металлического порошка, попадая между подложкой и шарами, последовательно привариваются к поверхности подложки (рис. 1.26). 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.

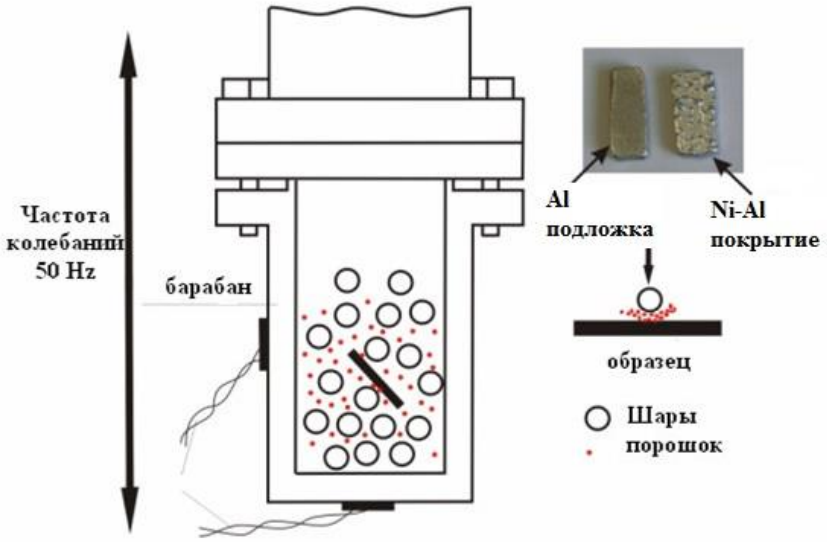
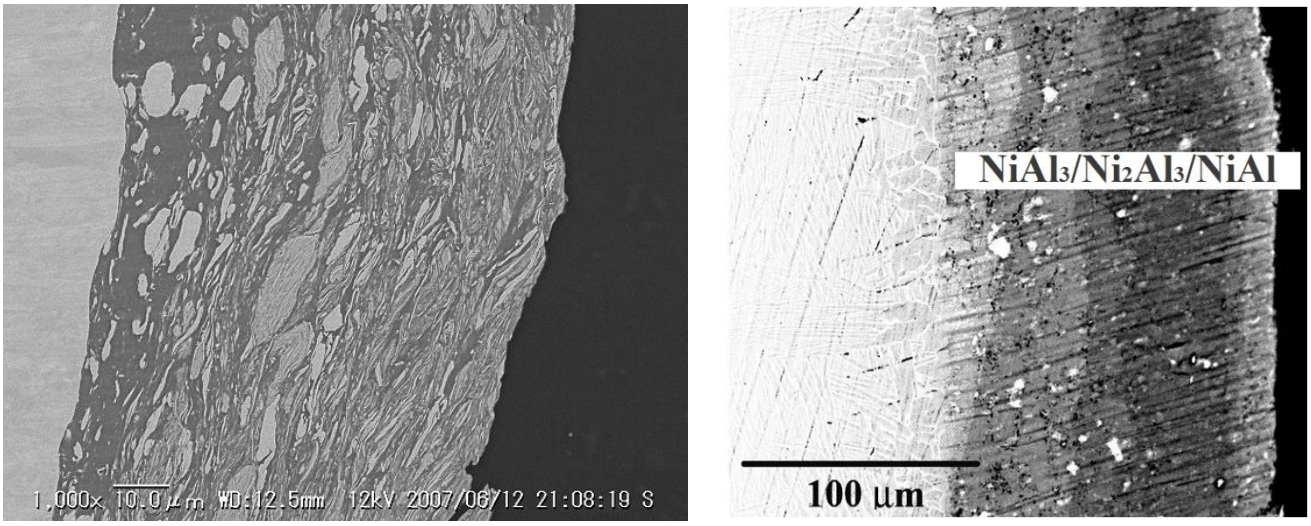


Рис. 1.26. Схематическое изображение процесса механического легирования [71]

Синтезированные в виброактиваторе покрытия состоят из частиц Ni, находящихся в Al матрице (рис. 1.27, *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. 1.27, *б*).



а *б*

Рис. 1.27. Поперечное сечение Al-Ni покрытия после обработки в вибрационной мельнице (*а*) и отжига при 1000°С (*б*) [73]

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

1.2.5. Комплексные методы получения покрытий

Указанные выше технологии получения слоистых покрытий имеют ряд недостатков, связанных, главным образом, с их высокой энергоемкостью и сложностью применяемого технологического оборудования.

На базе многолетнего опыта производства слоистых композитов на кафедре «МВ и КМ» ВолгГТУ разработан комплексный технологический процесс получения слоистых покрытий Ni/Ni_2Al_3, включающий следующую последовательность операций [76-77]:

1. Нанесение на защищаемую подложку методом сварки взрывом (СВ) подслоя никеля.

2. Обработка давлением (прокатка), позволяющая получать на подложке требуемую толщину никеля.

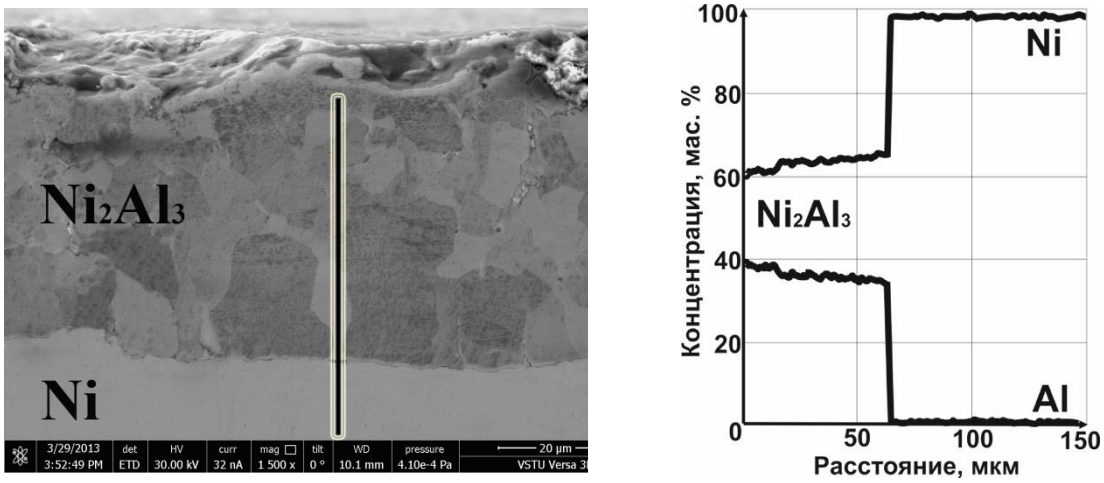
3. Нанесение на подслой никеля методом СВ алюминиевого слоя.

4. Термообработка полученных заготовок для формирования на межслойной границе между никелем и алюминием диффузионной зоны.

При охлаждении композитов с толщиной диффузионной зоны более 30 мкм, происходит самопроизвольное отделение алюминиевого слоя в результате разрушения прослойки со стороны алюминия (фаза $NiAl_3$), что позволяет без каких-либо дополнительных операций удалять алюминиевый слой, не вовлеченный в диффузионные процессы.

Такая последовательность операций комплексного технологического процесса позволяет реализовать высокую прочность сцепления покрытия с основой и максимально приблизить форму получаемого материала или полуфабриката к форме готового изделия.

Применение комплексной технологии позволило сформировать на подложке слоистые покрытия Ni/Ni_2Al_3 (рис.1.28), толщина которых определялась временем выдержки при термообработке. Так, термообработка по режиму 600°С – 5 часов привела к формированию внешнего слоя Ni_2Al_3 толщиной ~50 мкм, а по режиму 600°С – 10 часов – ~70 мкм.

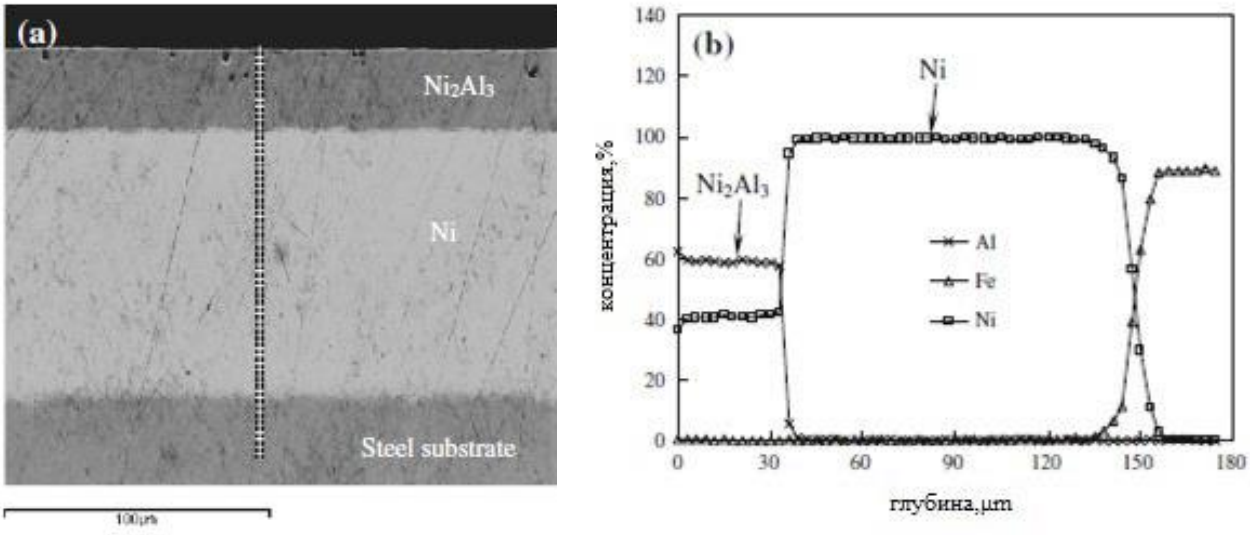


а *б*

Рис. 1.28. СЭМ-изображение Ni/Ni_2Al_3 покрытия системы (*а*) и распределение элементов в его поперечном сечении (*б*) соответственно

Авторами [78-79] исследована структура покрытий Ni/Ni_2Al_3, сформированных на жаропрочной стали Р92 (российский аналог – сталь

12Х11В2МФ), из которой изготавливают детали паровых турбин, работающие при температуре не выше 700°С (рис. 1.29). Технология получения этих покрытий предусматривает нанесение на стальную основу слоя никеля методом химического или электрохимического осаждения и последующее алитирование полученной заготовки при температуре 650°С в течение 8 часов в засыпке состава 4Al-2$AlCl_3$-94Al_2O_3 (мас. %).



а *б*

Рис. 1.29. СЭМ – изображение поперечного сечения (*а*) и характер распределения химических элементов (*б*) в покрытии Ni_2Al_3/Ni [78]

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 алюминида никеля Ni_2Al_3 защищает основу от высокотемпературного окисления за счет образования на его поверхности плотной оксидной пленки Al_2O_3.

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. При этом в поверхностном слое образуется вторичная реакционная зона (ВРЗ), имеющая глубину, значительно превышающую толщину покрытия, и состоящая из хрупких, топологически плотноупакованных (ТПУ)

пластинчатых фаз (рис. 1.30), что приводит снижению прочностных характеристик и жаростойкости покрытия [80].

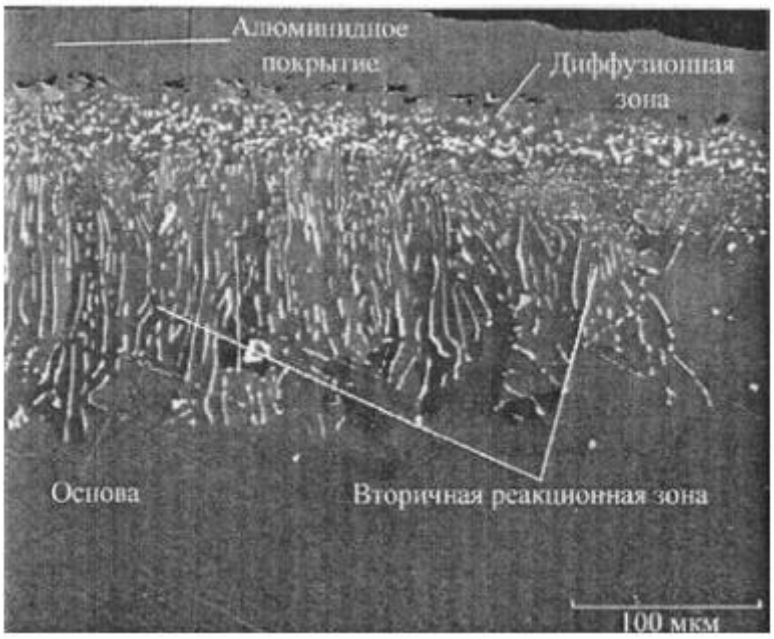


Рис. 1.30. Вторичная реакционная зона с ТПУ-фазами [80]

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» [81].

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 [81] 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.

Таким образом, увеличить срок службы жаростойкого покрытия возможно путем использования диффузионного барьера на границе «покрытие-подложка», получаемого путем введения легирующих элементов.

1.3 Влияние легирующих элементов на свойства покрытий системы Al-Ni

Известно [81], 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 °С. Покрытия, на которых образуется оксид Cr_2O_3, можно использовать для защиты деталей, работающих при температурах до 800-900 °С. Это связано с тем, что в высокоскоростном потоке газа, содержащем кислород, при температуре выше 800-900 °С Cr_2O_3 окисляется до CrO_3, который испаряется.

Если в Al-Ni сплав ввести 5-10 % (по массе) Cr, то концентрация Al, необходимая для образования $A1_2O_3$, понижается. Кроме того, Cr способствует подавлению мартенситных превращений в Al-Ni сплавах. Сплавы Ni-Cr-Al, содержащие 15-20 % Cr, хорошо сопротивляются низкотемпературной сульфидной коррозии, а при 25—40 % Cr - высокотемпературной.

В работе [82] в Al-Ni покрытие с дуплексной зонной структурой специально вводится подслой Cr, который действует как диффузионный барьер как для внутренней диффузии Al, так и для внешней диффузии легирующих элементов в подложке (рис. 1.31).

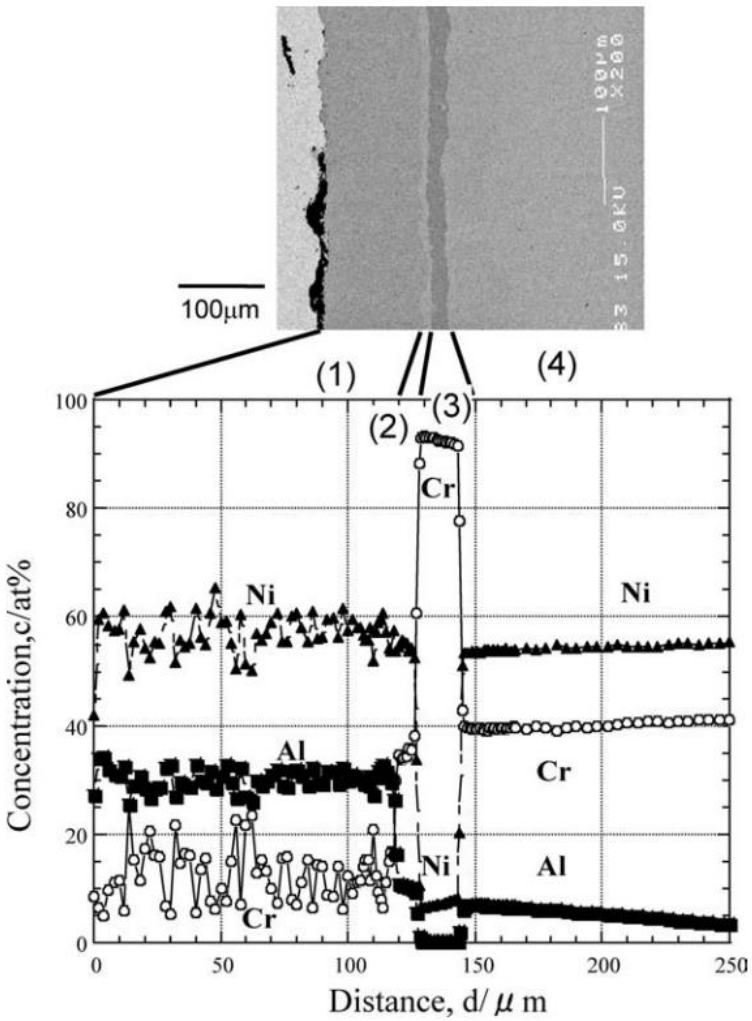


Рис. 1.31. СЭМ – изображение поперечного сечения и характер распределения химических элементов в β-NiAl(Cr) покрытии [82]

Авторы [83-87] 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 %, Cr – 14..15 %, Ta – 4..6 %, W – 3..4 %, Hf – 1,5..2,0 %, Si – 0,2..0,4 %, Y – 0,6..0,9 %. Использование в составе покрытия Cr, Ta и W позволило повысить стабильность его толщины, структуры и химического состава, а также жаропрочность.

В работе [88] для создания диффузионного хромалюминидного покрытия использовался шликерный метод или метод нанесения насыщающих составов на поверхность лопатки из суспензии с последующим диффузионным отжигом. Суспензия на основе раствора коллоксилина в амилацетате содержит порошки: алюминия (Al— 680 г/л), кремния (Si— 114 г/л) и хрома (Cr— 139 г/л).

Структура покрытия и линии концентрационного распределения представлены на рис. 1.32.

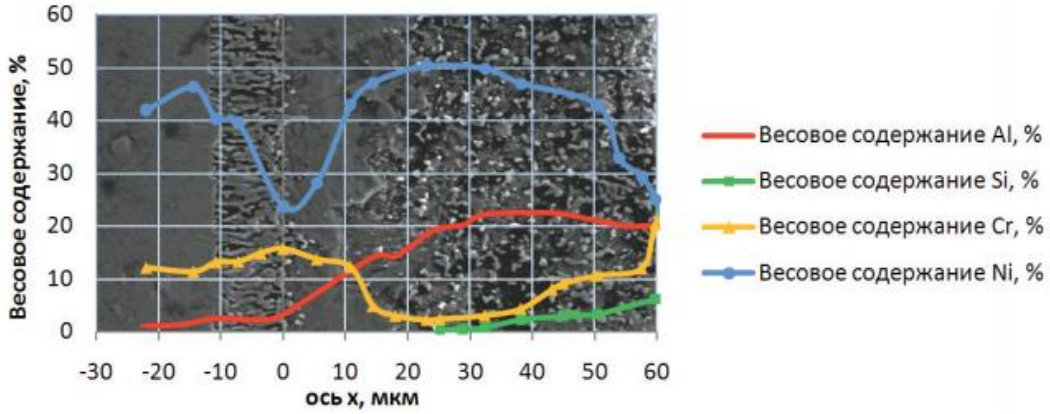


Рис. 1.32. Кривые распределения весового содержания элементов в покрытии (0 -60 мкм) и в подложке (-20-0 мкм)

Наличие Cr в покрытии стимулирует образование оксида алюминия, стабилизирует присутствие алюминида Ni при низких концентрациях Al. Карбид хрома $Cr_{23}C_6$ 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.

Повышению жаростойкости сплавов Ni-Cr-Al 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 %, гафния 1 %. Способствуют улучшению жаростойкости сплавов Ni-Cr-Al 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 никельалюминидного покрытия можно путем введения в покрытие платины либо родия.

По структуре современные жаростойкие покрытия являются двухфазными либо многофазными. Основной фазой является β-NiAl с распределенными в ней включениями карбидов и интерметаллидов. Широко используются покрытия с основной структурой из β + γ - либо β+γ'-фаз.

Включения вторых фаз в покрытии должны быть достаточно дисперсными для того, чтобы они при высокой температуре покрывались сплошной пленкой Al_2O_3. В тех случаях, когда на поверхности деталей имеются крупные карбиды, применяют либо комплексные диффузионные покрытия, получаемые по двухступенчатой технологии, либо конденсационные.

На границе покрытия с подложкой создают барьеры из карбидов либо карбонитридов. Такие барьеры 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 [88] 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.

Конденсационные покрытия при температурах выше 1050 °С, как правило, нестабильны. Стабильность конденсационных покрытий можно повысить, переходя к двухслойным покрытиям. Во внутреннюю зону покрытия вводят оксиды, обычно Y_2O_3, которые являются механическими барьерами для диффузионного перемешивания.

На основе вышесказанного можно заключить, что одним из наиболее эффективных и доступных легирующих элементов в алюминидных покрытиях является Cr. Для понимания характера влияния легирующих элементов на

свойства системы Al-Ni ниже рассмотрены возможные модели диффузионного взаимодействия при добавлении к системе третьего компонента.

1.4 Диффузионные процессы в тройных системах

Как показано выше одним из эффективных 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, ускорен других или сформирован диффузионный барьер.

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 [90-93].

Условие локальной квазиравновесности предполагает, что выравнивание химпотенциалов всех трех компонентов в данном «физически малом объеме» (как между зернами разных фаз, таки внутри зерен) происходит быстрее, чем изменение этих химпотенциалов за счет дивергенции макропотоков (при этом «физически малый объем» включает хотя бы несколько зерен обеих фаз). В этом случае в двухфазной системе существует третья и единственная степень свободы, связанная с химическими потенциалами компонентов, градиенты которых и являются движущей силой взаимной диффузии.

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)[94]. Киркалди [93] 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 неизвестно, однако, сам факт образования двухфазных зон в результате диффузии не вызывает сомнения, например, в системах V–Nb–Cr [95], Fe–Ni–Al [96]. Наиболее полно закономерности диффузионного образования двухфазных зон рассматривались в случае внутреннего окисления (азотирования и т. д.) бинарных металлических систем.

В работе [97] 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.

Если проанализировать возможные типы морфологии двухфазных зон на примере модельных систем, то самым простым вариантом диффузионного взаимодействия трехкомпонентных сплавов с двухфазными областями (рис. 1.33) является режим I с движением устойчивой относительно искажений (планарной) межфазной границы. В этом случае диффузионный путь подходит к межфазной границе в точках *S* и *H*. На концентрационном треугольнике эти точки принадлежат концам одной коноды, соединяющей находящиеся в равновесии точки границ двухфазной области (в которых выполняется условие равенства химических потенциалов всех компонентов в обеих фазах). В реальном пространстве в системе координат, связанной с осью *x*, перпендикулярной плоскости раздела фаз, двухфазная зона не образуется (см. совмещенные в пространстве точки *S* и *H* для режима I на рис. 1.33) и осуществляется движение планарной границы раздела. При этом на границе раздела фаз выполняются условия баланса потоков, что позволяет однозначно определить направление и скорость движения межфазной границы при известных диффузионных параметрах в обеих фазах, начальных и граничных условиях.

Двухфазная зона образуется, если в каком-то слое *V*αβ (рис. 1.33) находятся в равновесии частицы обеих фаз. При этом вводится в рассмотрение понятие объемных долей фаз, являющихся основными параметрами при описании режимов с образованием двухфазных зон. Но для детального описания необходимо знание не только объемных долей фаз, а, также, и

морфологии контактной зоны, что является нерешенной задачей. Критерия выбора морфологии двухфазной зоны в общем случае не существует.

Если рассмотреть возможные варианты морфологии двухфазных зон, то самым простым вариантом образования двухфазных зон при условии выполнения уравнений баланса на межфазной границе может быть неустойчивость фронта взаимодействия относительно малых возмущений фронта и, как результат, его искривление (рис. 1.33). Примером второго типа морфологии двухфазных зон может быть образование зоны выделенного осадка (образование преципитатов) (режим III на рис. 1.33). При этом между исходными сплавами составов *Y* и *Z* диффузионный путь проходит через двухфазную зону один раз со скачком вдоль коноды (точки *R* и *L*), чему соответствует планарная МГ, а затем, после прохождения через β-фазу (точки *L* и Q), снова вторгаясь в двухфазную зону с пересечением конод (точки *Q* и *P*), что и соответствует образованию преципитатов. Такая морфология экспериментально получена и описана в работах Киркалди [93].

Третий тип морфологии [98] соответствует режиму IV на рис. 1.34 взаимодействия между исходными составами, соответствующими, например, точкам *N* и *M*. При этом двухфазная зона растет между точками *L* и *P*, объемные доли фаз изменяются скачкообразно при переходе через ее границу.

Следующий тип морфологии связан с режимом V на рис. 1.34. При этом могут расти последовательные слои промежуточных фаз и двухфазных зон различной морфологии. Систематические экспериментальные исследования подобных систем проведены для случая роста последовательных слоев в работе [98]. На модельном представлении режима V между точками *Q* и *R* показана зона преципитации частиц γ-фазы в матрице α-фазы, а между точками *S* и *T* отображена двухфазная зона с непрерывным и плавным изменением объемных долей фаз. Описание двухфазных зон для режима V 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.

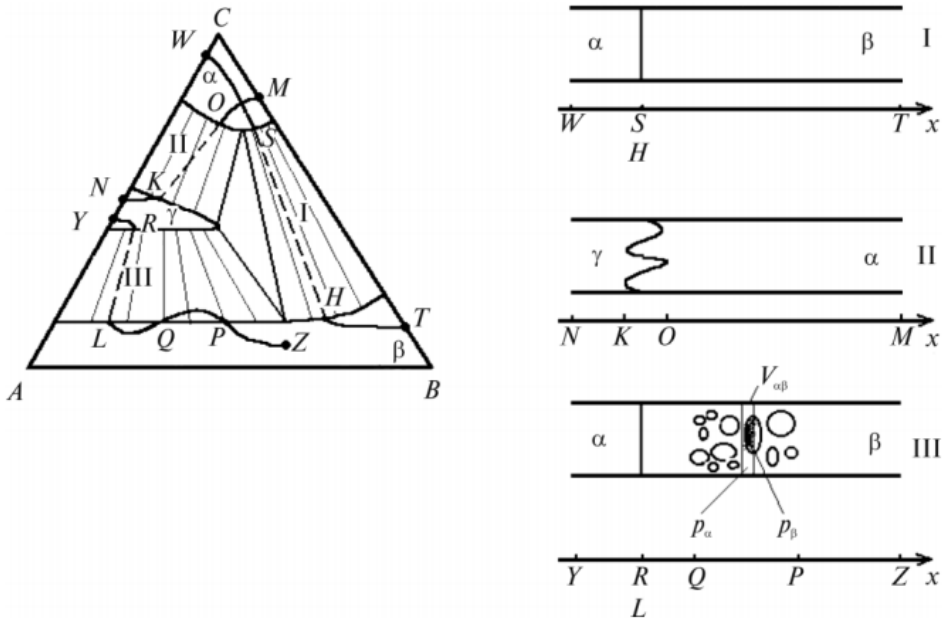


Рис. 1.33**.** Характерные типы морфологии диффузионной зоны: I — режим с движением межфазной границы без пересечения конод в двухфазной зоне; II — режим образования двухфазной зоны с потерей устойчивости межфазной границы; III — режим с образованием зоны осадка *PQ* (преципитатов) и движением межфазной границы [97,98]

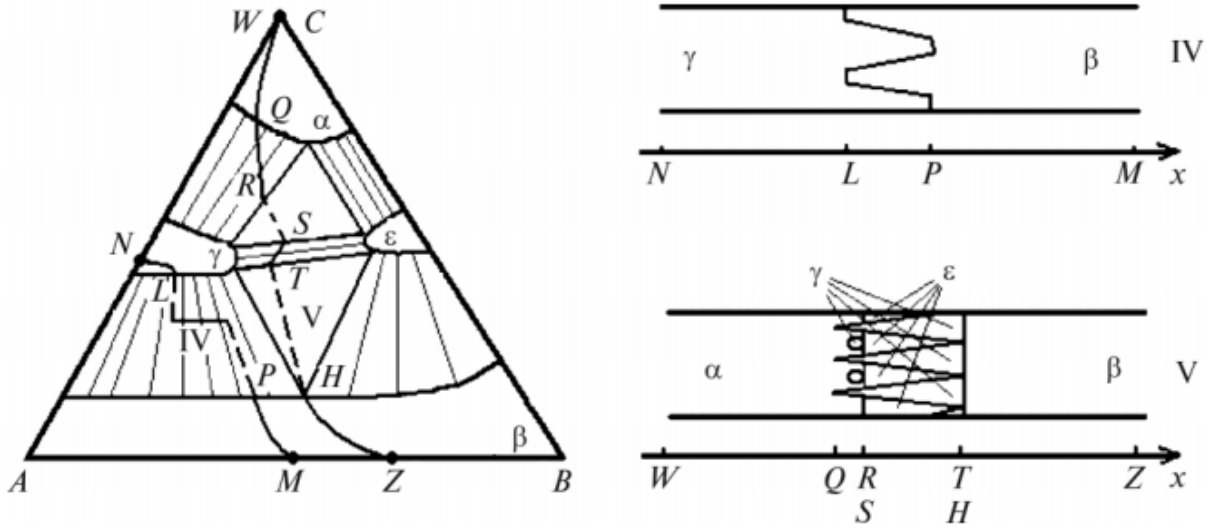


Рис. 1.34. Характерные типы морфологии диффузионной зоны: IV — режим с параллельным соединением фаз в двухфазной зоне; V — сложный режим с параллельным соединением фаз *ST* и зоной преципитации *QR* [97,98]

Таким образом, вышеизложенное показывает, что полностью законченной модели диффузионного взаимодействия в тройных системах с образованием и ростом двухфазных зон в настоящее время не разработано.

1.5 Области применения защитных покрытий

Прекрасное сопротивление алюминидов на основе никеля окислению явилось причиной их широкого применения в качестве защитных покрытий на деталях высокотехнологичных изделий аэрокосмической техники и энергетического машиностроения, в том числе на элементах газотурбинных установок и ракетных двигателей различного назначения.

В настоящее время одним из возможных направлений комплексного повышения служебных характеристик существующих конструкций газотурбинных двигателей (ГТД) в области рабочих температур более 1100-1150°С является применение интерметаллидных никелевых сплавов (ВКНА, ВИН-3 и т.д.). Однако в условиях интенсивных теплосмен, характерных для авиационных ГТД, обеспечение длительных ресурсов работы деталей из интерметаллидных сплавов, в том числе сопловых лопаток турбин, створок сопла и т.д., без защитных покрытий не представляется возможным.

В ВИАМ разработана технология получения двухслойных комбинированных жаростойких покрытий, заключающаяся в последовательном нанесении на поверхность деталей слоев легированного никелевого сплава (Ni-Cr-Al (Ta, Re, Hf, Y)) и алюминиевого сплава (Al-Ni-Y) различных составов с дальнейшей термической обработкой в вакууме [99].

На рис. 1.35 показаны микроструктуры покрытий после нанесения слоев из никелевых сплавов и сплава ВСДП-16 и проведения вакуумной термообработки. Все покрытия имеют однотипное строение с внешним слоем на основе алюминидов никеля, однако структура и состав слоев изменяются в зависимости от состава никелевого сплава, использованного для нанесения внутреннего слоя покрытий.

Внешний слой 1 покрытия СДП-2+ВСДП16 (рис. 1.35, *а*) представляет собой β-фазу (NiAl), легированную хромом и кобальтом. Слой 2 покрытия имеет двухфазное строение и состоит из β-фазы и γ-твердого раствора на основе никеля. Слой 3, расположенный на границе зоны диффузионного

взаимодействия (ЗДВ) покрытия с подложкой, состоит в основном из γ’-фазы, γ-твердого раствора на основе никеля с высоким содержанием хрома и включений β-фазы в небольшом количестве.

Микроструктура покрытий ВСДП-4+ВСДП16 (рис. 1.35, *б*) заметно отличается: внешний слой 1 является двухфазным и состоит из β- и γ’-фаз, обладающих высокой жаростойкостью. На границе с внутренним слоем покрытия наблюдается цепочка включений алюминидов никеля, содержащих более 18% Al при 2,9% Cr, а также 7,6% Hf. Внутренний слой 2 покрытия состоит из легированной γ’-фазы с мелкодисперсными включениями с высоким (до 34%) содержанием гафния.

Микроструктура покрытий ВСДП-41+ВСДП16 также определяется особенностями его состава, в частности наличием рения. Основой внешнего слоя 1 является β-фаза с тонкими прожилками γ’-фазы и ТПУ-фазы системы Ni-Cr-Re. Внутренний слой 2 состоит в основном из γ’-фазы, локальных включений β-фазы и фазы с несколько большим содержанием рения по сравнению с ТПУ фазой слоя 1. Присутствие ТПУ-фаз в покрытии ВСДП-41+ВСДП16 не оказывает отрицательного влияния на его жаростойкость.

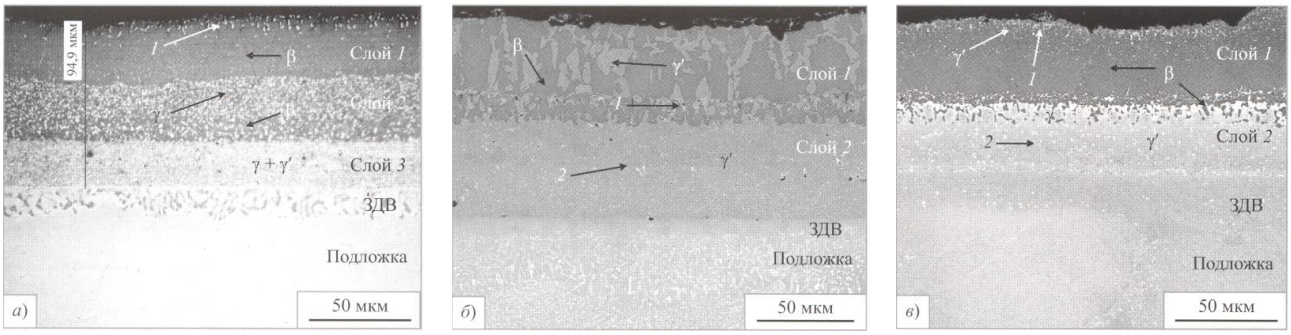


Рис.1.35. Микроструктуры покрытий на подложке из сплава ВКНА-25: *а* – СДП-2+ВСДП16, *б* - ВСДП-4+ВСДП16, *в* - ВСДП-41+ВСДП16 [99]

В работе [99] показано, что снижение доли хрома в сплавах ВСДП-4 и ВСДП-41 приводит к отсутствию в покрытиях слоев с высоким содержанием хрома (19-25%) и фаз на его основе, что способствует значительному повышению жаростойкости покрытий, т.к. оксид хрома нарушает сплошность оксидной пленки на основе алюминия, образующейся на поверхности β-фазы

при высоких температурах. Легирование покрытия небольшим количеством тантала и рения позволяет снизить интенсивность диффузинного взаимодействия с защищаемым сплавом.

В таблице 1.10 приведены значения скоростей окисления для двухслойных покрытий различных составов [99], значительно более низкие по сравнению с защищаемым сплавом без покрытия.

Таблица 1.10

Скорость окисления комбинированных покрытий при 1200°С [99]

Покрытие	**$V_{ок}$, г/м^2*ч**
ВСДП-41 + ВСДП-16	0,076
ВСДП-4 + ВСДП-16	0,071
ВСДП-3 + ВСДП-16	0,122
СДП-2 + ВСДП-16	0,150
Сплав ВКНА-25 (без покрытия)	0,240

Приведенные покрытия, полученные ионно-плазменным методом, обеспечивают защиту сплавов типа ВКНА в области температур 1200-1250°С от окисления, не снижая при этом гарантированных паспортных характеристик длительной прочности сплавов.

Еще одной областью применения алюминидных покрытий является защита узлов дизельных двигателей. Так алюминиевые поршни в связи с повышением форсировки дизелей и связанного с этим увеличением динамических и термических нагрузок требуют обеспечения защитными покрытиями основных элементов поршня - днищ, тронков и канавок [100].

Нанесение алюминийсодержащих покрытий, как правило, осуществляется электродуговым методом из двух разнородных проволок или порошкообразных смесей (например, Al-Ni, Al-Ti, Al-Mo, Al-NiCr и т.д.). При напылении экзотермические реакции образования интерметаллидов протекают не до конца вследствие незначительности площади поверхности соприкосновения алюминия с другим металлом. В покрытии формируются структуры, состоящие из фаз: основных компонентов и твердых растворов на их основе и из значительного количества окислов (рис.1.36), вследствие чего

проводится термическая обработка с целью формирования в составе покрытия интерметаллидных фаз.

Рис. 1.36. Структура покрытия Al-NiCr, напыленного электродуговым методом [100]

Выбор материалов для напыления теплозащитных покрытий днища поршня и других деталей камеры сгорания связан с обеспечением следующих требований к покрытиям.

1. Получение максимально возможного теплового сопротивления покрытия при удовлетворительной его работоспособности.

2. Повышение термопрочности покрытий за счет рационального выбора материала подслоя. Напыление на алюминиевые поршни подслоя из молибдена, обеспечивает высокую прочность сцепления, однако приводит к формированию на границе раздела подслой — основа значительных перепадов коэффициента термического расширения и соответственно больших остаточных напряжений. Авторы работы [100] показали эффективность использования в качестве подслоя алюминида никеля, имеющего, так же, как и молибден, высокую прочность сцепления с алюминиевыми поршневыми сплавами, но более высокий коэффициент термического расширения.

Жаростойкие покрытия на основе алюминидов применяются также и для защиты воздушных фурм доменных печей. Фурмы являются одним из важнейших элементов конструкции доменной печи, определяющих эффективность ее работы.

Основными причинами выхода воздушных фурм из строя являются прогар рыльной части (рис. 1.37), трещины по сварке и износ наружного. Первая причина определяется преимущественно нарушением технологии плавки, вторая — качеством сварного соединения, последняя — стойкостью материала фурмы, а именно стойкостью поверхностного слоя [101-102].

Рис. 1.37. Разрушение медной поверхности фурмы при прогаре [101]

Основным направлением повышения стойкости медных воздушных фурм по износу является создание защитного слоя на их поверхности путем нанесения покрытий [103-105].

Дутьевая фурма доменной печи, как правило, состоит из внутреннего и наружного медных конических стаканов и рыльной медной части с рифленой поверхностью.

На внутренний стакан и рифленую рыльную часть могут наносить жаростойкий защитный слой из железохромалюминиевого сплава толщиной 1,0-1,5 толщины стенки корпуса. Соединяющий стык между внутренним стаканом и рыльной частью заполняют обмазкой из двуокиси циркония [103]. Недостатком фурмы такой конструкции является слабое сцепление облицовочного слоя, нанесенного на рифленую поверхность фурмы методом заливки, и, как следствие, - отслаивание облицовки от поверхности фурмы. Железохромоалюминиевый сплав не является теплоизолятором, так как имеет высокий коэффициент теплопроводности, что снижает тепловую защиту фурмы. Кроме того, требуется прецизионная технология при заливке жаростойкого сплава в песчаные формы. При попадании шлака с чугуном в

канал фурмы, очистка канала при остановке печи будет затруднительной, так как чугун и шлак свариваются с железохромоалюминиевым сплавом.

В работе [106] описана фурма, которая имеет композиционное защитное покрытие, получаемое плазменным напылением и состоящее из подслоя никеля толщиной 0,2 мм, промежуточного оксидно-металлического слоя толщиной 0,4 мм и наружного слоя из диоксида циркония толщиной 0,8 мм. Недостатком такой конструкции фурмы является то, что внутренний стакан фурмы вообще не теплоизолируется по тепловым потокам от горячего дутья к воде, охлаждающей фурму.

Поскольку основным показателем, влияющим на тепловые потери через поверхность воздушных фурм, является тепловое сопротивление слоя на поверхности фурмы, в работах [107-109] использованы следующие пути снижения тепловых потерь:

1. Нанесение алюминиевого покрытия на поверхность фурмы со стороны дутьевого канала.
2. Нанесение на рабочую поверхность фурмы оксидов Al для снижения коэффициента теплопроводности и повышения жаростойкости покрытия.

В работе [110] для повышения стойкости воздушных фурм по прогару и дальнейшего снижения тепловых потерь через их поверхность наряду с алюминиевым покрытием были использованы никельсодержащие покрытия, нанесенные электродуговым методом (рис. 1.38). Стойкость фурм по прогару с никельсодержащими покрытиями превысила стойкость аналогичных по конструкции серийных фурм с алюминиевым покрытием, работающих на печи в одно время с опытными фурмами, на 30% (таблица 1.11), причем использование сплава Х20Н80 вместо никеля НП2 позволило увеличить эту разницу.

Таблица 1.11

Эксплуатация опытных воздушных фурм с двухслойными покрытиями [110]

№	Фурменный прибор (фурма)	Покрытие	Время		Срок службы, сутки	Причина снятия
			установки	снятия		
1	7 (127)	АД1/НП2	23.07.07	31.01.08	192	Прогар рыла
2	20 (128)	АД1/НП2	17.07.07	28.04.08	286	Прогар рыла снизу
3	29 (126)	АД1/НП2	15.07.07	14.03.08	243	Износ наружного стакана
4	35 (129)	АД1/Х20Н80	19.06.07	19.05.08	335	Износ наружного стакана

Рис. 1.38. Изменение тепловых потерь через воздушные фурмы в процессе эксплуатации: ♦ - опытная фурма с АД1/Х20Н80 покрытием, х - серийная фурма с АД1 покрытием [110]

Выводы к главе I и постановка задач исследования

1. Прекрасное сопротивление алюминидов на основе никеля против окисления явилось причиной их широкого применения в качестве защитных покрытий. На поверхности таких соединений, хотя они и являются хрупкими, легко образуется пленка 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 и эрозионная стойкость в широком диапазоне температур, низкая тепло- и электропроводность.

2. Основными методами получения покрытий из алюминидов никеля являются самораспространяющийся высокотемпературный синтез, технологии напыления и механического легирования. К главным недостаткам этих способов следует отнести высокую энергоемкость, сложность технологического оборудования, ограниченные возможности при формообразовании и переделах готового изделия.

3. Главным лимитирующим фактором срока службы жаростойкого покрытия служит взаимная диффузия компонентов покрытия и подложки в процессе работы изделия. Легирование покрытий на основе алюминидов никеля элементами Cr, Ti, Mo и др. позволяет предотвратить взаимную диффузию путем формирования диффузионных барьеров на границе «покрытие-подложка», а также улучшить жаростойкость, трещиностойкость и прочие свойства покрытия.

4. Перспективным направлением решения проблемы прогара фурм доменных печей в процессе их эксплуатации является использование защитных покрытий на основе Al и Ni, как бинарных, так и многокомпонентных.

Целью данной работы явилось повышение жаростойкости покрытий из алюминидов никеля на основе исследования закономерностей формирования диффузионного барьера на границе покрытие-подложка при высокотемпературной термообработке сваренных взрывом СКМ системы Ni-Cr-Al.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Выявить влияние термического и силового воздействия на параметры процесса диффузионного взаимодействия между сваренными взрывом алюминием и хромоникелевым сплавом Х20Н80 и получить эмпирические зависимости, позволяющие контролировать кинетику роста диффузионной зоны.

2. Исследовать закономерности формирования и трансформации структуры и свойств слоистых покрытий системы Ni-Cr-Al.

3. Разработать способ получения слоистых жаростойких покрытий из алюминидов никеля с «естественным» диффузионным барьером, обеспечивающим высокую прочность сцепления с подложкой и ее защиту от высокотемпературного окисления.

4. На базе результатов проведенных исследований разработать практические рекомендации по применению слоистых жаростойких покрытий системы Ni-Cr-Al с управляемой структурой и фазовым составом.

ГЛАВА II. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Исследуемые материалы

2.1.1 Алюминий

Алюминий – металл серебристо–белого цвета. Он не имеет полиморфных превращений и кристаллизуется в гранецентрированной кубической решетке с периодом при 20°С равным 0,4041 м. В таблице 2.1приведены характеристики структуры и свойств алюминия [111].

Таблица 2.1

Структура и свойства алюминия

Атомный номер	Атомный вес	Температура плавления, ^{0}C	Структура		Периоды, Å			Число узлов в ячей-ке
			Структур-ный тип	Пространст-венная группа	a	b	c	
13	26,98	660,2	Fm3m	A1	4,0494	-	-	4

Алюминий обладает малой плотностью, высокой теплопроводностью, низким электросопротивлением и очень высокой скрытой теплотой плавления, высокой пластичностью и коррозионной стойкостью. Примеси ухудшают эти свойства [111].

Постоянные примеси алюминия – Fe, Si, Cu, Zn, Ti. В зависимости от содержания примесей первичный алюминий подразделяют на три класса: особой чистоты А999 (<0,001% примесей), высокой чистоты А995, А99, А97, А95(0,005 – 0,05% примесей) и технической чистоты А85, А8 и др. (0,15 – 1% примесей).

Высокая электропроводность (65 % от меди) позволяет применять алюминий для электротехнических целей (проводниковый металл). Провод из алюминия равной электропроводности легче, чем из меди.

Технический алюминий, выпускаемый в виде деформируемого полуфабриката (листы, профили, прутки и др.), маркируется АД0 и АД1. В таблицах 2.2 –2.5 приведены химический состав, физические и механические свойства алюминия технической чистоты АД1[111].

Таблица 2.2

Химический состав алюминия АД1

Основной металл, %	Химический состав примесей, не более %								
Al	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Mg	Si+Fe	Прочие	Всего
98,5	0,05	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	1,5

Таблица 2.3

Временное сопротивление листов из алюминия АД1 при 20˚С и высоких температурах (после выдержки в течение 10000 ч)

Температура,˚С							
$\sigma_в$,МПа	20	100	150	200	250	300	350
	150	135	110	40	27	23	15

Таблица 2.4

Физические свойства алюминия АД1

Плотность	Модуль нормальной упругости	Модуль сдвига	Скорость звука	Удельное электро-сопротивление	Удельная теплоемкость	Коэффициент линейного расширения
ρ, кг/м^3	E, ГПа	G, ГПа	C_0, м/с	R, Ом×м	C, кДж/(кг×^{o}C)	α, 1/^{o}C
2740	71	27	4972	$2{,}7\times10^{-8}$	0,920	$24{,}3\times10^{-6}$

Таблица 2.5

Механические свойства алюминия АД1

Предел прочности	Предел текучести	Относительное удлинение	Относительное сужение	Твердость по Бринеллю
$\sigma_в$, МПа	$\sigma_т$, МПа	δ, %	ψ, %	НВ, МПа
75 – 80	28 – 30	35	80	170 – 250

2.1.2 Сплав Х20Н80

Нихром Х20Н80 – прецизионный сплав на основе двух коррозионноустойчивых металлов - никеля и хрома.

В процентном соотношении сплав содержит 19-21 % хрома, 73-78% никеля, легирующих элементов: 0,7% марганца, 0,9-1,5% кремния, а также незначительной доли титана, алюминия, железа. Никель задает основные свойства сплава - при высоких рабочих температурах (до 1250°С) имеет высокое электрическое сопротивление (1-1,1 Ом×мм²/м) и высокую температуру плавления (1100 – 1200°С), а также обладает износостойкостью, а предел прочности при растяжении - 0,65-0,70 ГПа [111].

Повышению жаропрочности сплава, увеличению его твердости способствует хром. Легирование железом, кремнием, кобальтом, марганцем и ниобием значительно повышает срок службы нихромовых сплавов в углеродистых средах, при температуре до 900 °С. Выпускается нихром Х20Н80 в соответствии с ГОСТ 12766-90. В таблицах 2.6 –2.8 приведены химический состав, физические и механические свойства сплава Х20Н80 [111].

Зарубежные аналоги: Ni80Cr20, N8, NiCr80 20, Nikrothal 8, Cronix 80, Resistohm 80, Nichrome V, евронихром, HAI-NiCr 80.

Таблица 2.6

Химический состав в % сплава Х20Н80

Химический состав %								
Si	FC	Ti	Mn	S	Cr	Ni	Fe	Al
0,9	0,04	0,30	0,7	0,02	20	ост.	1,5	0,2

Таблица 2.7

Физические свойства сплава Х20Н80

Плотность	Модуль нормальной упругости	Модуль сдвига	Скорость звука	Удельное электро-сопротивление	Удельная теплоемкость	Коэффициент линейного расширения
ρ, кг/м^3	E, ГПа	G, ГПа	C_0, м/с	R, Ом×м	C, кДж/(кг×^{o}C)	α, 1/^{o}C
8400	217	78,5	5250	$1,2\times10^{-8}$	0,44	$13,7\times10^{-6}$

Таблица 2.8

Механические свойства сплава Х20Н80 при t=20°C

Предел прочности	Относительное удлинение	Твердость по Бринеллю
$\sigma_в$, МПа	δ, %	НВ, МПа
834	20	1400

2.2 Методика проведения исследований

2.2.1 Сварка взрывом двухслойных СКМ

Алюминиевые и нихромовые заготовки перед сваркой подвергали рекристаллизационному отжигу для получения равновесной структуры. Отжиг

в течение 1 часа проводили при температурах: 350°С для алюминияАД1, 900°С для Х20Н80. Контроль химического состава свариваемых металлов проводили с помощью портативного рентгено-флуоресцентного спектрометра Niton XL3t.

Перед сваркой заготовки по необходимости подвергали правке; допустимая стрела прогиба не превышала 1,0 – 1,5 мм на погонный метр; винтовой изгиб полностью исключался. 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 шкурки. Непосредственно перед сваркой свариваемые поверхности обезжиривали ацетоном и обезвоживали спиртом.

В данной работе для определения технологических параметров сварки взрывом использовали программу «Welding» [112], которая позволяет:

1) рассчитать технологические и динамические параметры процесса СВ многослойных композиций;

2) определить скорости соударения на межслойных границах по заданным технологическим параметрам.

Результаты расчета представлены в таблице 2.9.

Обеспечение необходимой формы и размеров заряда ВВ осуществляли путём изготовления из электрокартона контейнера, размеры которого в плане соответствовали размерам метаемой пластины. Высоту стенок контейнера выполняли в соответствии с рассчитанной высотой заряда. В контейнер вровень с верхним обрезом стенок засыпали приготовленную смесь ВВ. Инициирование взрыва осуществляли с помощью электродетонатора, располагаемого в вершине конуса контейнера.

Таблица 2.9

Режимы СВ

№	Материал	Толщина слоя, мм	Тип ВВ	Высота заряда, мм	Высота зазора, мм	Скорость детонации, D, м/с	Скорость соударения, V_c, м/с
1	АД1+ Х20Н80	2 2	Аммонит 6ЖВ	10	1	2300	420
2	АД1+ Х20Н80	2 2	Аммонит 6ЖВ	10	4	2300	500
3	АД1+ Х20Н80	0,6 3,5	Аммонит 6ЖВ	10	0,3	2300	550

Сваренные взрывом на рассчитанном режиме СКМ системы нихром-алюминий обладали прочностью на уровне алюминия.

2.2.2 Проведение термической обработки

Для изучения диффузионных процессов, происходящих при нагреве в нихром-алюминиевых СКМ, механическим путем изготавливали образцы размерами 10×10×4 мм.

Для термообработки образцов в воздушной атмосфере использовалась программируемая муфельная печь SNOL 8,2/1100 мощностью 1,8 кВт с микропроцессорным управлением. Проверка термопары печи на требуемые температуры проводилась с помощью контрольной хромель-алюмелевой (ХА) термопары, подключенной к электронному потенциометру типа М82.

При исследовании твердофазной диффузии при температурах 580-630°С образцы помещались в печь без обмазки. В случае изучения диффузии в условиях жидкой фазы во избежание растекания и окисления алюминиевого слоя при нагреве до температур 660–750°С образцы предварительно помещались в трехслойную обмазку из смеси жидкого стекла с тальком с промежуточной сушкой каждого слоя обмазки в печи при 100-150°С в течение 1-2 ч.

Рекристаллизационный отжиг листов металлов перед СВ производился на воздухе.

2.2.3 Приготовление шлифов

Приготовление шлифов предусматривало:

-обработку на шлифовальной бумаге с постепенным уменьшением её зернистости с № Р180 до № Р2500;

-обработку на алмазных пастах АП28Н, АП14Н, АП5Н;

- окончательную полировку на сукне при водном охлаждении для удаления тонких рисок и загрязнений.

2.2.4 Металлографические исследования

Металлографические исследования композиционных никель-алюминиевых образцов проводили на модульном моторизованном микроскопе Olympus BX-61 с фиксацией микроструктур компонентов КМ с помощью цифровой камеры микроскопа DP12 при увеличениях ×(50–500). Обработку цифровых фотографий и измерение различных параметров структуры исследуемых КМ осуществляли на ЭВМ с использованием программного комплекса AnalySIS® фирмы Soft Imaging System Gmbh.

Измерение толщин слоев исследуемых композитов осуществляли на ЭВМ по цифровым фотографиям с увеличением ×50–500, с точностью ± 0,005 мм.

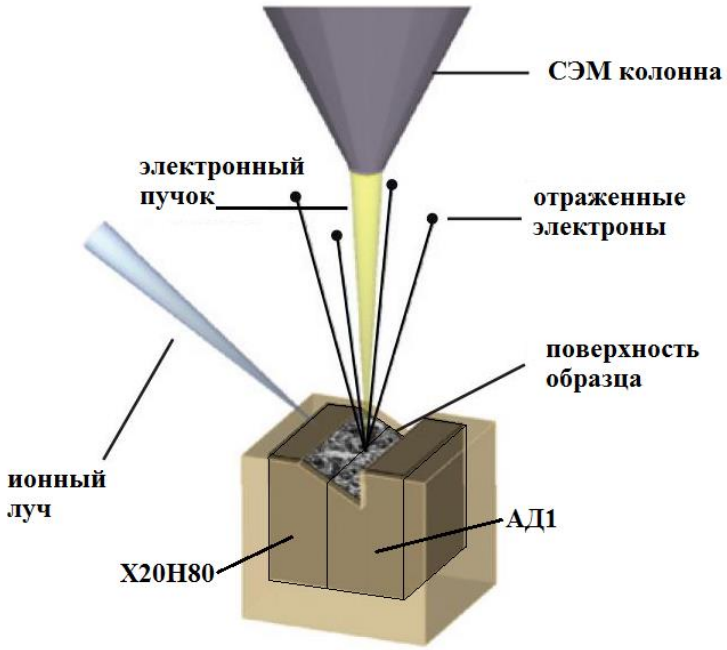
В биметалле АД1+Х20Н80, полученном СВ, измеряли относительную протяженность (К) и площадь оплавленных участков (S), приходящихся на каждые 5 мм границы раздела, обработкой цифровых изображений пакетом программ AnalySIS®.

При изучении кинетики диффузионных процессов в никель-алюминиевых СКМ с помощью программного обеспечения AnalySIS® на снимках с увеличением ×200-500 измеряли толщину интерметаллидных прослоек на границе АД1-Х20Н80. Толщину контролировали в 20-ти сечениях, перпендикулярных границе раздела слоев композита.

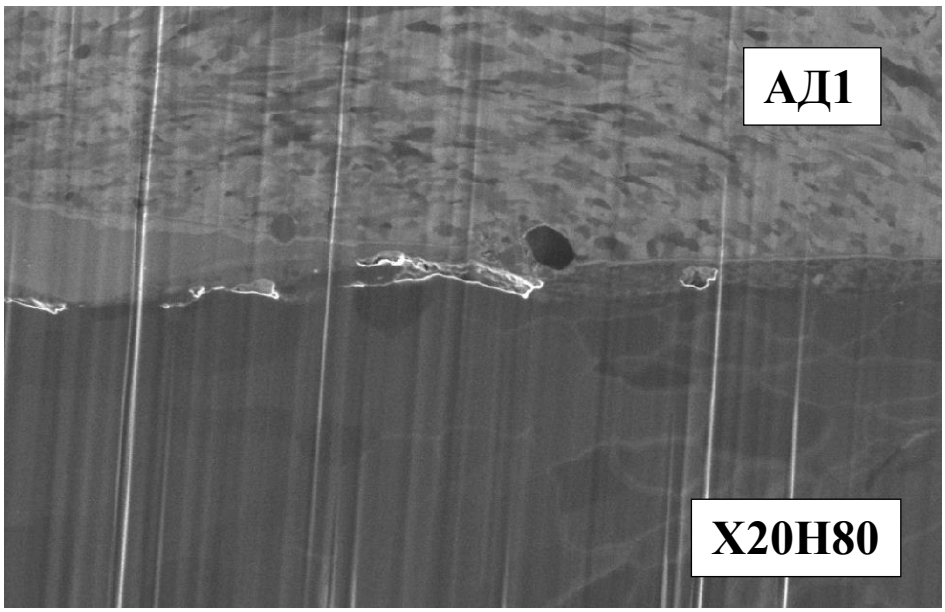
Точность измерений обеспечивалась высокими возможностями применяемого современного оборудования и программного обеспечения: при

увеличении фотоснимков ×500 разрешающая способность составляла 0,07 мкм/пикс.

Бóльшая часть металлографических исследований выполнена с применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Versa 3D», FEI Company. Для получения контрастных изображений исследования проводили в отражённых электронах, режим Z-контраста (использовали CBS-детектор). Так, например, определение направления роста диффузионой зоны осуществлялось на сваренных взрывом образцах Х20Н80+АД1 на специально подготовленных площадках на границе соединения слоев, полученных с помощью ионной полировки (рис. 2.1). Данный процесс позволяет получить высокую точность поверхности для исследования микроструктуры. Ввиду расположения ионного и электронного лучей полученная ионной полировкой плоскость располагается под углом к исходной поверхности шлифа.



а



б

Рис. 2.1 Схема ионной полировки (*а*) и микроструктура зоны соединения Х20Н80+АД1 (*б*)

2.2.5 Энергодисперсионный анализ химического состава

Системы рентгеновского энергодисперсионного микроанализа СЭМ микроскопа класса Versa 3D предназначены для химического анализа состава твердых образцов, тонких слоев или частиц.

Используя рентгеновскую систему энергодисперсионного (EDS) микроанализа, можно определять одновременно все элементы от бериллия (4) до америция (95) и получать информацию об элементном составе с пространственным разрешением в 1 микрон. При работе электронного микроскопа пучок электронов выходит из источника (электронной пушки) и ускоряется высоким напряжением. При попадании на объект часть электронов рассеивается в зависимости от порядкового номера элемента и его окружения в кристаллической структуре, часть возбуждает атомы вещества объекта, вызывая при этом эмиссию характеристического излучения. Анализируя энергетический спектр эмитированного рентгеновского излучения, возникающего при взаимодействии электронного пучка и атомов объекта, с

помощью детектора электронного микроскопа, помимо топографии образца дополнительно изучают и его состав.

2.2.6 Измерение микротвердости

Известно [113-117], что микротвердость H_μ является контролируемым структурно-чувствительным параметром, отражающим степень аккумуляции микрообъемами структурно-однородного металла энергии деформации, оценить величину которой (а значит и плотность дислокаций в поверхностном слое деформируемого металла) можно по следующей зависимости:

$$H_v - H_{vo} = \frac{b \cdot G}{2 \cdot \pi(1-\upsilon) \cdot c\sqrt{N \cdot \left(1-\frac{\upsilon}{2}\right)}}, \qquad (2.1)$$

где H_v - измеряемая микротвердость; H_{vo} – поправка на возникшую при измерении деформацию; b – вектор Бюргерса; G - модуль сдвига; υ-коэффициент Пуассона; C = 0,3 = const; N - средняя плотность дислокации.

Метод определения микротвердости отличается высоким уровнем точности и локальности, возможностью автоматизации процесса измерений, применимостью для широкого круга материалов [118]. Это делает его особо привлекательным при изучении закономерностей изменения структуры и свойств тонких поверхностных слоев деформируемых металлов и сплавов.

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 алмазным наконечником в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием под нагрузками P=0,2Н для алюминия АД1 и 0,5Н – для сплава Х20Н80. Шаг измерений устанавливали в пределах от 0,05 до 0,2 мм в зависимости от твердости материала, величины прилагаемой нагрузки и расстояния от границы соединения L (с увеличением L шаг

возрастал). Настройку прибора на касание исследуемого образца осуществляли при нагрузке P = 0,01 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 (m = 3÷5) измерения микротвердости с последующим усреднением полученных значений. Число микротвердости определяли после измерения параметров отпечатков по формуле:

$$H = \frac{F}{S} = \frac{0{,}102 \times 2F\sin(d/2)}{d^2} = 0{,}189\frac{F}{d^2}, \qquad (2.2)$$

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

Измерения микротвердости позволили в дальнейшем оценивать характер изменения микромеханических свойств и степени механической неоднородности в деформированном композите.

2.2.7 Исследование процессов диффузии

По существующим представлениям [119-122] диффузионные процессы, протекающие в сварных соединениях, образующих интерметаллиды, подчиняются параболическому закону и описываются уравнением:

$$h^2 = K(\tau - \tau_л), \qquad (2.3)$$

где h – толщина диффузионной прослойки, мкм; τ – время термообработки, с; $\tau_л$ – время инкубационного периода, с; K – скорость роста диффузионной прослойки, мкм^2/с.

Время латентного периода $\tau_л$ 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 [119-122]. Общий

латентный период определяется экспериментально и имеет экспоненциальную зависимость от температуры согласно уравнению:

$$\tau_л = \tau_0 \times \exp\left(\frac{E_з}{RT}\right), \quad (2.4)$$

где τ_0 – предэкспоненциальный множитель, с; $E_з$ – 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 [121,122]:

$$K = K_0 \times \exp\left(-\frac{E_р}{RT}\right), \quad (2.5)$$

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

Энергии активации зарождения и роста интерметаллидной прослойки могут быть определены по формулам [123]:

$$E_з = \frac{R\,[\ln(\tau_{л1}) - \ln(\tau_{л2})]}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (2.6)$$

$$E_р = \frac{R\,[\ln(K_2) - \ln(K_1)]}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (2.7)$$

где T_1 и T_2 температура ТО, К; $\tau_{л1}$ и $\tau_{л2}$ – латентный период образования интерметаллидов при температурах T_1 и T_2 соответственно, с; K_1и K_2– скорость роста интерметаллидной прослойки при температурах T_1 и T_2 соответственно, мкм^2/с.

В работе изучена кинетика образования и роста диффузионной прослойки на границе раздела СКМ системы нихром - алюминий.

Необходимо было получить экспериментальные значения времени появления интерметаллидной прослойки и кинетики её роста при различных

температурах. Выбранные температуры отжига нихром-алюминиевого СКМ в интервале 580 - 630°С позволяют получить необходимые данные для расчета $E_з$ и $E_р$ за относительно небольшие промежутки времени (время отжига изменялось от 0,5 до 10 часов).

Размер диффузионной зоны (её толщину h и относительную протяженность φ, равную отношению суммарной длины включений к базовой длине в 10 мм) определяли с помощью комплекса на базе микроскопа Olympus BX-61 на грани шлифа, нормальной к поверхности раздела. В каждом случае проводили не менее 20 измерений, что позволило получить величину ошибки ± 0,4мкм.

Микротвердость интерметаллидных прослоек определяли на микротвердомере ПМТ-3М под нагрузкой 0,5-1 Н согласно методике, изложенной в п. 2.2.6. Нагрузку подбирали в зависимости от толщины прослойки: при малой толщине выбирали меньшую нагрузку, чтобы диагонали отпечатка не касались соседних областей, при большей – в зависимости от требуемого шага измерения.

Экспериментальные данные о толщинах интерметаллидных прослоек с учетом времени и температуры термообработки были использованы для получения аналитической зависимости на основе уравнения (2.3), описывающей закон роста диффузионной зоны при нагревах сваренных взрывом нихром-алюминиевых соединений.

2.2.8 Рентгеноструктурный анализ

При прохождении рентгеновских лучей через кристаллическое вещество происходит их дифракция. Анализ дифракционной картины позволяет получить важные сведения о структуре вещества, установить фазовый состав, определить напряжения, текстуру и т.д. В зависимости от поставленной задачи применяется различное рентгеновское оборудование и способы рентгеновской съемки. Наиболее часто применяют дифрактометры с фокусировкой по Брэггу – Брентано (плоский образец). В работе использовали универсальный

дифрактометр «ДРОН – 3», а также дифрактометры BrukerD2 Phaser и BrukerD8 Discover.

Источником рентгеновского излучения в дифрактометре служат электронные трубки. На анод этих трубок нанесен слой определенного металла (Cu, Fe и др.). Используется характеристическое излучение К–серии. При анализе многофазных систем применяют фильтры для исключения излучения K_β (табл. 2.10). В работе использовали рентгеновскую трубку с медным анодом (материал фильтра – Ni).

Таблица 2.10

Длина волн характеристического излучения К-серии (нм) и материал для фильтрации K_β – лучей медного анода [124]

Линии			К-край поглощения и материал фильтра
α_1	α_2	β	
1,540513	1,544390	1,39217	1,488 Ni

Отраженное излучение регистрировали с помощью сцинтилляционного счетчика БДС-8 [125].

На универсальном дифрактометре “ДРОН–3” исследования проводили с использованием излучения медного анода с никелевым фильтром, рентгеновские съемки выполняли в интервале углов 2Θ от 20 до 110 град при скорости движения счетчика 2 град/мин и скорости движения диаграммной ленты 720 мм/час с шагом отметки углов 1 град. Исследование проводили в характеристическом излучении K_α Cuλ= 1,54178 Å.

Идентификация фазового состава материалов является наиболее распространенной задачей рентгеноструктурного анализа. Каждое кристаллическое вещество характеризуется определенным расположением атомов и дает специфическую дифракционную картину, с определенным количеством, расположением и интенсивностью линий рентгенограммы. Таким образом, с помощью полученной рентгенограммы можно судить о природе и состоянии исследуемого материала. Для идентификации вещества удобно

пользоваться значениями межплоскостных расстояний, рассчитанных по уравнению Вульфа–Брэгга:

$$2d_{HKL} \times \sin\Theta = n\lambda, \quad (2.8)$$

где d_{HKL} – межплоскостное расстояние для плоскости с индексами HKL; Θ – угол отражения, град; n– порядок отражения, целое число; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм;

Уравнение (2.8) показывает, что рентгеновские лучи с длиной волны λ могут зеркально отражаться от атомных плоскостей с межплоскостным расстоянием d_{HKL} только в том случае, если их угол отражения (или падения на атомные плоскости рассматриваемого семейства) удовлетворяет этому уравнению. Поэтому для решения вопроса о том, какая фаза присутствует в пробе, нет необходимости в определении ее кристаллической структуры, а достаточно, рассчитав дифрактограмму, снятую по методу поликристалла (порошка), сравнить полученный ряд межплоскостных расстояний с табличными значениями. Совпадение (в пределах ошибок эксперимента) опытных и табличных значений d/n и относительной интенсивности линий позволяет однозначно идентифицировать присутствующую в образце фазу.

При расчете дифрактограмм вычисляли межплоскостные расстояния d_{HKL}, соответствующие всем линиям, и оценивали относительную интенсивность линий I, которые сопоставляли с аналогичными данными для фаз, существование которых в образце представлялось наиболее возможным. Если в анализируемом образце присутствовали несколько фаз, то дифрактограмма являлась результатом наложения дифракционных картин от всех этих фаз, причем интенсивность линий каждой фазы зависела от ее объемной доли.

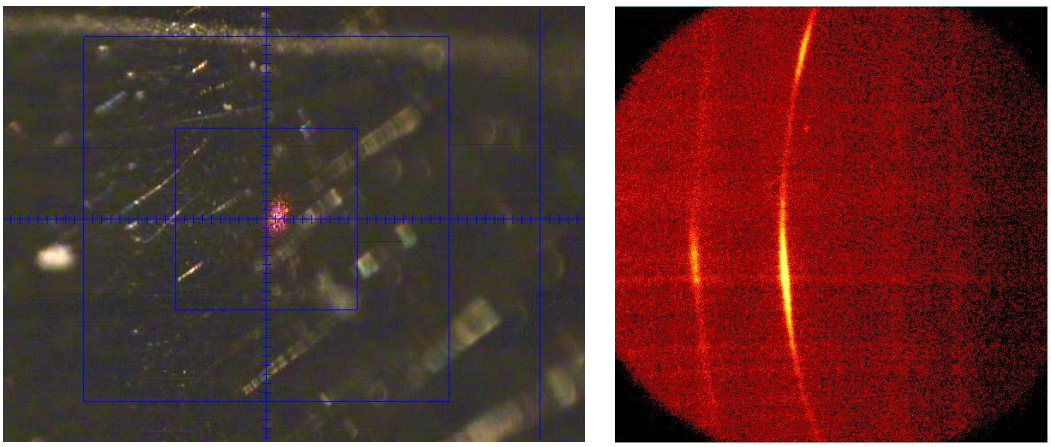
Межплоскостные расстояния для различных неорганических фаз имеются в ряде справочников. В данной работе для идентификации фаз использовали программу «Crystallographica Search-Match» (Oxford Cryosystems Ltd) с базой данных Powder Diffraction File-2 (The International Center for Diffraction Data).

Дифрактометр Bruker D8 «Discover» - дифрактометр высокого разрешения, предназначенный для решения широкого круга задач

рентгеновской дифракции при изучении, как поликристаллов, так и монокристаллов; как микроскопических, так и полноразмерных промышленных образцов. Он обладает модульной архитектурой и способен функционировать в широком диапазоне различных конфигураций с быстрым переключением между ними, что делает его весьма универсальным инструментом для материаловедения. Благодаря совершенной оптической системе Bruker D8 Discover (рис. 2.2) позволяет получать подробную и точную информацию о структуре аморфных, моно- и поликристаллических тонких пленок толщиной всего несколько нанометров, изучать структуру поверхности и прослеживать структурные изменения вглубь образца, проводить неразрушающий контроль качества (совершенства) массивных промышленных монокристаллов для электроники и оптики, а также обнаруживать дефекты в наноразмерных кристаллах катализаторов.

Идентификация фаз на полученных дифрактограммах проводилась с использованием программного пакета EVA (Bruker) с использованием базы данных ICDD PDF-2.

Дифрактометр D2 Phaser обладает линейным источником излучения, а также оснащен набором рентгенооптических элементов (щели Соллера, никелевый фильтр, ограничивающие цели и т.д.), что существенно повышает разрешающую способность дифрактометра по сравнению с аппаратурой для микрорентгенофазового анализа и делает возможным проводить количественный рентгенофазовый анализ и расшифровку структур методом Ритвельда. Съёмки на дифрактометре D2 Phaser проводились как с вращением, так и на неподвижных образцах с попыткой наведения рентгеновского пучка на нужный участок образца.



а *б*

Рис. 2.2.Лазерное наведение на участок сплава (*а*) и двумерный фрейм с указанной области (*б*)

2.2.9 Методика проведения испытания на изгиб

Влияние напряженно-деформированного состояния на кинетику диффузии в нихром-алюминиевых СКМ исследовали на специально подготовленных образцах при деформации изгиба δ от 0 до 40%. Для этого из сваренной взрывом трехслойной заготовки основа (медь М1)+Х20Н80+АД1 механическим путем вырезали образцы размерами 40×10×12 мм. Боковую сторону образцов, перпендикулярную слоям, полировали, а затем с помощью приспособления, имеющего форму индентора для прибора ПМТ-3, в котором алмазный наконечник заменен стальным резцом (рис. 2.3), перпендикулярно границе раздела слоев наносили реперные линии на расстоянии 0,5 мм друг от друга на базовой длине 10 мм.

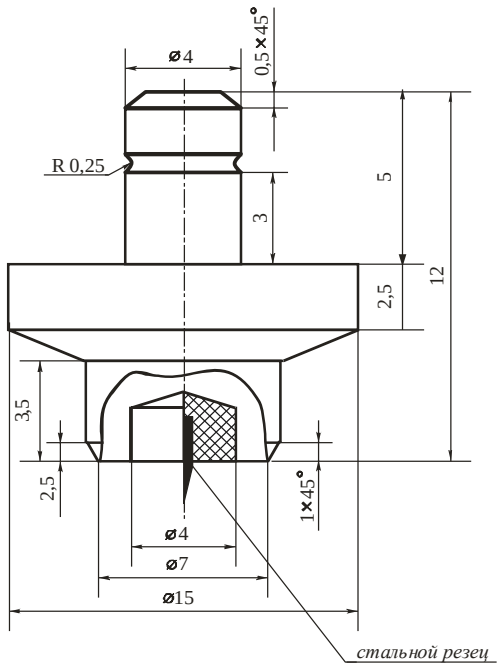


Рис.2.3. Приспособление для нанесения реперных линий

Чередующиеся слои композита в сочетании с реперными линиями образовывали координатную сетку, позволяющую по ее линейным и угловым искажениям определять величину остаточных деформаций каждого участка на базовой длине образца согласно зависимости:

$$\delta = \frac{x_i - x_0}{x_0} \times 100\%, \qquad (2.9)$$

где x_0 – базовое расстояние между реперными линиями; x_i – расстояние между реперными линиями, измеренное на соответствующих границах после деформации образцов.

Размеры исходных и деформированных ячеек замеряли на инструментальном микроскопе ММИ-2 с точностью до 0,005 мм.

Изгиб осуществляли на гидравлическом прессе в специально подготовленной оснастке. Схема нанесения реперных линий и расчета величины остаточной деформации представлены на рис. 2.4.

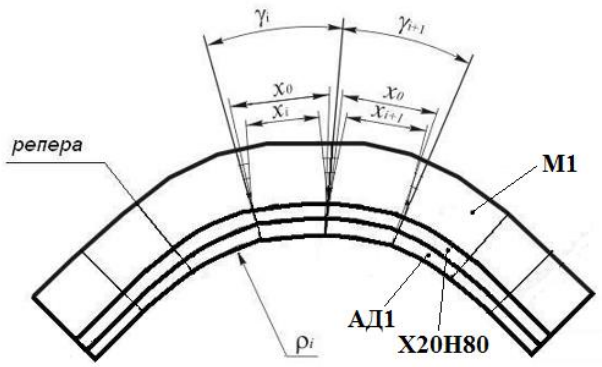
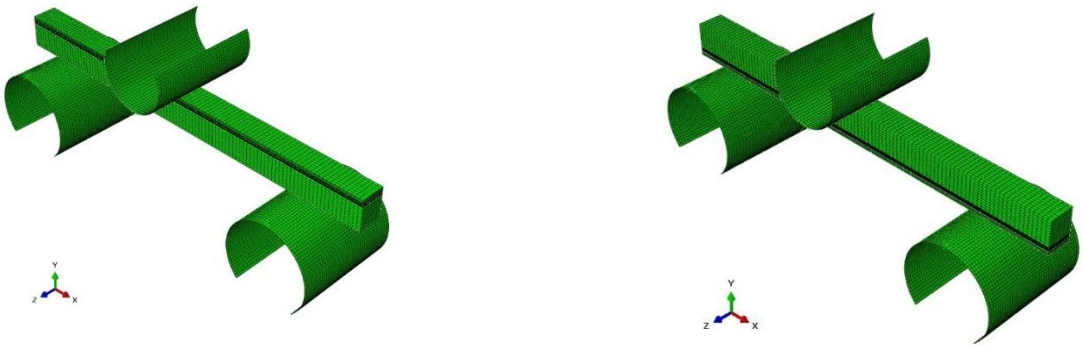


Рис. 2.4. Схема нанесения реперных линий и расчета величины остаточной деформации

С помощью программного комплекса SIMULIA/Abaqus проверялась возможность моделирования процессов изгиба по соответствию расчетных и экспериментальных распределений деформаций вдоль оси X деформированной сетки. Проводилось моделирование двух вариантов, при которых трехточечный изгиб образцов проводился как в сторону медной основы (рис.2.5, *а*), так и в сторону алюминия (рис.2.5, *б*).



а *б*

Рис. 2.5. Расчетные схемы для моделирования изгиба образцов

2.2.10 Методика прокатки СКМ

Из полученных сваркой взрывом биметаллических пластин АД1+Х20Н80 механическим путем вырезали образцы прямоугольной формы в направлении распространения фронта детонационной волны. Деформирование биметаллических образцов проводили при температуре 400°С.

Прокатку осуществляли на двухвалковом стане «Дуо» с одинаковыми скоростями вращения валков диаметром 130 мм без натяжения и правки.

Прокатка производилась до заранее рассчитанных степеней обжатия. После каждого прохода проводился контрольный замер высотного обжатия композита в целом. Степень обжатия за один проход составляла около 3 – 4%, скорость прокатки – 1 м/с.

Относительное обжатие композита $\varepsilon_{КМ}$ и его слоёв $\varepsilon_{слi}$ после прокатки рассчитывали по формулам [126, 127]:

$$\varepsilon_{КМ} = \frac{\delta^0_{КМ} - \delta^i_{КМ}}{\delta^0_{КМ}} \times 100\% \quad ; \quad \varepsilon_{слi} = \frac{\delta^0_{сл} - \delta^i_{сл}}{\delta^0_{сл}} \times 100\% \quad , \qquad (2.10)$$

где $\delta^0_{КМ}$, $\delta^0_{сл}$ – исходные толщины соответственно композита и слоёв в i контрольной точке; $\delta^i_{КМ}$, $\delta^i_{сл}$ – толщины соответственно композита и слоев после i – го прохода.

Из продеформированных образцов изготовлялись шлифы для определения послойных деформаций слоев и СКМ в целом.

С помощью программного комплекса SIMULIA/Abaqus осуществлялось 3D моделирование многопроходной прокатки сваренного взрывом композита сплав Х20Н80 – алюминий АД1 (рис. 2.6) с неизменными очагами деформации в каждой из 6 пар вращающихся с заданной угловой скоростью абсолютно жестких валков с фиксированным положением осей. Величину зазоров задавали в соответствии с величинами обжатия при натурном эксперименте (величины зазоров в парах валков приведены в таблице 2.11).

Таблица 2.11

Величины зазоров между валками при прокатке сваренного взрывом композита нихром Х20Н80 – алюминий АД1 с толщинами слоев 2+2 мм

Пара валков	1	2	3	4	5	6
Величина зазора, мм	3,14	2,52	2,02	1,59	1,26	1,00

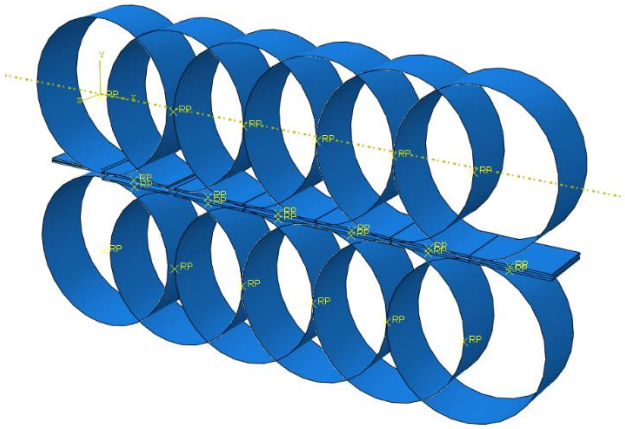


Рис. 2.6. Трехмерная схема моделирования прокатки многослойного пакета

Коэффициент трения между вращающимися с угловой скоростью 6,28 радиан валками и наружными поверхностями прокатываемой полосы композита в соответствии с [128] принимали f = 0,15. Перемещение полосы производилось за счет сил трения и под действием используемого в прокатных станах натяжения. Моделируемые биметаллические полосы по толщине и протяженности соответствовали использованным в реальных экспериментах. По толщине пластин укладывалось 6 слоев параллелепипедных ячеек конечноэлементной сетки, а размеры ячеек сетки в плане соответствовали 1/20 ширины и 1/60 длины пластин. Такой выбор размеров ячеек (7200 ячеек в каждом слое) должен был обеспечивать достаточную точность при приемлемом времени расчета.

Для исключения прогиба несимметричных пакетов с сильно различающимися сопротивлениями деформации между парами валков сверху и снизу размещали абсолютно жесткие пластины, зазор между которыми несколько превышал зазор между предшествующей парой валков.

В выбранной асимметричной системе и твердый (Х20Н80), и мягкий (АД1) слой являются внешними слоями пакета. Деформирование внешних слоев обеспечивается как сжатием между валками, так и силами трения о валки. Наличие прочной связи между слоями алюминия и сплава Х20Н80 должно приводить к появлению сдвиговых напряжений, стремящихся дополнительно вытянуть слой Х20Н80 и несколько уменьшить деформации прилегающих к

Х20Н80 слоев АД1. Выбор такого расположения слоев обусловлен необходимостью использования композита именно такой конструкции для последующего получения интерметаллидных покрытий. Как и при реальной прокатке, значительные различия в сопротивлениях деформации алюминия и сплава Х20Н80 приводили к выдавливанию алюминия за пределы границы деформируемой пластины сплава Х20Н80, как в направлении прокатки, так и в перпендикулярном направлении (рис. 2.7)

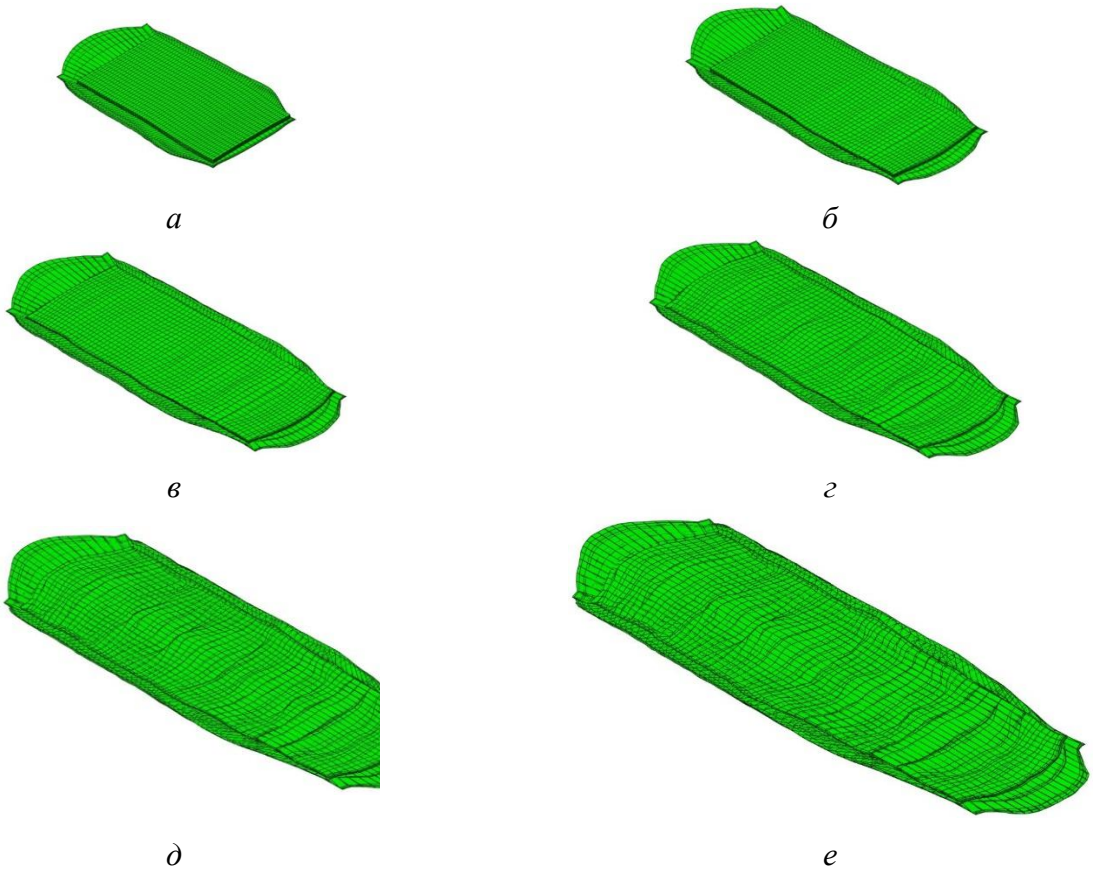


Рис. 2.7. Изменение внешнего вида прокатываемого пакета сплав Х20Н80 – алюминий АД1 (Х20Н80 сверху) после прохождения очередной пары валков: *а* – первая пара; *б* – вторая; *в*- третья; *г* – четвертая; *д* – пятая; *е* – шестая

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 2,2-4 мм (рис. 2.8). 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.

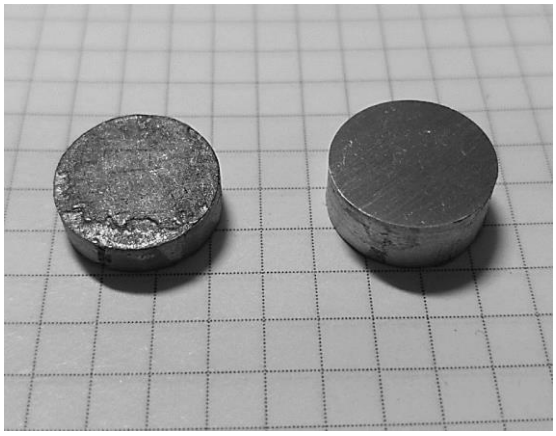


Рис. 2.8. Общий вид лабораторных образцов для измерения температуропроводности

При проведении измерений методом лазерной вспышки нижняя поверхность образца (рис. 2.9) нагревается коротким лазерным импульсом. В результате происходит изменение температуры на верхней поверхности образца, которое регистрируется с помощью инфракрасного детектора.

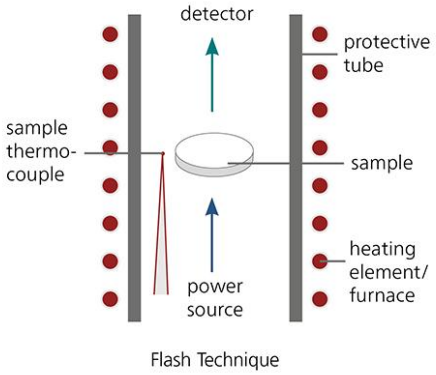


Рис. 2.9. Схема метода лазерной вспышки

Типичный вид регистрируемого сигнала представлен на рисунке 2.10 (красная кривая). Чем выше температуропроводность образца, тем больше увеличение сигнала.

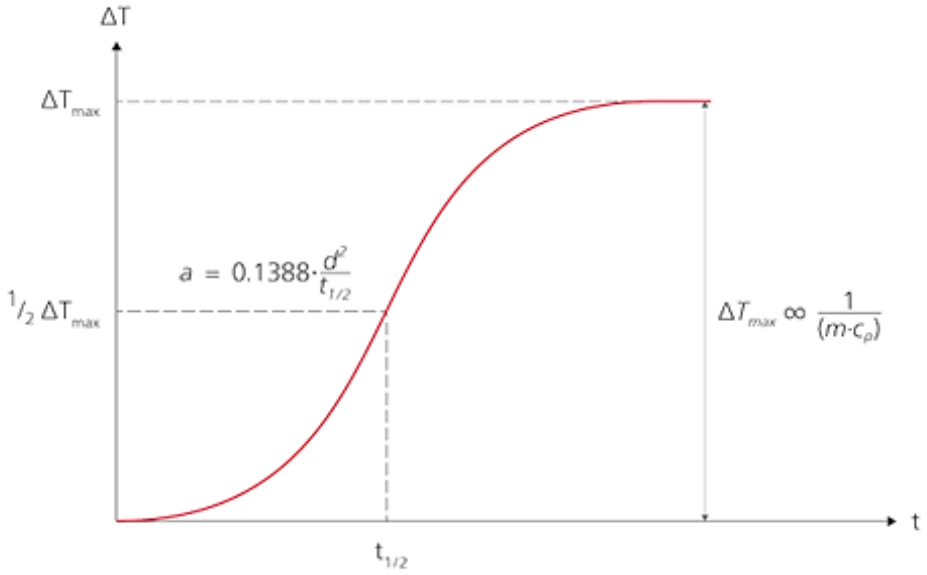


Рис. 2.10. Кривая зависимости температуропроводности от времени

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:

$$\lambda = a \times C_p \times \rho, \qquad (2.11)$$

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 ΔT(t) и сигнала эталона. Исследование теплопроводности методом лазерной вспышки занимает меньше времени, чем методами GHP (метод горячей охранной зоны), HFM (метод греющих плит) или TCT (метод горячей проволоки).

2.2.12 Исследование жаростойкости

Определение циклической жаростойкости в соответствии с ГОСТ 9.312-89 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия защитные. Методы определения жаростойкости» и ГОСТ 6130-71 «Металлы. Методы определения жаростойкости» проводилось по весовому методу по уменьшению массы на образцах Х20Н80 и Х20Н80+покрытие размерами 30×20×3мм.

Для взвешивания образцов были использованы весы «Shinko VIBRA HT-220CE» с точностью 0,0001 г.

2.2.13 Моделирование термических напряжений методом конечных элементов

В настоящей работе для оценки температурных напряжений, возникающих при термообработке, использовали пакет программ *COMSOL Multiphysics*, обладающий необходимой гибкостью в постановке связанных мультифизичных задач и в задании граничных условий для отдельных слоев композита. В частности, *COMSOL* имеет готовый модуль ThermalStress, позволяющий решать связанные задачи термоупругости. Имеется также встроенная библиотека материалов MaterialLibrary, применение которой, в большинстве случаев, не требует задания физических констант материалов и их зависимости от температуры.

На рис. 2.11 приведено дерево расчета термических напряжений в биметаллическом элементе Х20Н80+АД1 с нанесенной конечно-элементной сеткой.

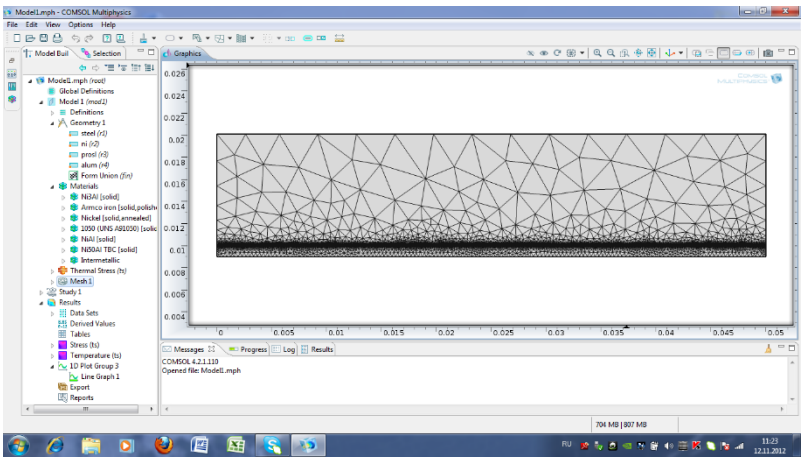


Рис. 2.11. Визуализация расчета термических напряжений в программе *COMSOL Multiphysics*

Выводы к главе II:

1. Определен круг исходных материалов, применяемых для получения исследуемых композиционных систем. Отработана технология подготовки

микрошлифов для металлографических исследований. Освоена методика световой и сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгеноструктурного анализа, измерения микротвердости. Выбраны типы и схемы нагружения композиционных соединений.

2. Обоснованы условия и режимы применяемых в работе технологических операций, используемых при получении исследуемых материалов (сварка взрывом, обработка давлением, термическая обработка). Выбрана математическая модель для описания кинетики диффузионных процессов на границе раздела СКМ.

3. Отработана методика исследования теплофизических свойств и жаростойкости нихром-алюминиевых композитов и покрытий на их основе. Освоены программные пакеты для моделирования деформаций и напряжений при нагружении и термообработке композитов.

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ НА МЕЖСЛОЙНОЙ ГРАНИЦЕ СКМ СПЛАВ Х20Н80 – АЛЮМИНИЙ АД1

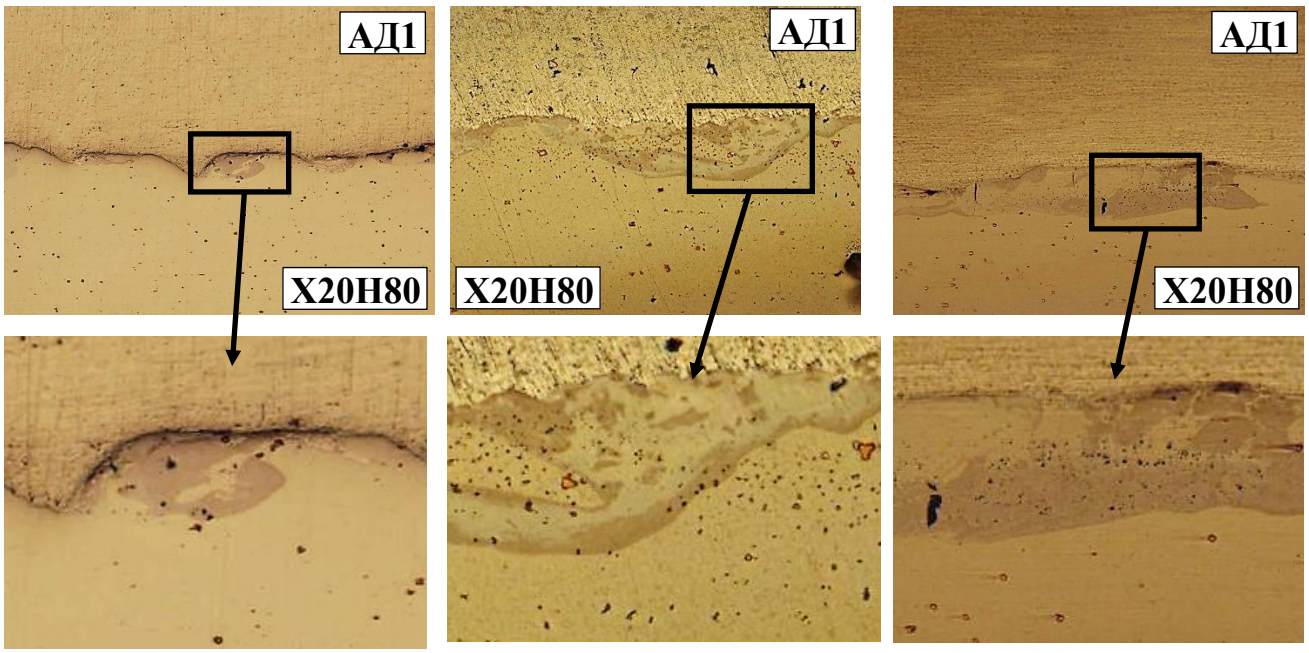
3.1 Закономерности формирования фазового и химического состава участков оплавленного металла при сварке взрывом алюминия АД1 со сплавом Х20Н80

Влияние параметров сварки взрывом на структуру и свойства сварного соединения изучали в интервале скоростей соударения V_c 400 - 550 м/с (при V_k=2300 м/с). Исследования проводили на биметалле алюминий АД1 + сплавХ20Н80 с толщинами слоёв 2+ 2 мм.

Анализ полученных экспериментальных данных позволил установить следующее. При значениях V_c менее 420 м/с визуально различимых участков оплавленного металла не наблюдается. Однако в большинстве случаев не обеспечивается и формирование прочного сварного соединения.

При значениях V_c от 420 до 500 м/с граница соединения имеет слабо развитый волновой профиль. В завихрениях волн наблюдается локальное оплавление металла различной формы преимущественно «темного цвета», структура которого травлением не выявляется (рис. 3.1). Микротвёрдость оплавленных участков составляет 6,5–8 ГПа. Площадь участков оплавленного металла при базе замера в 5 мм увеличивается от 0,012 до 0,059 мм^2, а его относительная протяженность от 15 до 70 %.

При значениях V_c от 500 до 550 м/с образуются оплавы гетерогенной структуры, состоящие из «темных» включений в светлой матрице (25-30 % по площади). Микротвёрдость оплавов в данном диапазоне составляет 7,5-9 ГПа. Площадь участков оплавленного металла изменяется от 0,059до 0,08 мм^2. Относительная протяжённость значительно не меняется и находится на уровне 65-75 % (рис.3.2).



а *б* *в*

Рис. 3.1. Микроструктуры соединения АД1 + Х20Н80 при V_c: *а* – 420 м/с; *б* – 500 м/с; *в* – 550 м/с

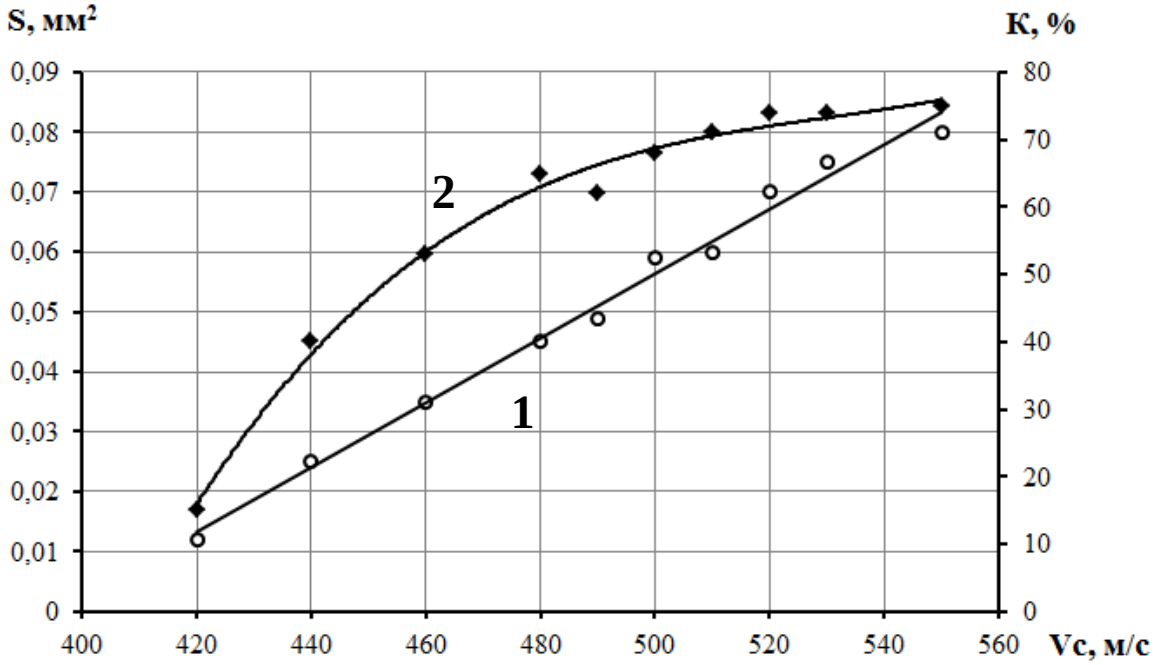


Рис. 3.2. Зависимость площади оплавленного металла (1) и его относительной протяжённости (2) от скорости соударения

Анализ результатов микрорентгеноспектрального анализа показал, что оплавы, образовавшиеся после СВ при V_c= 420 м/с, имеют практически постоянный химический состав (~Al62–Ni30–Cr8мас.%) (рис. 3.3), соответствующий смеси фаз $NiAl_3$(Cr)+Al(Cr).

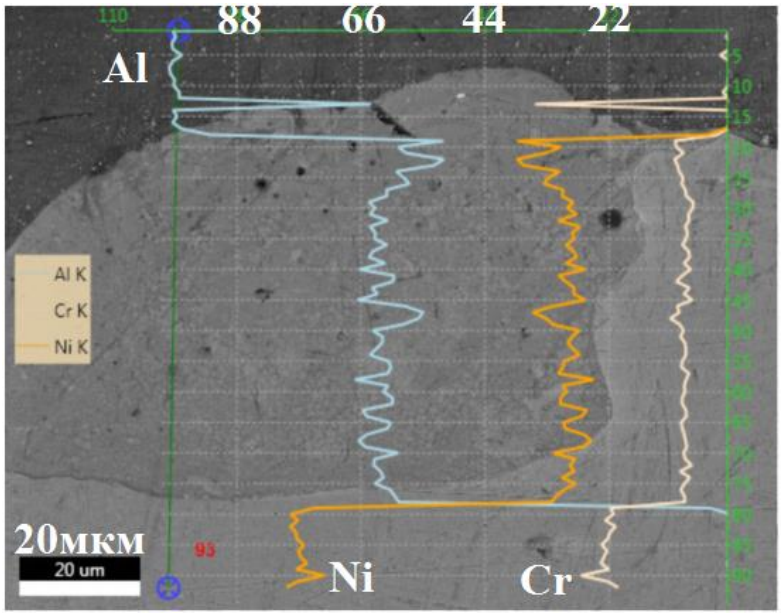


Рис.3.3. СЭМ изображение участка оплавленного металла (V_c= 420 м/с)

Интенсификация режима сварки (V_c= 500 м/с) приводит к появлению в структуре оплава включений (ранее обозначенных как «темные»), соответствующих по химическому составу сплаву Х20Н80 (точка 2 в таблице 3.1 и на рис. 3.4) наряду с ранее обнаруженными фазами $NiAl_3$(Cr) и Al(Cr).

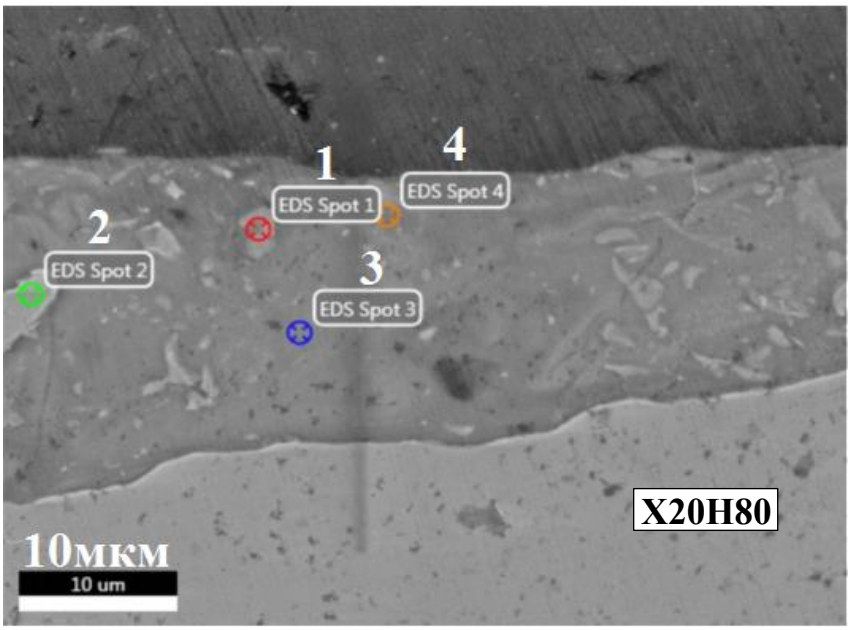


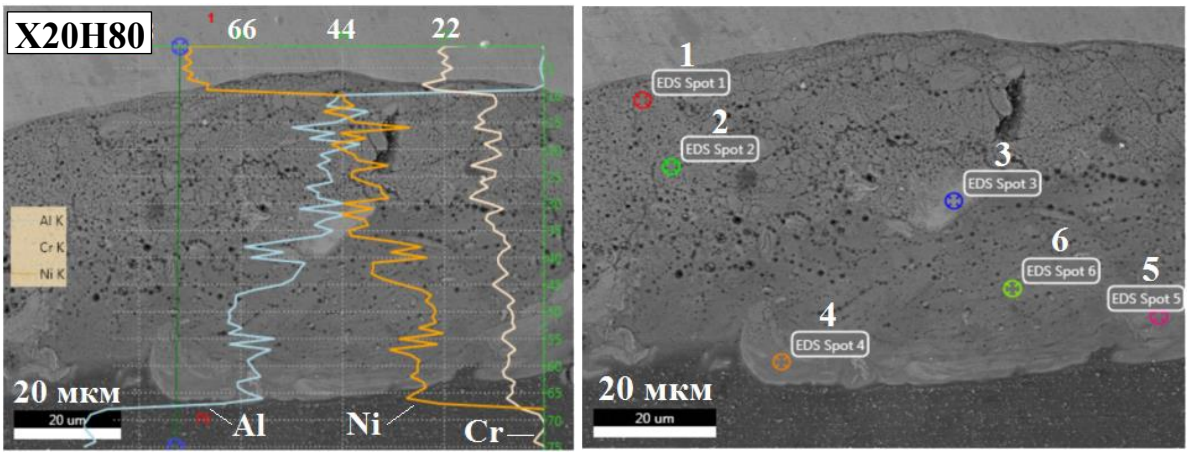
Рис. 3.4. СЭМ изображение участка оплавленного металла (V_c=500 м/с)

Таблица 3.1

Результаты микрорентгеноспектрального анализа химического состава в различных зонах участка локального оплавления

Зона анализа (рис. 3.4)	Содержание Ni			Содержание Al			Содержание Cr		
	мас. %	ат. %	Возм. ошибка, %	мас. %	ат. %	Возм. ошибка, %	мас. %	ат. %	Возм. ошибка, %
1	39,39	24,68	2,52	49,48	67,45	2,62	11,12	7,87	2,23
2	79,34	77,28	2,08	-	-	-	20,66	22,72	2,08
3	32,18	18,87	2,64	59,00	75,29	2,9	8,82	5,84	2,8
4	25,9	14,44	1,39	66,63	80,85	2,3	7,48	4,71	2,03

При V_c=550 м/с в структуре оплава твёрдостью 8–9,5 ГПа, наряду с включениями нихрома Х20Н80 (рис. 3.5, *б*, точка 3), выявляются две области с различным химическим составом. Химический состав оплава со стороны алюминия соответствует составу оплавов, полученному на предыдущих режимах сварки. Со стороны нихрома Х20Н80 (точки 1,2 рис. 3.5,*б*, табл. 3.2) оплав имеет состав ~Al44–Ni45–Cr11 мас. %, что согласно диаграмме состояния Ni-Cr-Al представляет собой смесь фаз $NiAl_3$+Ni_2Al_3+Cr(Al). Повышение содержания никеля в этой области, по-видимому, связано с большим, чем на предыдущих режимах, временем существования оплава.



а *б*

Рис. 3.5 СЭМ изображение (*а*) и микроструктура (*б*) участка оплавленного металла после СВ (V_c=550 м/с)

Таблица 3.2

Результаты микрорентгеноспектрального анализа химического состава в различных зонах участка локального оплавления

Зона анализа (рис. 3.5, *б*)	Содержание Ni			Содержание Al			Содержание Cr		
	мас. %	ат. %	Возм. ошибка, %	мас. %	ат. %	Возм. ошибка, %	мас. %	ат. %	Возм. ошибка, %
1	45,15	27,46	1,58	43,96	62,32	2,77	10,88	10,21	3,18
2	47,21	31,22	2,4	42,39	61,01	1,92	10,4	7,77	2,51
3	79,46	77,4	2,22	-	-	-	20,54	22,6	2,8
4	29,73	17,1	1,69	61,88	77,45	3,8	8,38	5,44	1,8
5	25,61	14,22	2,85	67,29	81,33	1,39	7,1	4,45	2,01
6	40,81	25,86	1,48	47,92	66,08	3,59	11,27	8,06	3,31

Взаимосвязь между скоростью соударения и временем существования локального оплава в жидком состоянии установлена после его расчетной оценки по методу сосредоточенных источников [129-131].

Анализ результатов расчета (табл. 3.3) показывает, что увеличение скорости соударения приводит к росту площади оплавов, уменьшению скорости охлаждения, росту времени их существования и, как следствие, формированию неоднородной структуры. Так увеличение V_c на 30 % приводит к почти четырехкратному увеличению времени существования оплава.

Таблица 3.3

Скорость охлаждения и длительность существования оплава различной площади в жидком состоянии

Скорость соударения	Площадь локального оплава	Средне-взвешенное содержание никеля	Температура ликвидус	Температура солидус	Скорость охлаждения			Время существования оплава
V_c , м/с	S, мм^2	m_{Ni}, мас. %	$T_{пл}$, К	T_c, К	$V_{Tпл}$	V_{Tc}	$V_{ср}$	$\tau_{рас}$, с
					10^7, К/с			
420	0,012	30	1106	746	3,8·	1,6	2,7	$1{,}33\cdot10^{-5}$
500	0,059	40	1147		1,4·	0,6	1,0	$4{,}01\cdot10^{-5}$
550	0,080	44	1177		1,2·	0,4	0,8	$5{,}38\cdot10^{-5}$

3.2 Кинетика диффузионных процессов на межслойной границе СКМ сплав Х20Н80 – алюминий АД1

3.2.1 Кинетика формирования диффузионной зоны при твердофазном взаимодействии

Для формирования на межслойной границе СКМ диффузионной зоны (ДЗ) термообработку (ТО) сваренных взрывом образцов биметалла Х20Н80+АД1 проводили при температуре 580 – 630 °С в течение 0,5 – 100 ч. Выбор верхнего предела температурного диапазона обуславливался граничной температурой твердофазного взаимодействия. Нижний предел – значительным замедлением диффузионных процессов при более низких температурах.

Металлографические исследования композиций АД1+Х20Н80 показали, что повышение температуры и времени нагревов при достижении диффундирующими элементами концентраций, соответствующих пределу растворимости при данной температуре, приводит к зарождению и росту сплошных прослоек интерметаллидных фаз (рис. 3.7). Количественные результаты опытов представлены на рис. 3.6, из которого следует, что температурно-временная зависимость периода до образования интерметаллидов следует экспоненциальному закону, характерному для взаимной концентрационной диффузии.

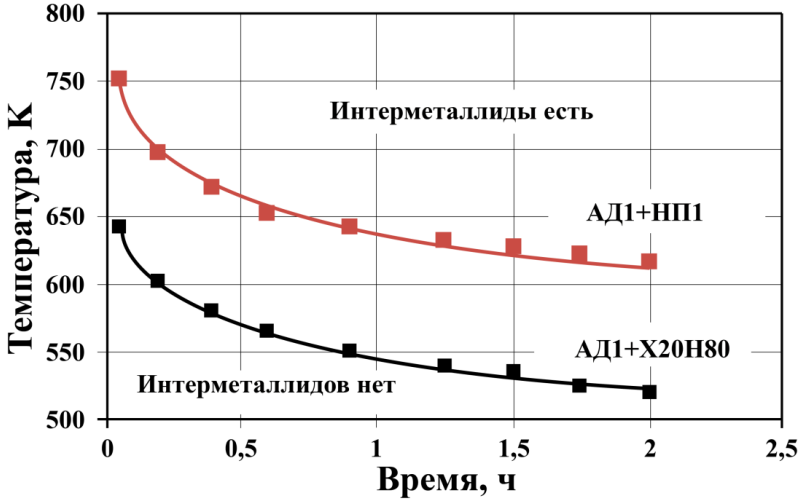
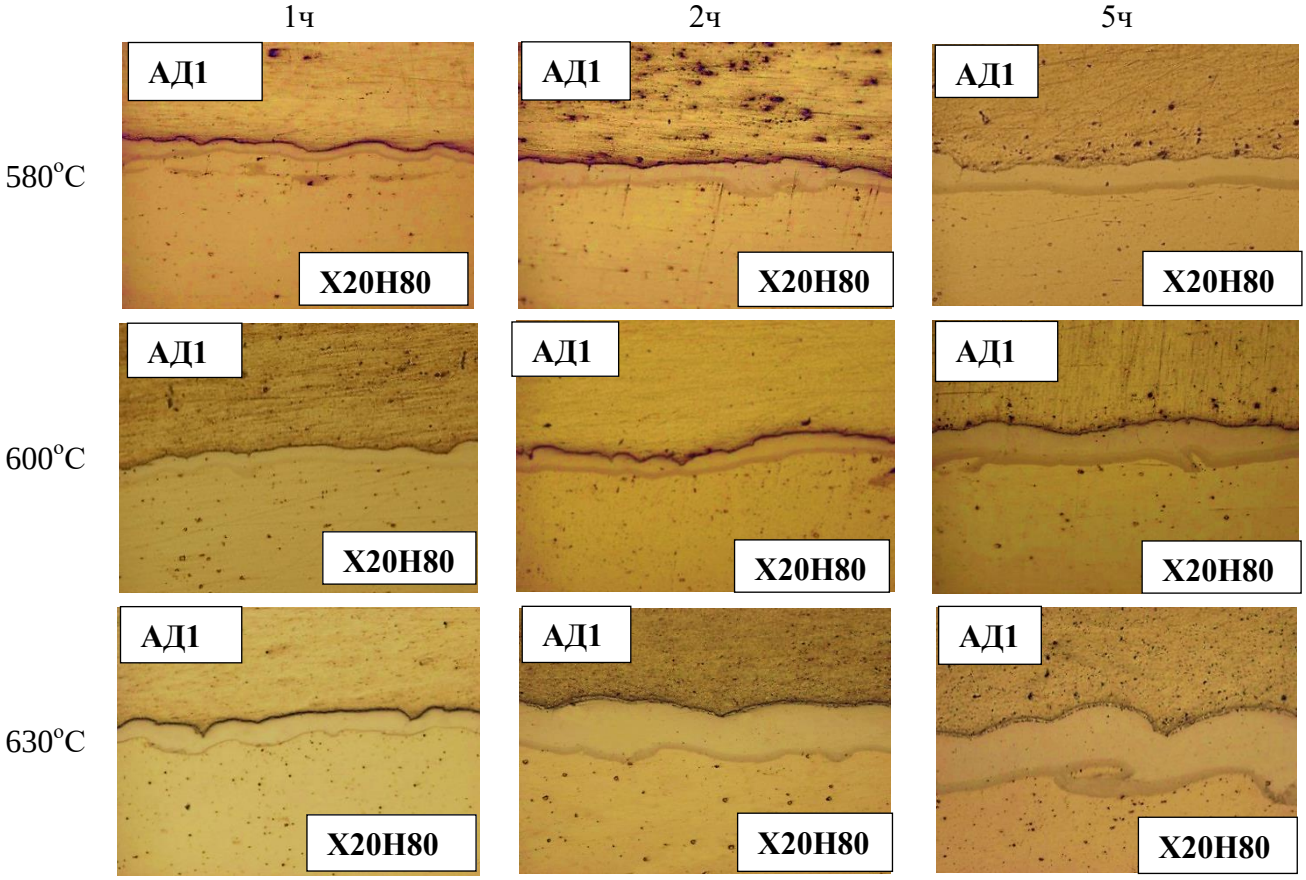


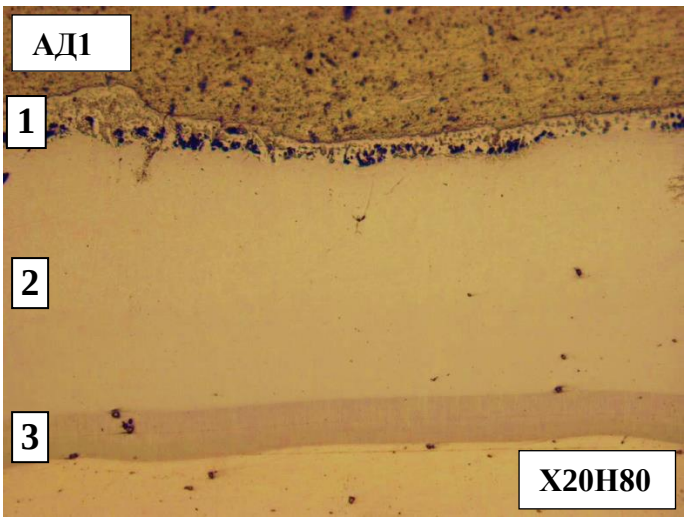
Рис. 3.6. Температурно-временные условия зарождения ДЗ в системе АД1+НП1[132] и АД1+Х20Н80

Установлено, что рост ДЗ на межслойной границе Х20Н80+АД1 начинается с образования локальных участков, которые с повышением температуры и времени выдержки увеличиваются в размерах и срастаются в сплошную ДЗ, растущую с увеличением температуры и времени выдержки по толщине и протяженности (рис. 3.7, *а*) и визуально состоящую из трех прослоек: 1 – со стороны алюминия; 2 – промежуточной «светлой», и 3 – «темной», со стороны Х20Н80 (рис. 3.7, *б*).

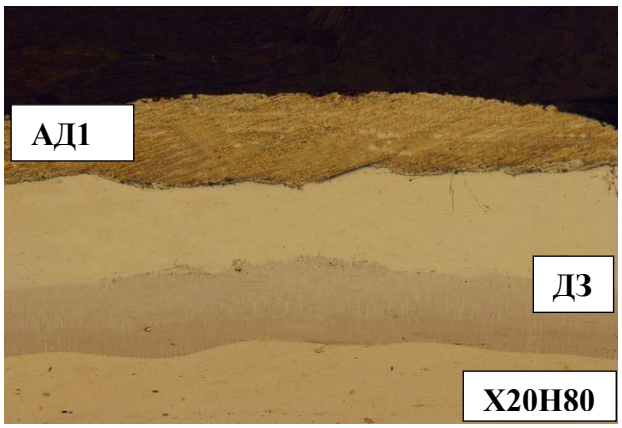
Металлографические исследования показали, что в процессе диффузионного взаимодействия при термообработке возможно полное поглощение алюминиевого слоя диффузионной зоной. На рис. 3.7, *в* приведена микроструктура КМ Х20Н80+АД1 (исходная толщина АД1 составляет 100 мкм) после ТО 630°С, 3ч. Толщина ДЗ в этом случае составляет 110мкм, а время полного поглощения алюминиевого слоя ДЗ - 10ч. При дальнейшем увеличении времени выдержки наблюдается рост темной прослойки (3) со стороны сплава Х20Н80 (рис. 3.7, *г*) за счет деградации прослоек 1 и 2 (см. рис 3.7, *б*).



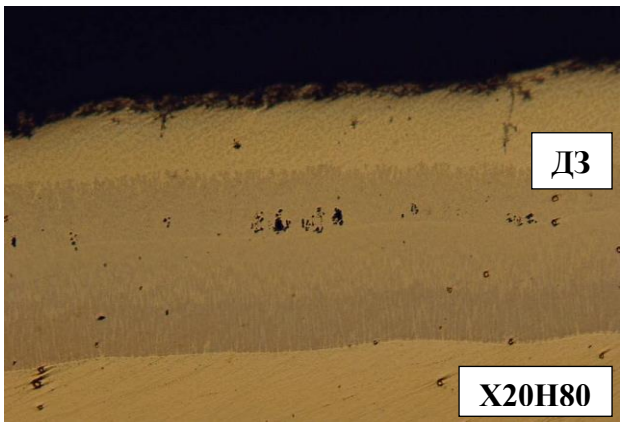
а



б



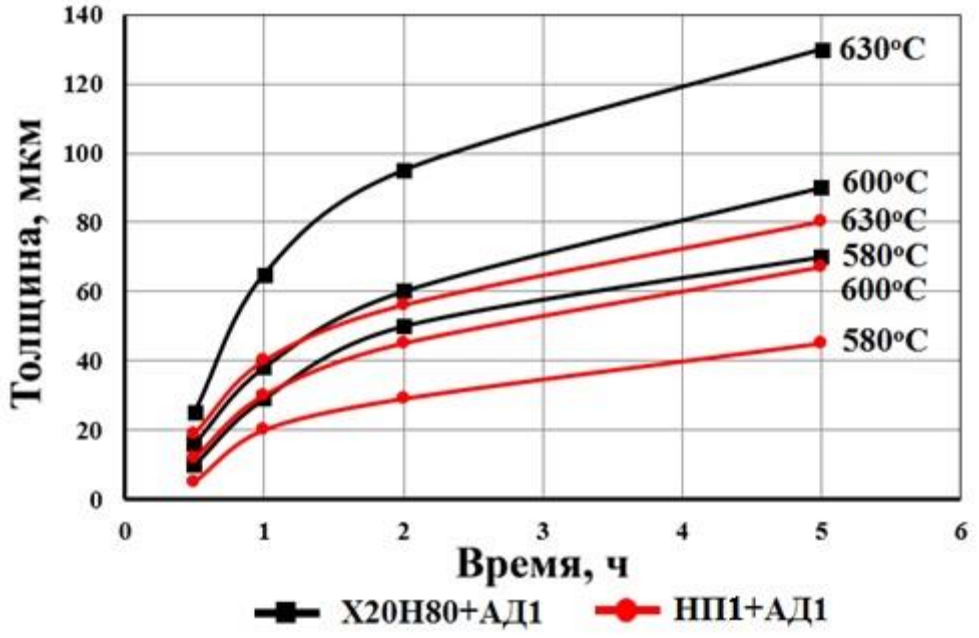
в



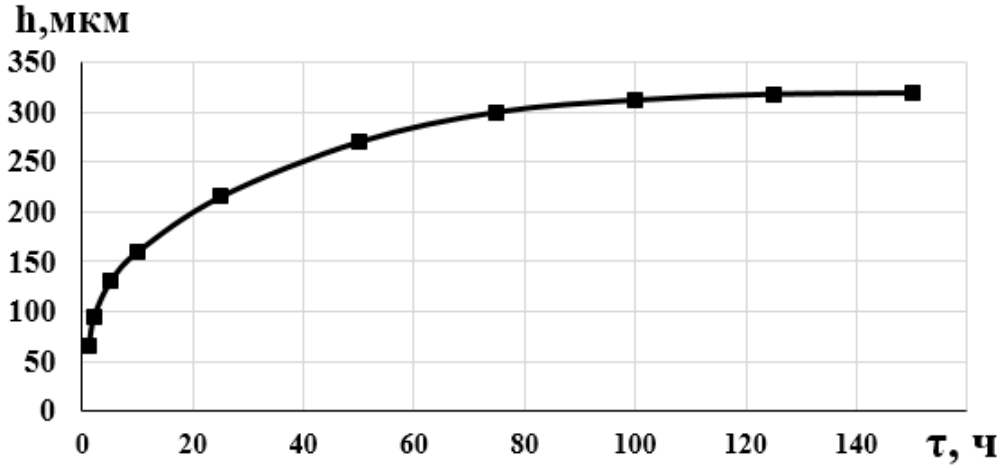
г

Рис. 3.7. Микроструктуры зоны соединения Х20Н80+АД1 после ТО: *а* – 580-630 °С (×200), 1-5 ч; *б* – 630 °С, 25 ч (×500); *в* – 630 °С, 3 ч; *г* – 630 °С,12 ч

Интенсивность роста ДЗ определяется в основном температурой нагрева, а зависимость ее толщины h от времени выдержки τ подчиняется параболическому закону (рис. 3.8). Из рис. 3.8, *б* видно, что после 50 ч выдержки рост ДЗ замедляется и после 100 ч становится незначительным.



а



б

Рис. 3.8. Кинетика роста ДЗ в сваренных взрывом композитах АД1+Х20Н80 и АД1+НП1 во временном диапазоне 1-5 ч (*а*) и в композите АД1+Х20Н80 во временном диапазоне 1-100ч (*б*) при 630°С

В ходе экспериментов был обнаружен факт разрушения композита после ТО по ДЗ при ее толщине более 300 мкм (рис. 3.9). Наиболее вероятной причиной этого являются внутренние термические напряжения, возникающие в композите при охлаждении. Поэтому кинетику диффузионных процессов, фазовый и химический состав ДЗ после ТО изучали на образцах, помещенных в оправку, препятствующую разрушению композита.

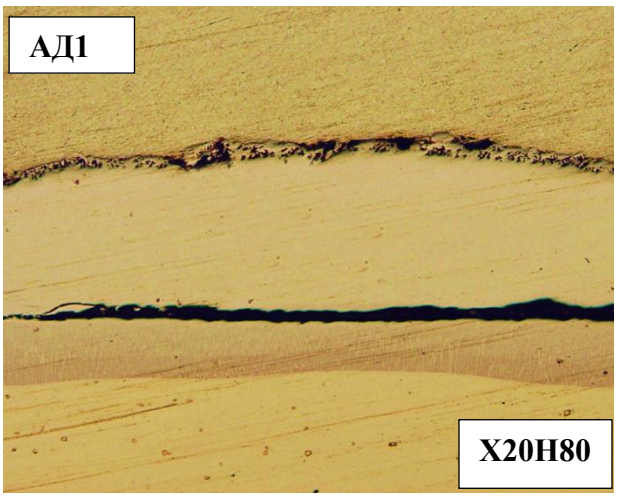
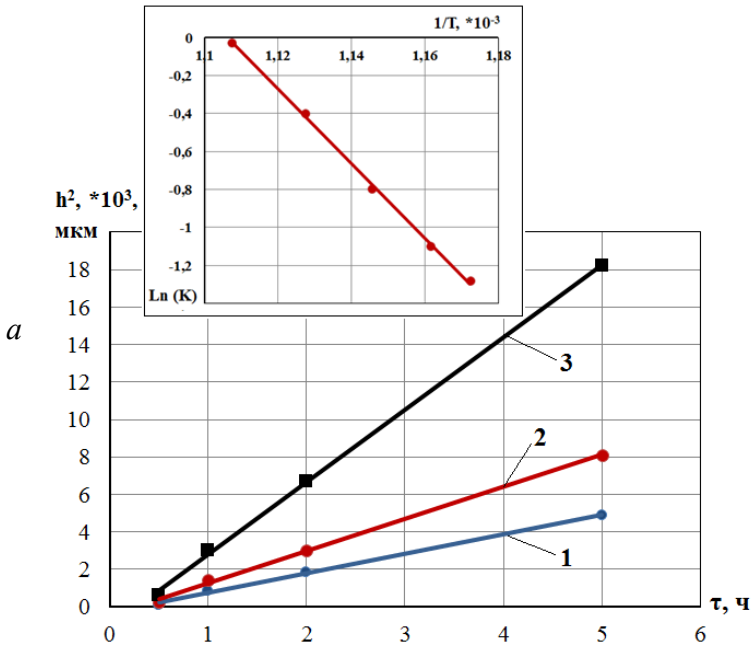


Рис. 3.9. Трещина на границе прослоек ДЗ после ТО 630°С 75ч (×300)

Сравнительные данные по кинетике роста ДЗ в композитах АД1+НП1 (по данным работы [133]) и АД1+Х20Н80 представлены на рис.3.10.

Металлографические исследования показали, что химический состав никелевого сплава оказывает значительное влияние на величину энергии активации роста ДЗ. Вычисленные по опытным данным значения $E_р$ для композита АД1+Х20Н80 составили 166 кДж/моль, а для АД1+НП1 -183 кДж/моль.



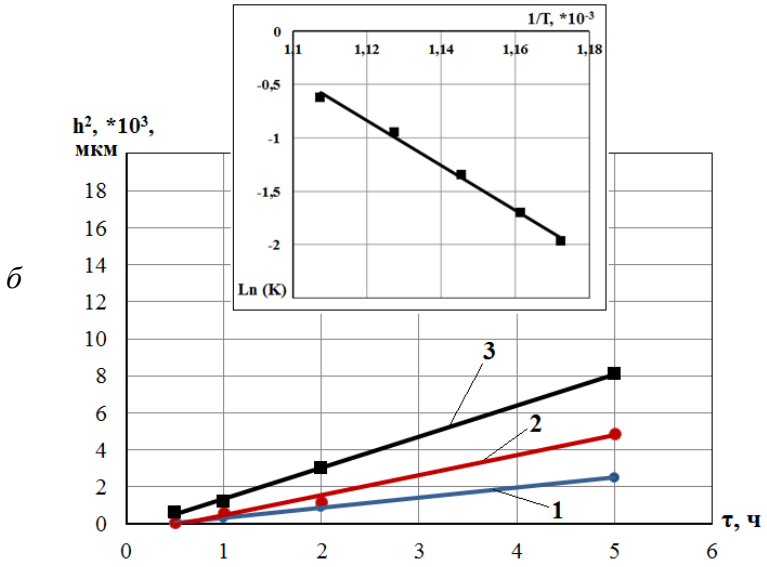


Рис. 3.10. Зависимость роста квадрата толщины ДЗ от времени выдержки в композите АД1+Х20Н80 (*а*) и АД1+НП1 (*б*): 1, 2, 3 – области экспериментальных точек для температур 580, 600 и 630°С, соответственно

По нашему мнению, снижение $E_р$, а, соответственно, и увеличение скорости роста ДЗ обусловлено повышенной энергией отдельных атомов, образующих твердый раствор в системе Ni-Cr по сравнению с практически чистым никелем.

Преобразование известного уравнения Аррениуса [134] путем подстановки в него вычисленных по экспериментальным данным значений энергии активации роста ДЗ позволило выразить скорость ее роста в сваренных взрывом соединениях сплава Х20Н80 с алюминием АД1 в следующем виде:

$$K = 4{,}1 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{166020}{RT}\right) \qquad (3.1)$$

Исследование влияния температурно-временных условий ТО на микротвердость ДЗ показало, что в СКМ АД1+Х20Н80 она практически не меняется и составляет ≈ 11,7 ГПа (прослойка 1 со стороны нихрома) и ≈ 6,5 ГПа (прослойка 2, см. рис. 3.7, *б*) (рис. 3.11). Микротвердость прослойки 3 со стороны алюминия ввиду малости ее толщины при указанных условиях ТО измерить не представляется возможным.

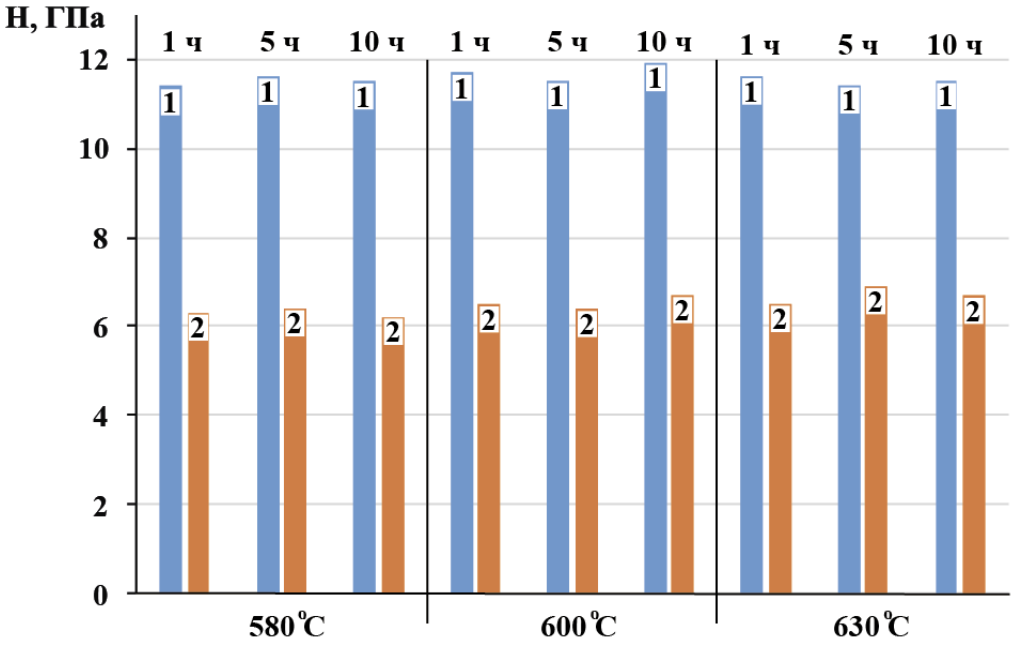
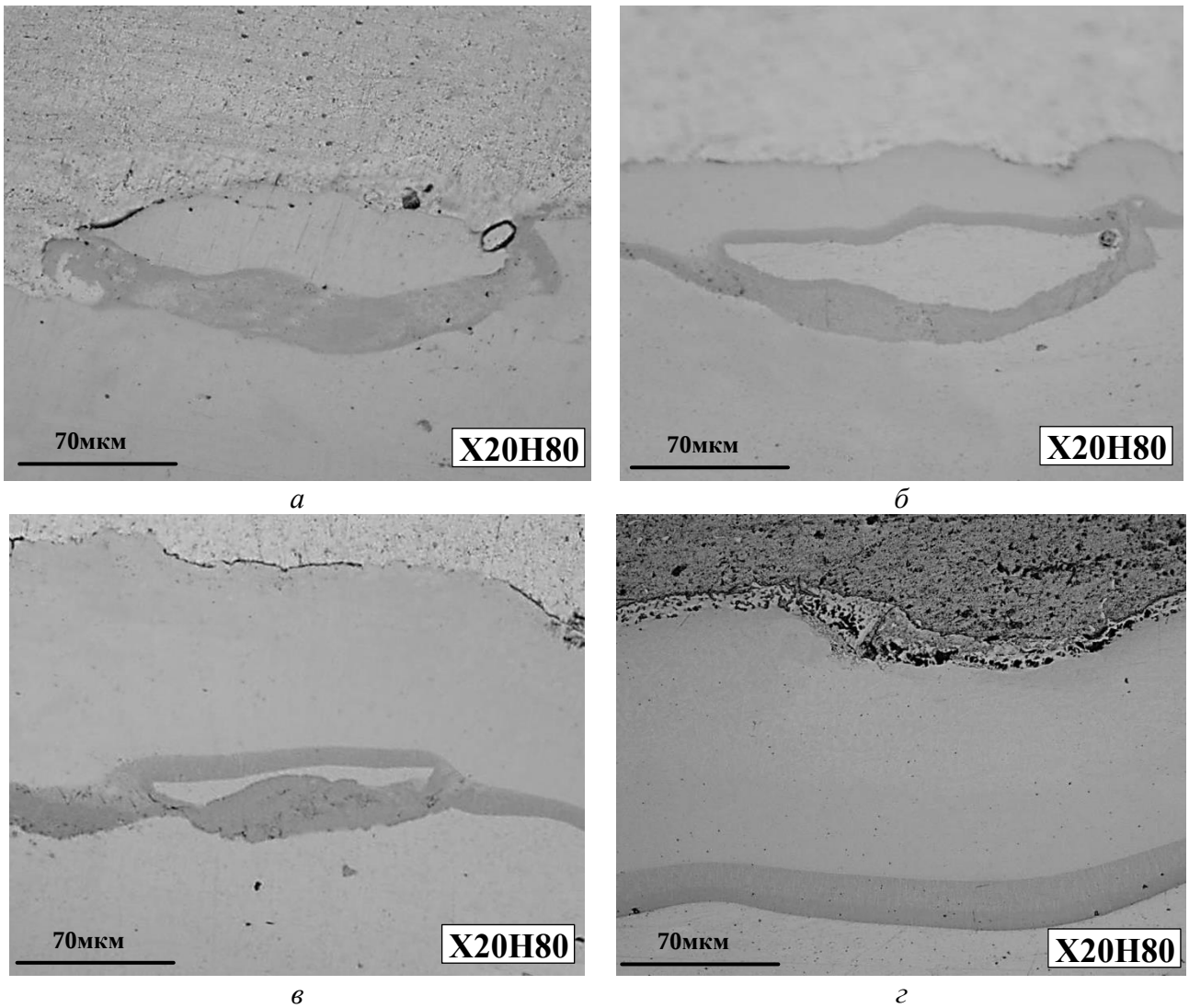


Рис. 3.11. Влияние режима ТО на микротвердость прослойки со стороны сплава Х20Н80 (1) и прослойки со стороны АД1 (2)

3.2.2 Взаимодействие оплавленного металла с диффузионной зоной

В п. 3.1 было показано, что при сварке происходит локальное оплавление на границе раздела металлов, которое вызывается теплом, выделяющимся при деформации на участках ее наиболее интенсивного действия. Научный и практический интерес представляет исследование взаимодействия образовавшихся после сварки алюминия с никелевым сплавом участков оплавленного металла с ДЗ, формирующейся при ТО композита.

Металлографические исследования показали, что на первом этапе диффузионные прослойки повторяют контур оплава, а затем, по мере увеличения времени ТО, «поглощают» его (рис. 3.12).



а *б* *в* *г*

Рис.3.12 Микроструктура зоны соединения АД1-Х20Н80 после СВ (*а*) и ее трансформация после нагрева при 630°С в течение 0,5 (*б*), 2 (*в*) и 5 ч (*г*)

3.2.3 Определение направления преимущественного массопереноса

Определение направления преимущественного массопереноса в биметалле АД1-Х20Н80 осуществляли путем прямого наблюдения роста ДЗ с помощью электронного микроскопа Versa 3D в процессе нагрева образца при температуре 580 ^{o}С. На рис. 3.13 представлено СЭМ-изображение границы соединения биметалла после сварки. Исходная граница соединения отслеживалась путем нанесения реперных линий методом электронной гравировки на каждом этапе нагрева (отмечены на рис. 3.14 черной линией).

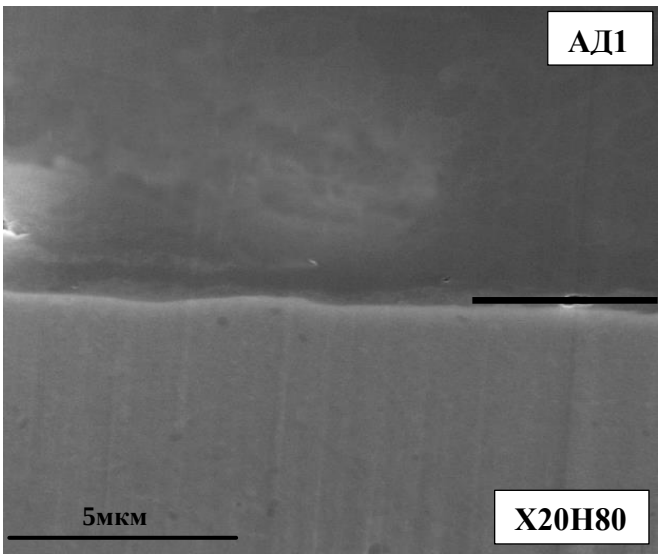


Рис. 3.13. СЭМ-изображение границы соединения биметалла после сварки взрывом

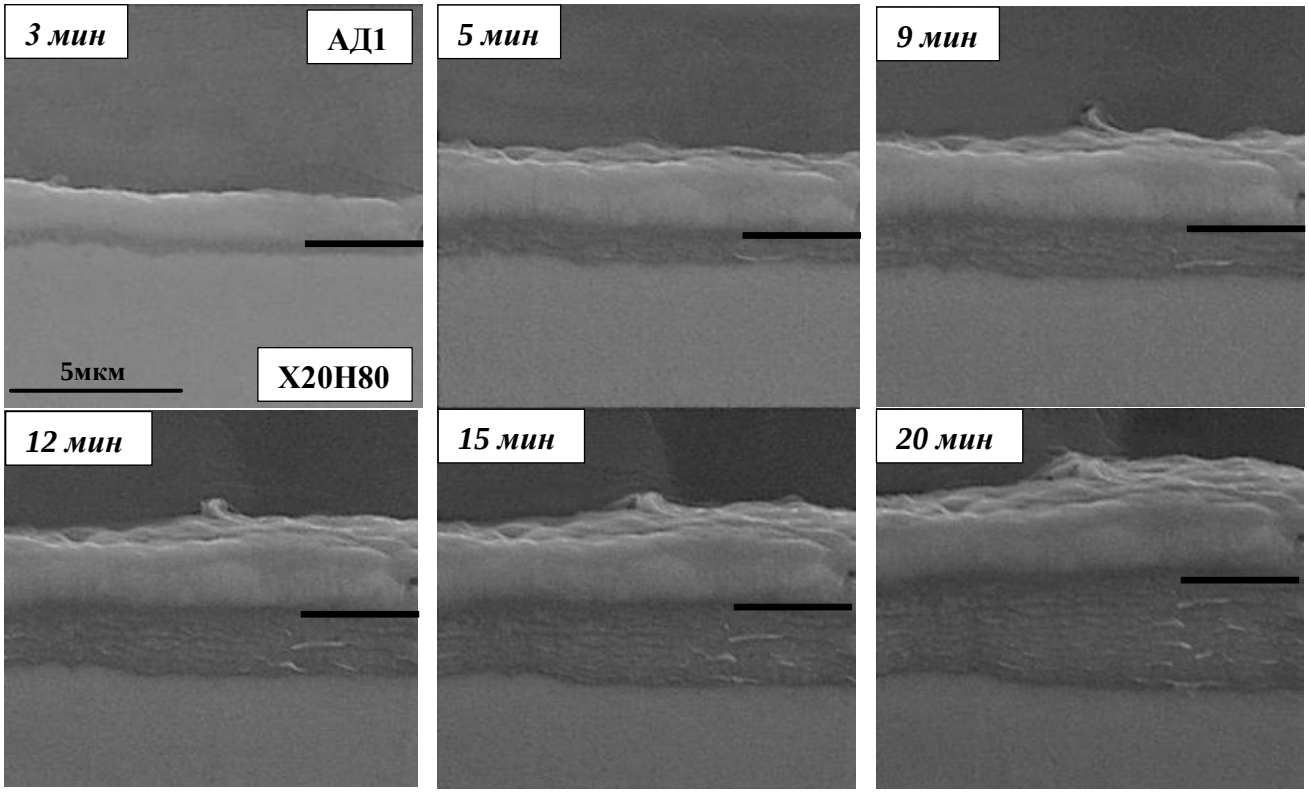
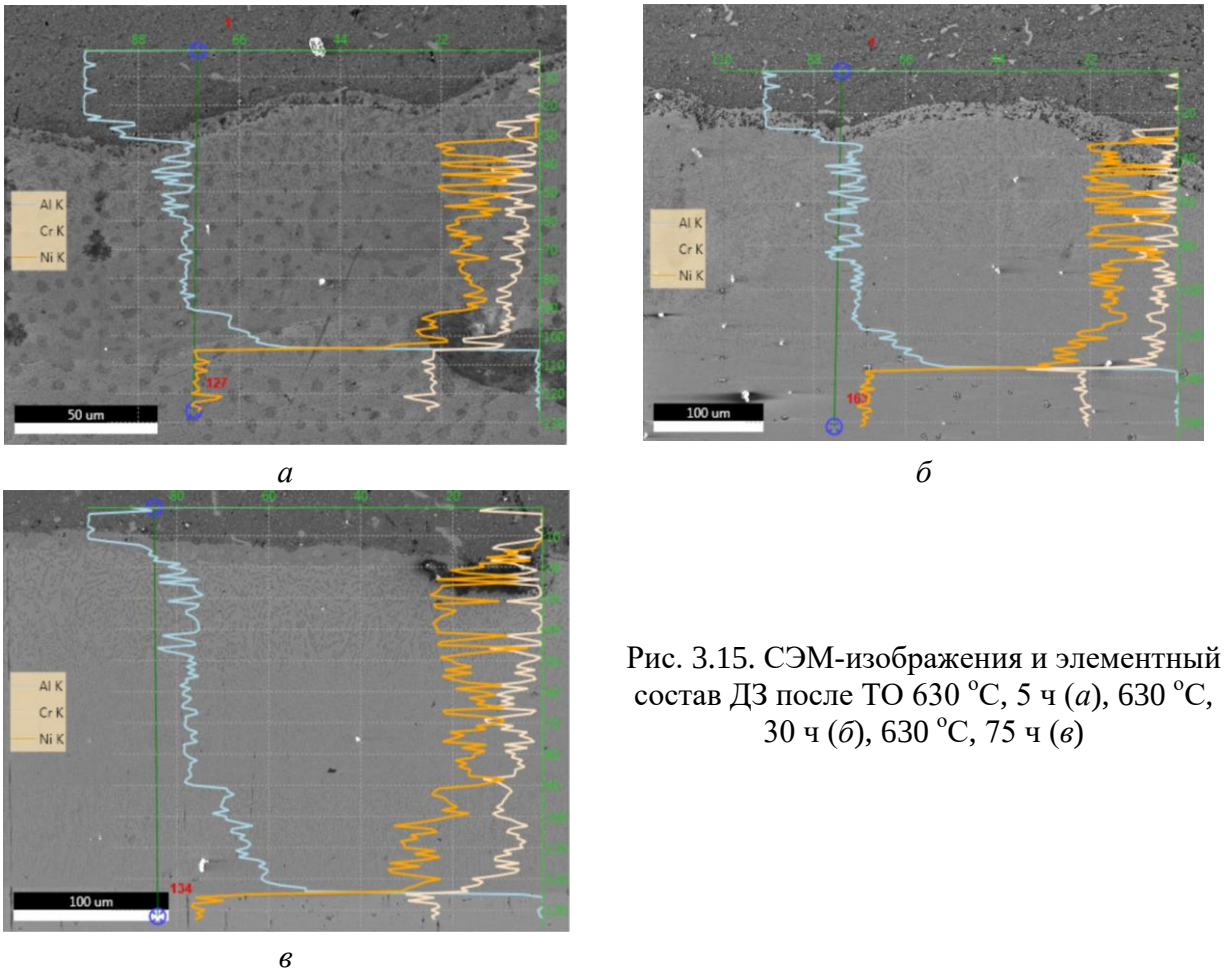


Рис.3.14. СЭМ-изображения роста ДЗ при температуре 580°С

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что рост ДЗ происходит как в сторону АД1 («светлая» прослойка), так и в сторону Х20Н80 («темная» прослойка). Так как в силу специфики эксперимента съемка проводилась не под прямым углом к поверхности образца, визуально толщины прослоек не пропорциональны ранее приведенным на микроструктурах с перпендикулярной поперечному сечению образца съемкой.

3.2.4 Исследование химического и фазового состава диффузионной зоны в СКМ АД1+Х20Н80

Согласно результатам анализа химического и фазового состава в исследованном диапазоне времён выдержки 5-100 ч при 630 °С состав ДЗ не изменяется, а увеличение времени выдержки приводит только к увеличению толщины ДЗ (рис. 3.15). Поэтому изучение фазового состава ДЗ проводили на образцах, полученных после 100 ч выдержки, ввиду больших размеров структурных составляющих.



а *б* *в*

Рис. 3.15. СЭМ-изображения и элементный состав ДЗ после ТО 630 °С, 5 ч (*а*), 630 °С, 30 ч (*б*), 630 °С, 75 ч (*в*)

Анализ данных металлографических исследований на СЭМ показал, что после ТО 630 °С, 100 ч ДЗ визуально можно разделить на три области (рис. 3.16).

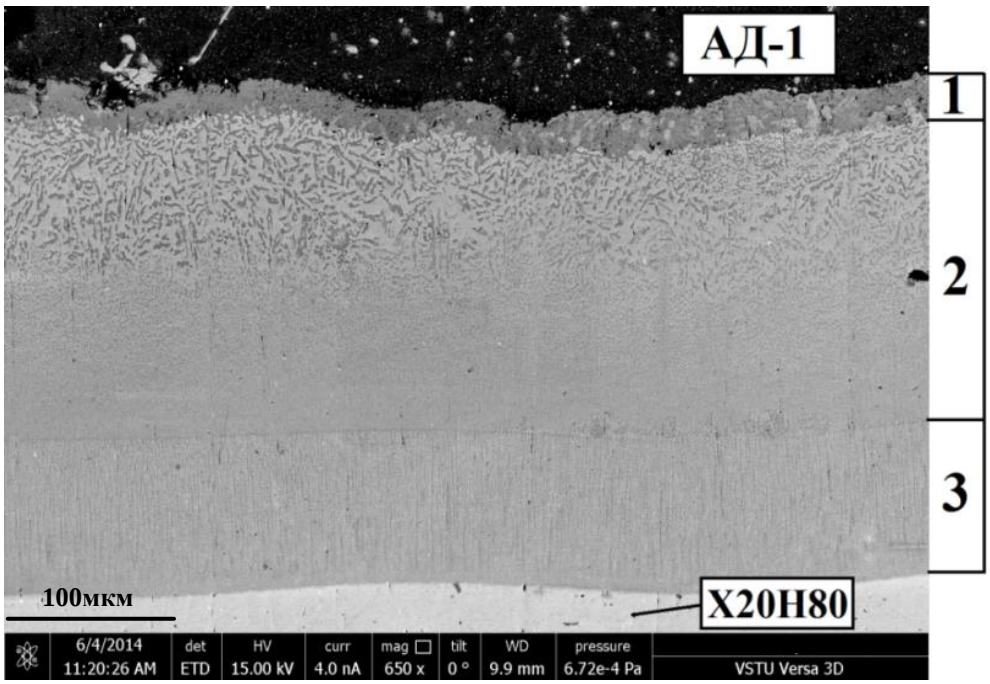


Рис. 3.16. СЭМ-изображение ДЗ в СКМ Al+Х20Н80

Согласно данным рентгеноспектрального анализа первая, находящаяся на поверхности, состоит преимущественно из $CrAl_7$ (рис. 3.17, *а, б*, табл. 3.4, точка 1). Вторая - представляет собой механическую смесь двух интерметаллидов $NiAl_3$ и $CrAl_7$ (рис. 3.17, *в*, *г*, табл. 3.4, точки 2 и 3соответственно), причем дисперсность включений $CrAl_7$ по мере удаления от первой области к границе с Х20Н80 уменьшается (рис. 3.17, *г*). Третья – имеет столбчатую структуру, ориентированную перпендикулярно границе раздела «ДЗ-Х20Н80» (рис. 3.17, *д, е*). Третья область состоит из Ni_2Al_3 (рис. 3.17, *е*, табл. 3.4,точки *4, 5*) и мелкодисперсных включений $CrAl_7$ (на рис. 3.17, *е*, табл. 3.4,точка *6*). Полученные данные по химическому составу Ni_2Al_3 несколько отличаются от стехиометрических, что не противоречит диаграмме состояния Al-Ni, т. к. указанное соединение является бертоллидом и имеет область гомогенности 55,3 - 60 мас. % Ni.

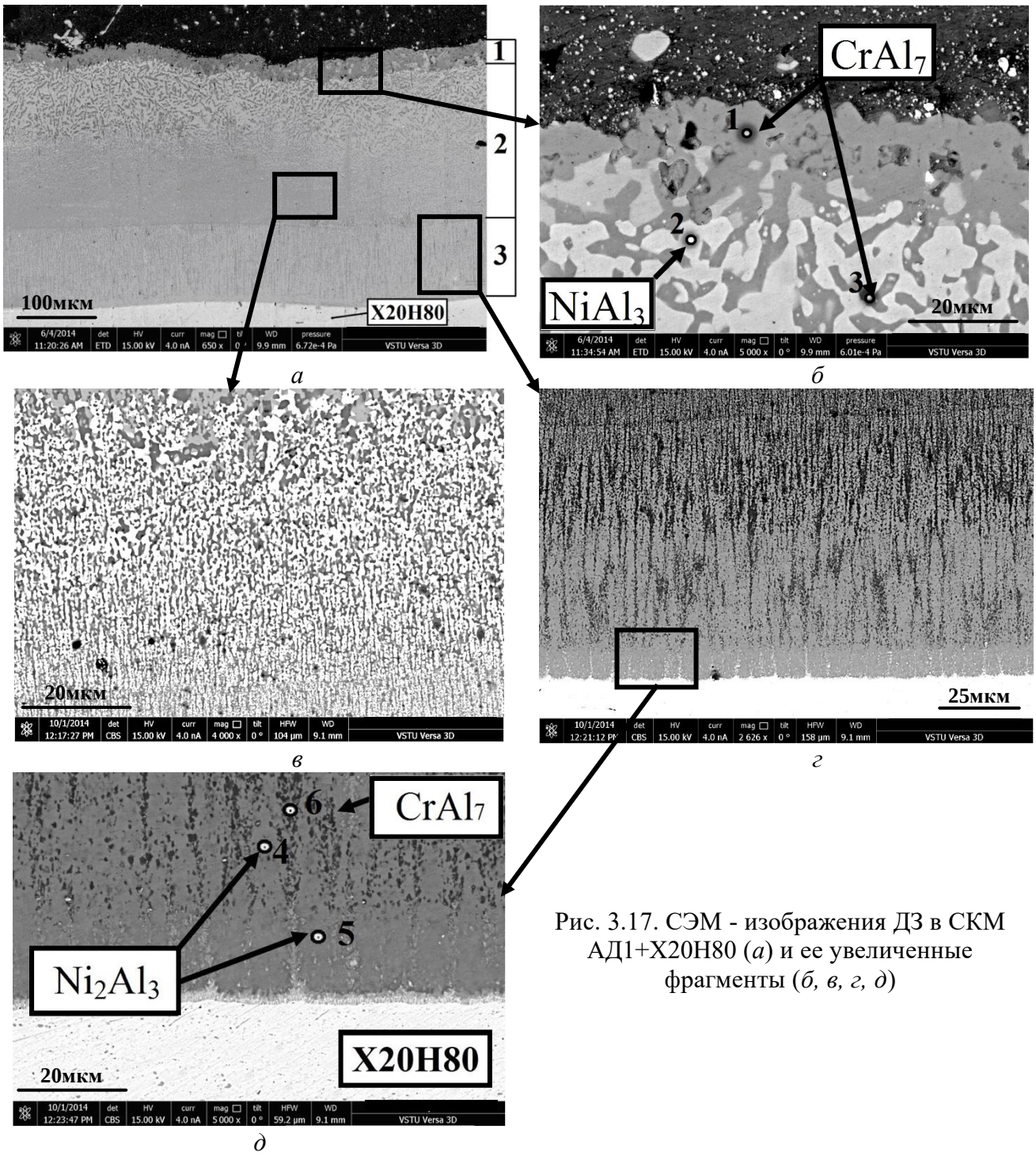


Рис. 3.17. СЭМ - изображения ДЗ в СКМ АД1+Х20Н80 (*а*) и ее увеличенные фрагменты (*б, в, г, д*)

Результаты исследования фазового состава ДЗ с помощью рентгеноструктурного анализа представлены на рис. 3.18. Достоверно идентифицированы следующие фазы: $CrAl_7$, $NiAl_3$ и Ni_2Al_3. Следует отметить, что большинство фаз, образование которых возможно в системе Ni-Cr-Al, имеют близкие углы отражения 2θ, что приводит к наложению соответствующих рефлексов на дифрактограммах.

Таблица 3.4

Результаты точечного микрорентгеноспектрального анализа

Зона анализа (см. рис. 3.17)	Элемент	Содержание элемента		Возможная ошибка, %	Фаза
		мас. %	ат. %		
1	Ni	-	-	-	$CrAl_7$
	Cr	24,1	12,8	2,16	
	Al	76,9	87,2	1,72	
2	Ni	42,15	25,5	2,25	$NiAl_3$
	Cr	-	-	-	
	Al	57,85	74,5	3,17	
3	Ni	-	-	-	$CrAl_7$
	Cr	25,8	13,9	2,71	
	Al	74,2	86,1	3,31	
4	Ni	56,3	35,3	2,27	Ni_2Al_3
	Cr	-	-	-	
	Al	43,7	64,7	3,54	
5	Ni	57,1	36,4	1,98	Ni_2Al_3
	Cr	-	-	-	
	Al	42,9	63,6	2,34	
6	Ni	-	-	-	$CrAl_7$
	Cr	24,4	13,6	2,64	
	Al	75,6	86,4	3,48	

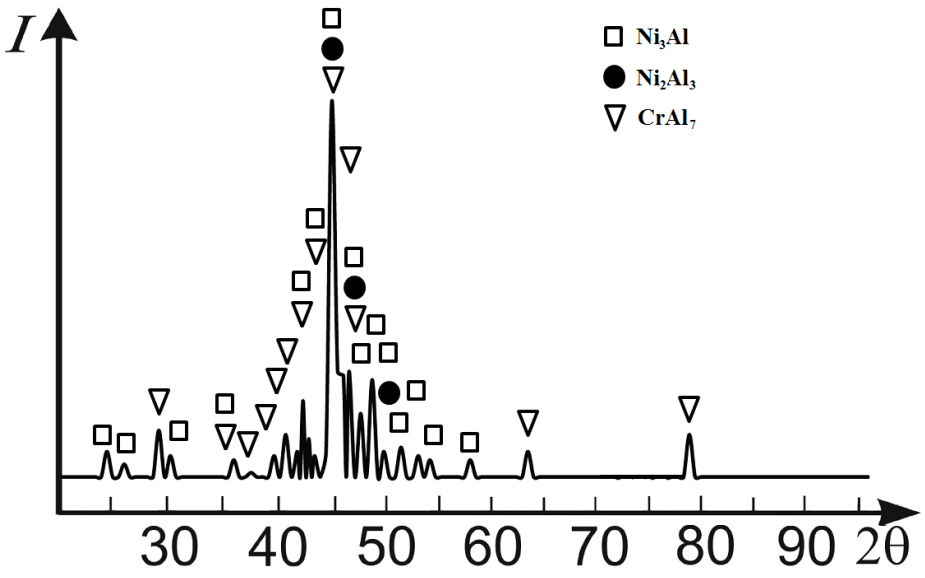


Рис. 3.18. Дифрактограмма, снятая с поверхности ДЗ, сформированной после ТО 630 ^{o}C, 100 ч

3.2.5 Моделирование кинетики диффузионного взаимодействия в биметалле Х20Н80+АД1

Как было показано в главе 1, одним из эффективных 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 системе Al-Ni при добавлении в нее третьего компонента – Cr, а также нахождение температурно-временных зависимостей параметров ДЗ и ее составляющих.

Многочисленные экспериментальные данные [135-138] подтверждают в широком диапазоне температур теоретически установленную зависимость коэффициента диффузии от температуры:

$$D = D_0 \exp\left(Q/RT\right) \tag{3.12}$$

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.

Математическая обработка массива экспериментальных данных по кинетике диффузионного взаимодействия в системах Al-Ni и Al-Cr [133,139]

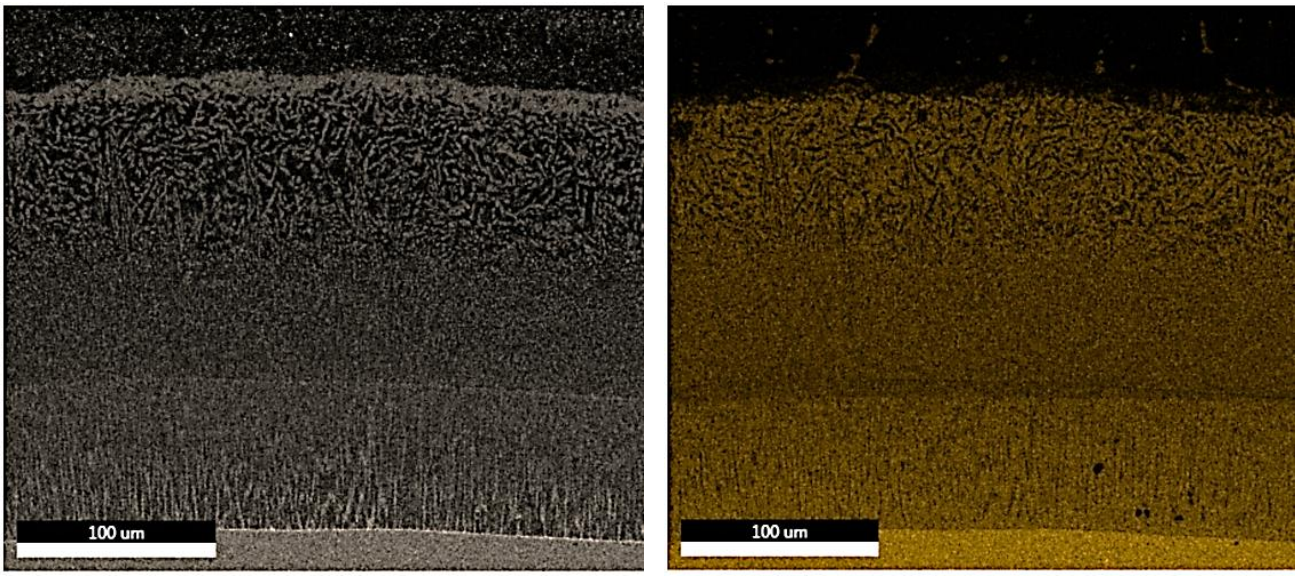
позволила представить зависимость коэффициентов диффузии от температуры в следующем виде:

$$\text{система Al-Ni } D_1 = 3{,}8 * 10^9 \exp\left(-\frac{174800}{RT}\right), \quad (3.13)$$

$$\text{система Al-Cr } D_2 = 7{,}4 * 10^9 \exp\left(-\frac{171500}{RT}\right). \quad (3.14)$$

Из уравнений (3.13-3.14) следует, что при прочих равных условиях $D_2 > D_1$. Следовательно, в системе Ni-Cr-Al хром является наиболее диффузионно-подвижным элементом, а рост образующейся на его основе сплошной прослойки $CrAl_7$, подавляется за счет диффузии более медленного Ni. В результате формируется двухфазный слой $NiAl_3$+$CrAl_7$.

Анализ карт распределения Cr и Ni по толщине зоны взаимодействия показывает (рис. 3.19), что в ее более глубоких (со стороны Al) слоях концентрация Ni становится слишком мала, для того чтобы он мог играть роль сдерживающего фактора. Поэтому на границе с АД1 $CrAl_7$ существует в виде сплошного слоя.



Cr **Ni**

Рис. 3.19. Карты распределения Cr и Ni по толщине зоны взаимодействия

Так как для образования интерметаллидов необходимы разные количества Cr и Ni, то и исходный сплав Х20Н80 будет истощаться этими компонентами в разной степени. Это приводит к нарушению гомогенности

исходного сплава Х20Н80, что, с учетом притока атомов Al, объясняет структуру прослойки 3 (рис. 3.17), сформировавшейся в сплаве Х20Н80.

В прослойке 2 (рис. 3.17) обнаружен градиент концентрации и средней площади отдельных включений $CrAl_7$ в $NiAl_3$ от 21 до 46 % и от 5 до 80 мкм^2 соответственно (от слоя 3 к слою 1) (рис. 3.20).

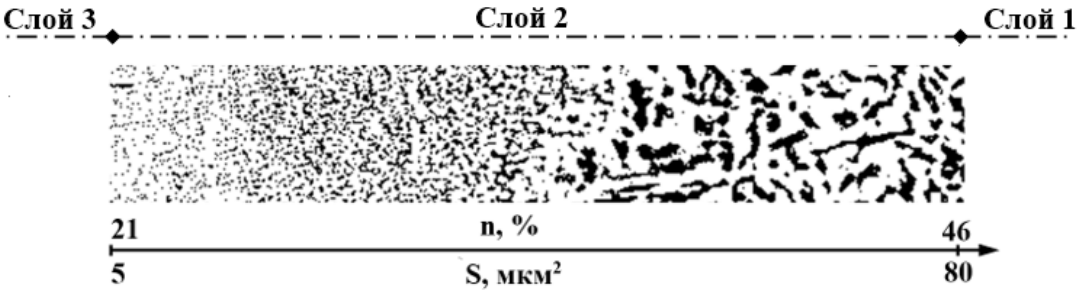


Рис. 3.20. Изменение концентрации и средней площади отдельных включений $CrAl_7$ по толщине второй прослойки в зоне взаимодействия

Изменение морфологии $CrAl_7$ может быть связано с ее частичным растворением в процессе термообработки. 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, и авторами работ [140, 141] показано влияние на него множества факторов (коэффициенты диффузии легирующих элементов, состав частиц фаз и их стехиометрия, концентрации элементов, геометрия частиц и т.д.).

Математическая обработка экспериментальных данных (п. 3.2.1, 3.2.4) позволила получить эмпирические уравнения для расчета толщины отдельных прослоек (уравнения 3.15-3.17), входящих в состав ДЗ, во взаимосвязи с режимами термообработки на основе модели, представленной на рис. 3.21.

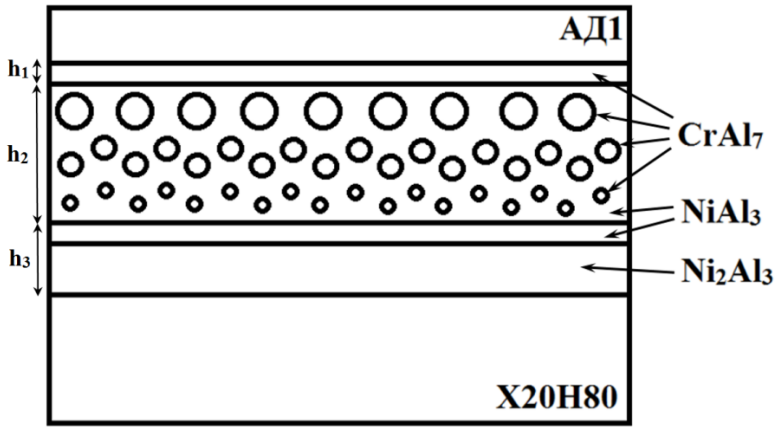


Рис. 3.21. Модель структуры диффузионной зоны в биметалле Х20Н80+АД1

$$h_1^{\,2} = 7{,}4 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{203600}{RT}\right) \cdot \left[\tau - 34{,}6 \exp\left(\frac{167000}{RT}\right)\right], \qquad (3.15)$$

$$h_2^{\,2} = 5{,}2 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{174700}{RT}\right) \cdot \left[\tau - 26{,}1 \exp\left(\frac{112800}{RT}\right)\right]. \qquad (3.16)$$

$$h_3^{\,2} = 3{,}8 \cdot 10^9 \exp\left(-\frac{178070}{RT}\right) \cdot \left[\tau - 28{,}2 \exp\left(\frac{120030}{RT}\right)\right], \qquad (3.17)$$

$$h = h_1 + h_2 + h_3. \qquad (3.18)$$

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных (рис. 3.22) показало их хорошую сходимость.

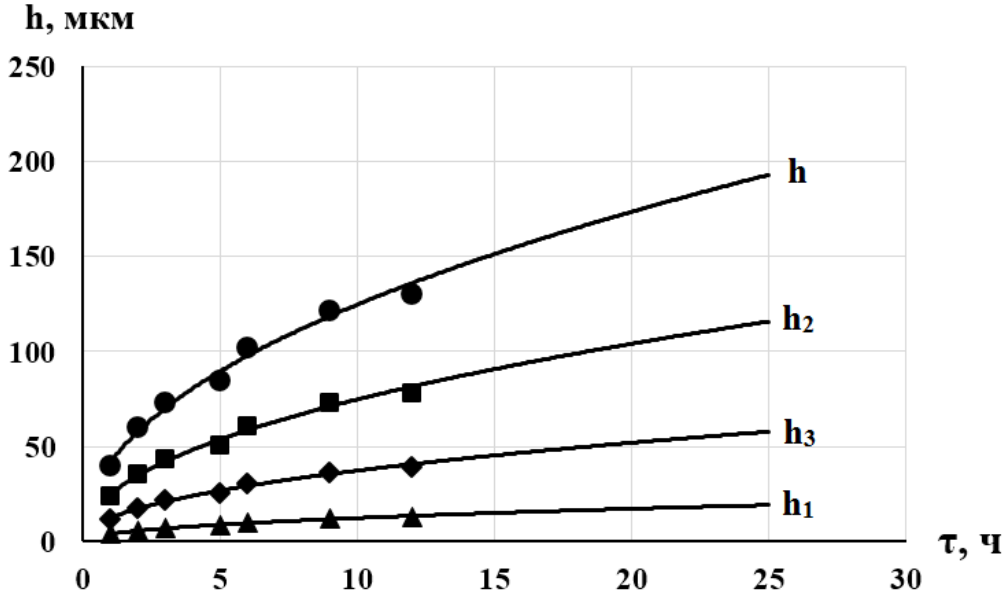


Рис. 3.22. Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) зависимости толщины зоны взаимодействия и входящих в ее состав прослоек от продолжительности термообработки при 600 °С

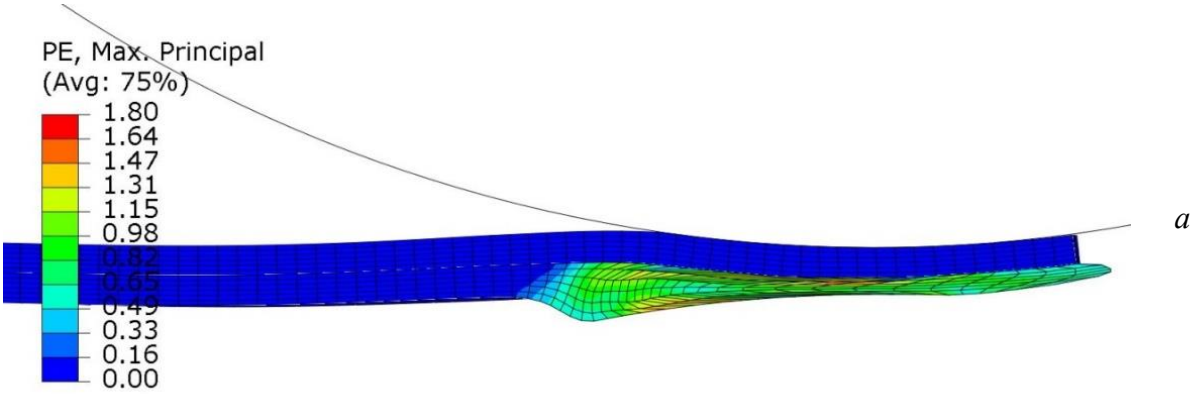
3.3 Влияние термического и силового воздействия на кинетику роста диффузионной зоны в композите Х20Н80+АД1

3.3.1Влияние степени обжатия при прокатке

Прокатку предварительно сваренного взрывом композита состава АД1+Х20Н80 с толщинами слоев 2 + 2 мм проводили при температуре 400 ^{o}C, что соответствует горячей прокатке для алюминия. Для сплава Х20Н80 такая прокатка является холодной.

Параллельно проводилась верификация экспериментальных данных изменения соотношения толщин слоев на различных стадиях обжатия путем компьютерного моделирования в программном комплексе SIMULIA/Abaqus.

Изменение напряженно-деформированного состояния в ядре деформации при прохождении зазора между очередной парой деформирующих валков показано на рис. 3.23. Максимальные эквивалентные пластические деформации характерны для слоя алюминия. Значительные различия в прочностных характеристиках слоев приводят к формированию валика алюминия перед валками, который перемещается вдоль всей длины образца. Формирование валика наиболее ярко выражено при прохождении первой пары валков.



а

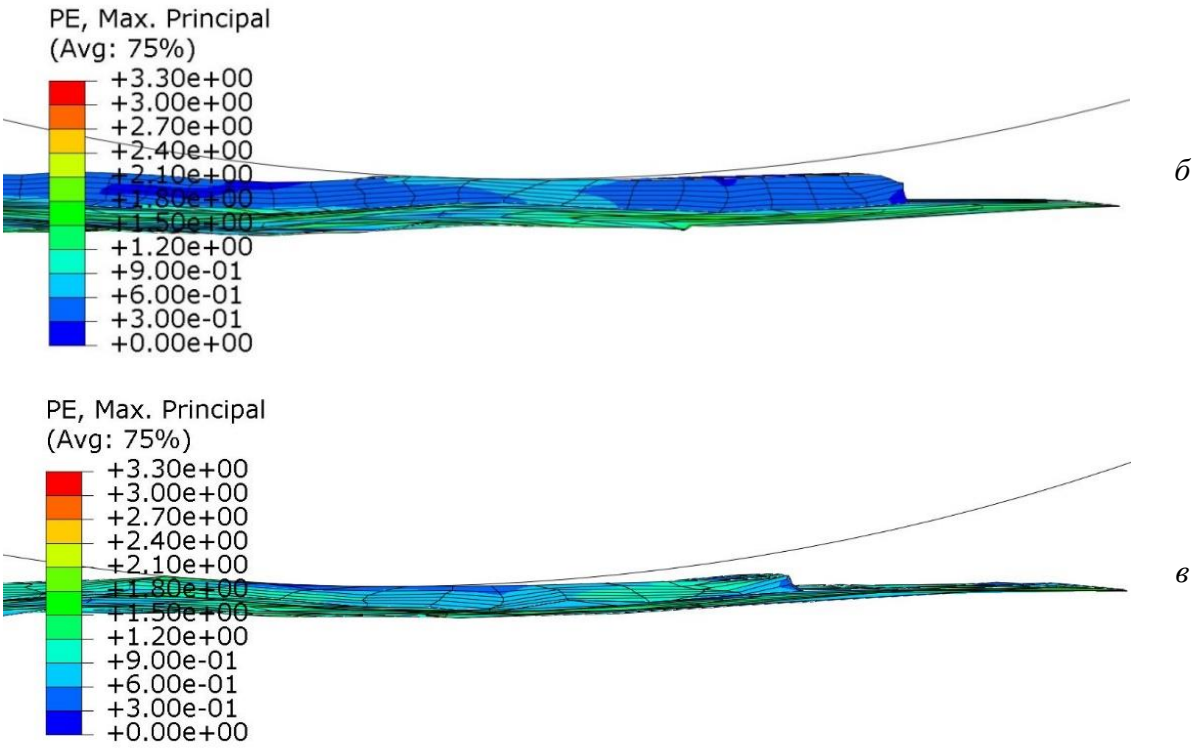


Рис. 3.23. Распределение эквивалентной пластической деформации в слоистой композиционной системе при прохождении зазора между валками: *а* – первый зазор; *б* – третий; *в* – шестой

Изменение величины обжатия слоев композиционной системы в медианном сечении после прохождения каждой пары валков показано на рис. 3.24 (линии - расчетные значения, точки - результаты натурного эксперимента). На всех этапах прохождения заготовки слоистой композиционной системы наблюдается хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений.

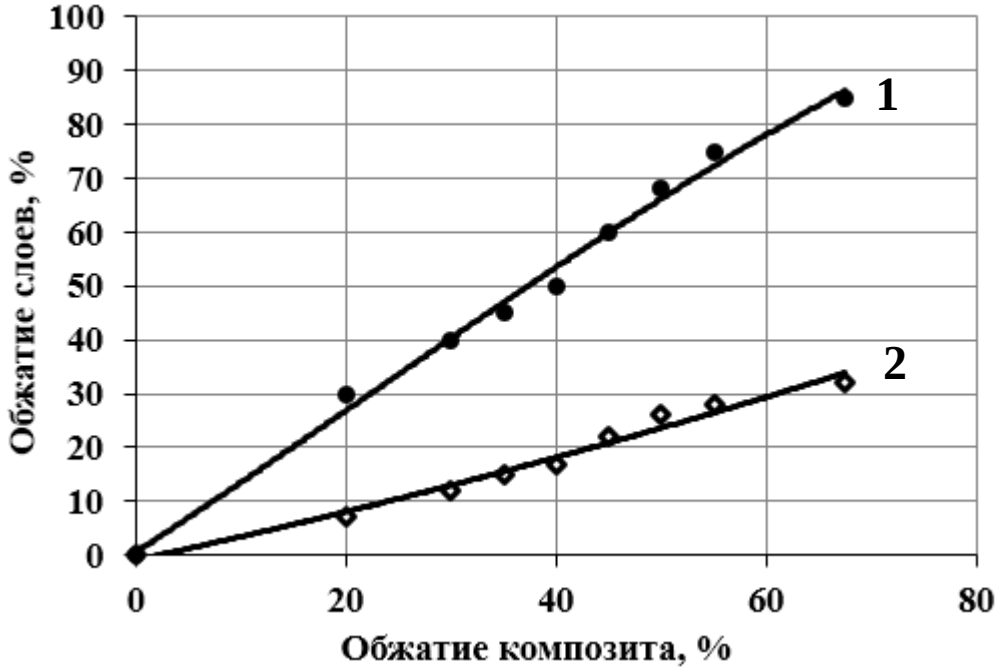
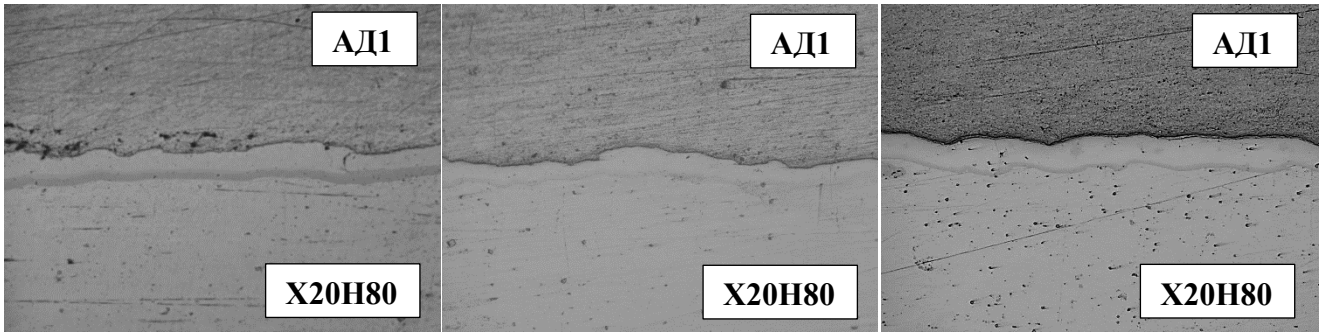
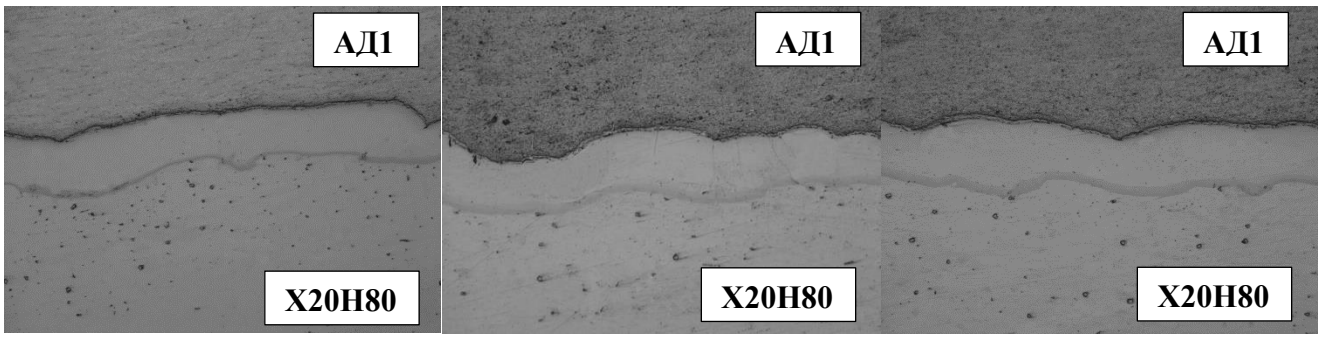


Рис. 3.24. Изменение величины обжатия слоев композиционной системы в медианном сечении после прохождения каждой пары валков (линии – расчетные значения, точки – результаты натурного эксперимента): 1- слой алюминия АД1, 2 – слой сплава Х20Н80

Отжиг образцов СКМ состава АД1+Х20Н80 после прокатки с различной величиной обжатия в температурном диапазоне 580-630 ^{o}С и последующие металлографические исследования показали, что увеличение степени общего высотного обжатия СКМ не приводит к интенсификации процессов диффузии, а скорость ее роста определяется температурно-временными условиями ТО (рис. 3.25).



а *б* *в*



г *д* *е*

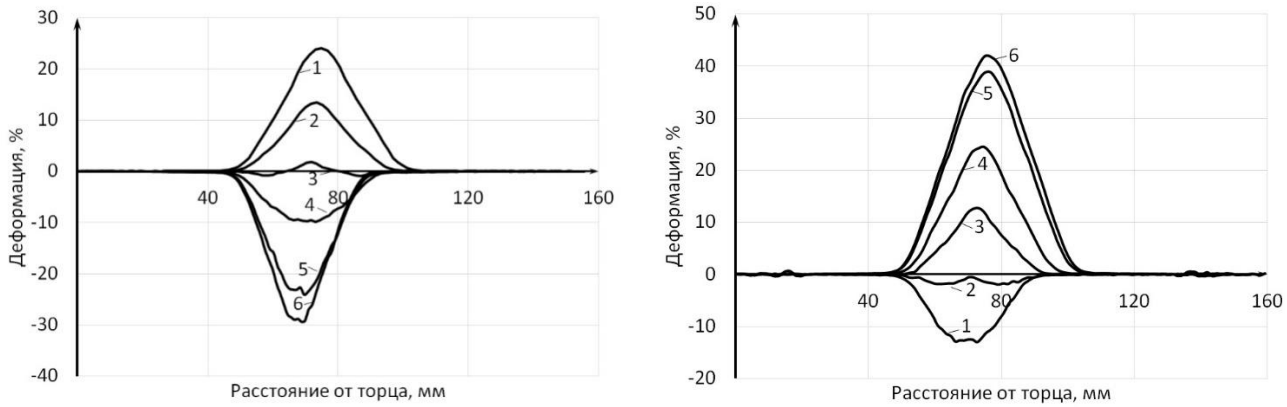
Рис.3.25. Микроструктура зоны соединения в композите АД1+ Х20Н80 после прокатки с общим высотным обжатием 30 (*а, г*), 50 (*б, д*) и 80 % (*в, е*) и ТО при температуре 630°С в течение 1 (*а, б, в*) и 5 часов (*г, д, е*) (×200)

3.3.2 Влияние деформации изгиба на кинетику роста диффузионной зоны

Исследование проводили на трехслойном композите АД1 (толщина 0,6 мм) – сплав Х20Н80 (толщина 3,5 мм) –медь М1 (толщина 10,0 мм), полученном сваркой взрывом на оптимальных режимах. Метаемой пластиной являлся прокатанный биметалл алюминий АД1-сплав Х20Н80 толщиной 1,3 мм, а неподвижной – пластина М1. После СВ проводился краткосрочный отжиг для снятия упрочнения на границе соединения.

Кривые изменения рассчитанной с помощью программного пакета SIMULIA/Abaqus пластической деформации вдоль оси *x* деформированной сетки на различных расстояниях от границ раздела АД1-Х20Н80 и Х20Н80-М1 в двух вариантах нагружения (а - со стороны Al, б – со стороны меди, см. главу 2) показаны на рис. 3.26.

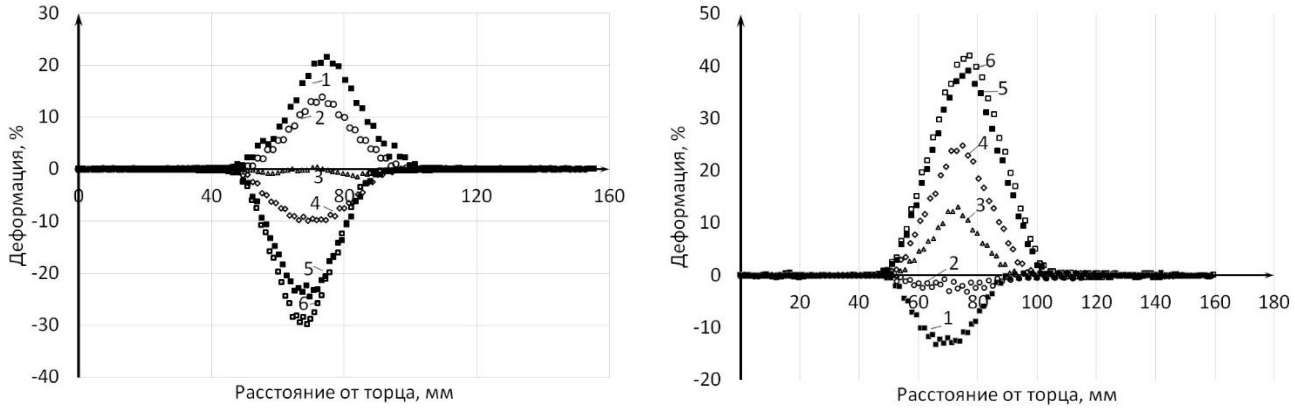
Экспериментальные значения пластической деформации вдоль оси *x* деформированной сетки на различных расстояниях от границ раздела АД1-Х20Н80 и Х20Н80-М1 при обоих вариантах изгиба показаны на рисунке 3.27.



а *б*

Рис. 3.26. Кривые изменения расчетной пластической деформации вдоль оси *x* деформированной сетки на различных расстояниях от границ раздела АД1-Х20Н80 и Х20Н80-М1 при схеме нагружения: *а* - со стороны Al и *б* - со стороны меди

1 - 4 – в меди М1 на расстоянии 8, 6, 4 и 2 мм соответственно от границы раздела Х20Н80-М1; 5 – середина слоя Х20Н80; 6 - середина слоя АД1



а *б*

Рис. 3.27. Экспериментальные значения пластической деформации вдоль оси *x* деформированной сетки на различных расстояниях от границ раздела АД1-Х20Н80 и Х20Н80-М1 при схеме нагружения: *а* - со стороны Al и *б* - со стороны меди

1 - 4 – в меди М1 на расстоянии 8, 6, 4 и 2 мм соответственно от границы раздела Х20Н80-М1; 5 – середина слоя Х20Н80; 6 – середина слоя АД1

Расчетные значения пластической деформации в использованной модели близки к экспериментально полученным, что подтверждает возможность применения программного комплекса SIMULIA/Abaqus для прогнозирования распределения величин пластической деформации при различных схемам изгиба композита со слоями из меди М1, АД1 и Х20Н80 и использованных зависимостях предела текучести сплавов от степени пластической деформации.

Термообработка образцов после изгиба осуществлялась при температуре 580°С в течение 15, 30 и 60 мин. Установлено, что при данных режимах ТО средняя толщина образующейся на границе АД1-Х20Н80ДЗ составляет 8 – 30 мкм, причем, как в растянутой, так и в сжатой области влияние степени деформации (в исследованном диапазоне ее изменения) на кинетику ее роста незначительно (рис. 3.28).

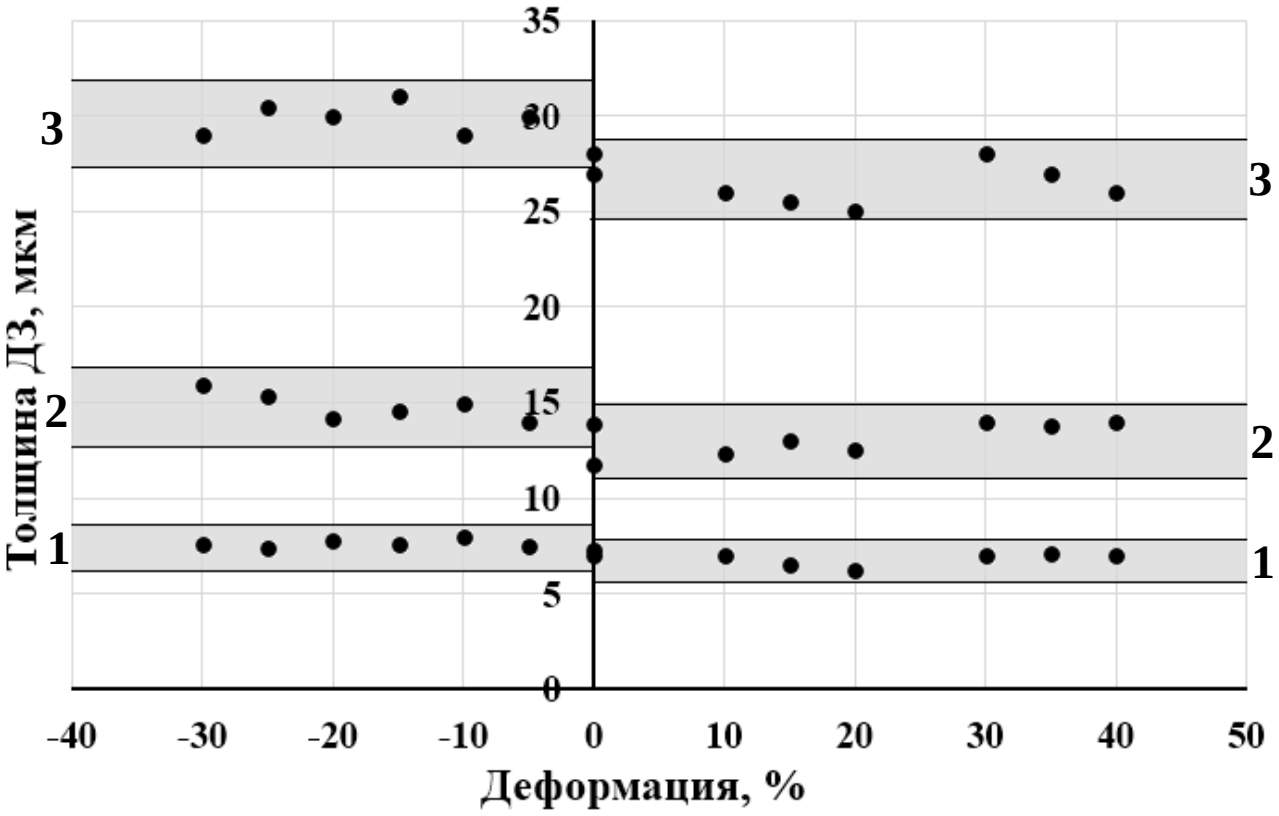


Рис. 3.28. Зависимость толщины ДЗ на межслойной границе АД1-Х20Н80 от степени деформации после нагрева при температуре 580 ^{0}С: 1 - 15 мин., 2 - 30 мин. и 3 - 60 мин.

3.4 Формирование структуры диффузионной зоны в присутствии жидкой фазы

Известно, что добиться значительного увеличения интенсивности диффузионных процессов на межслойных границах слоистых композитов возможно за счет проведения ТО при температурах выше температуры эвтектического превращения, а также в присутствии жидкой фазы.

Для выяснения правомерности такого подхода применительно к системе Ni-Cr-Al было проведено исследование структуры и фазового состава

композита Х20Н80+АД1 после ТО в температурно-временном диапазоне 660-750°С, 1 - 25ч.

При температуре 660 °С происходит расплавление алюминия и образование на месте алюминиевого слоя ДЗ. После 1ч выдержки ДЗ состоит из трех прослоек (рис. 3.29). С помощью энергодисперсионного и рентгеноструктурного анализа (рис. 3.30) установлено, что со стороны сплава Х20Н80 формируется прослойка состава Ni_2Al_3 толщиной 5 мкм. Промежуточный слой толщиной 1,8 мм представляет собой двухфазную область состава $NiAl_3$+$CrAl_7$ с увеличением размера включений $CrAl_7$ по мере удаления от Х20Н80. Третья прослойка состоит из интерметаллида $CrAl_7$. Ее толщина составляет 200 мкм. Суммарная толщина всех прослоек соответствует исходной толщине алюминиевого слоя.

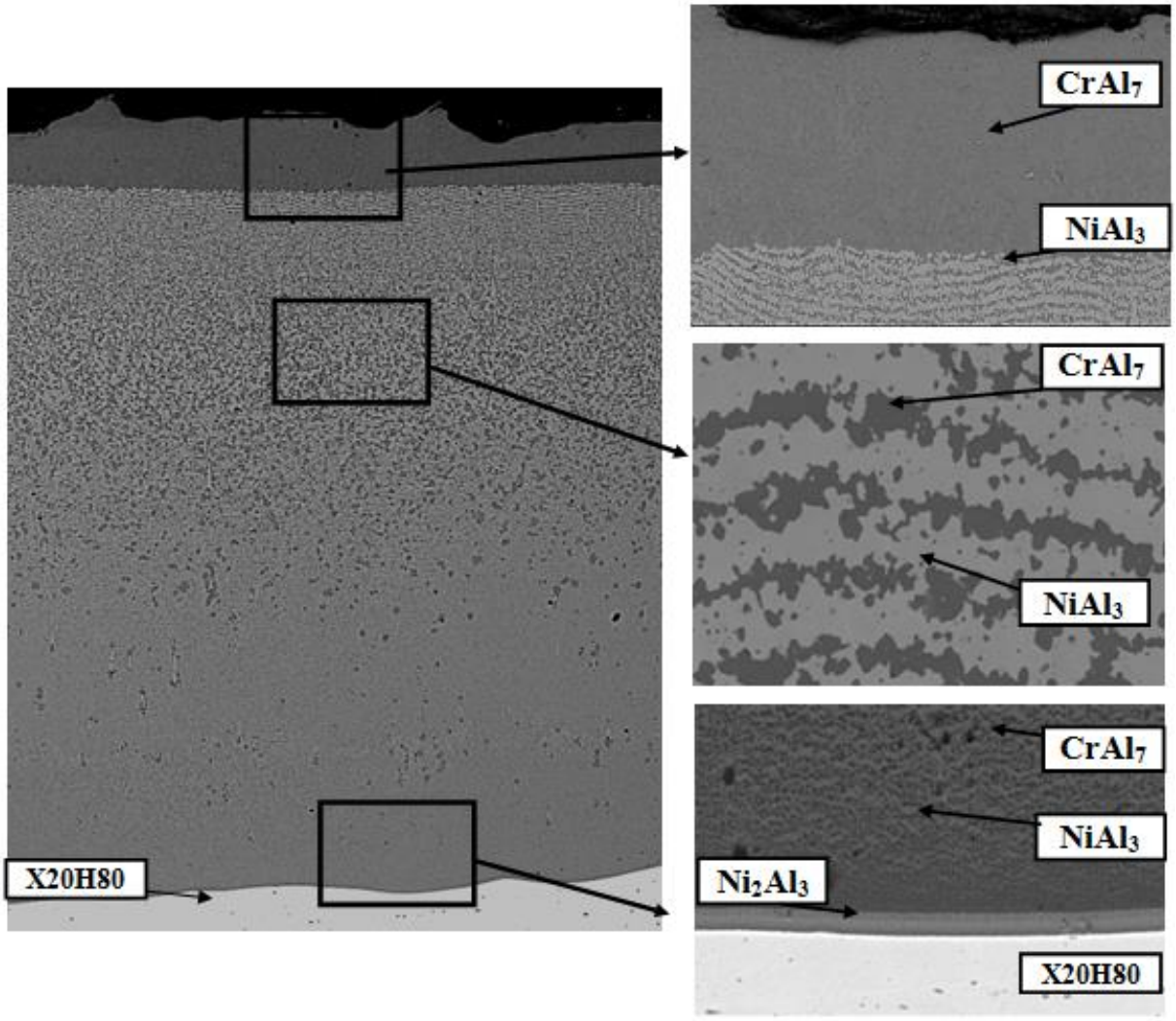


Рис. 3.29. СЭМ - изображения ДЗ в СКМ АД1+Х20Н80 после ТО 660°С, 1ч

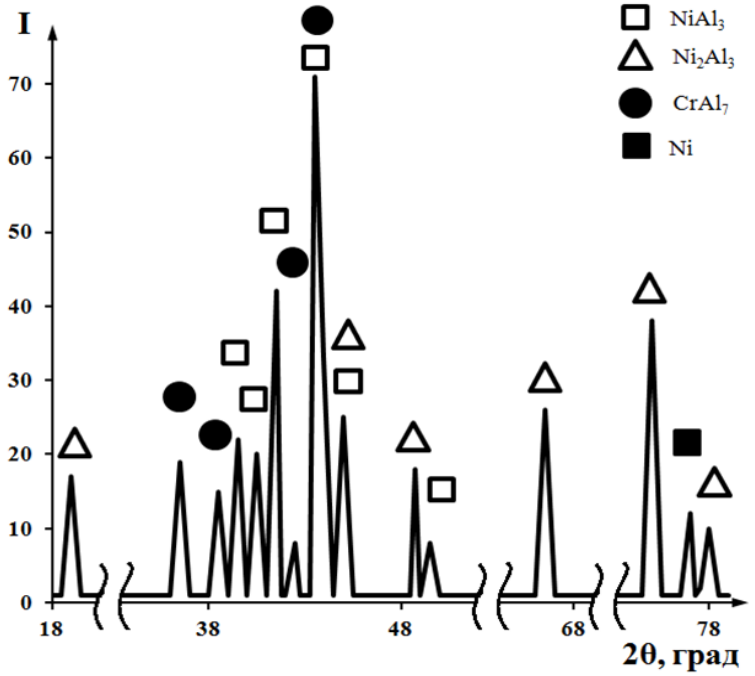
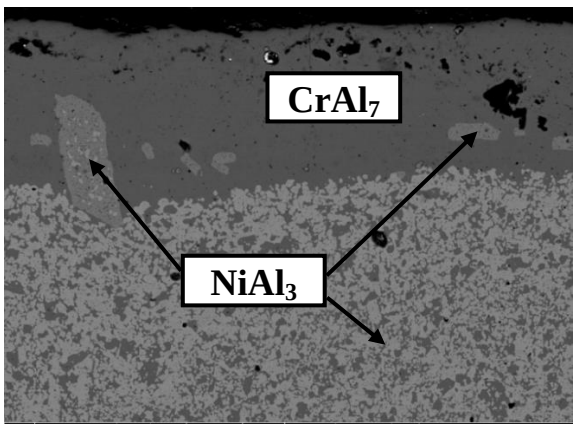
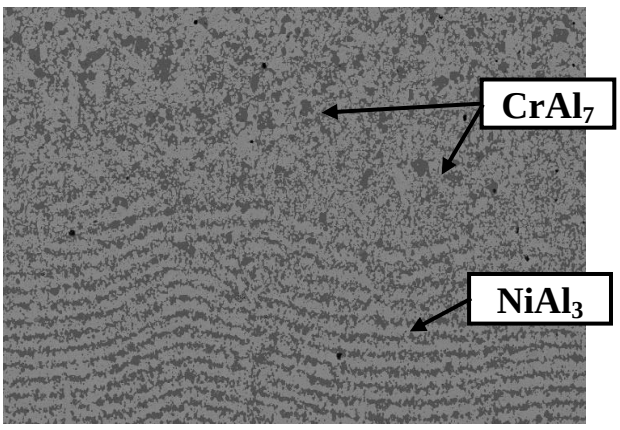


Рис. 3.30. Дифрактограмма ДЗ в СКМАД1+Х20Н80 после ТО 660°С, 1ч

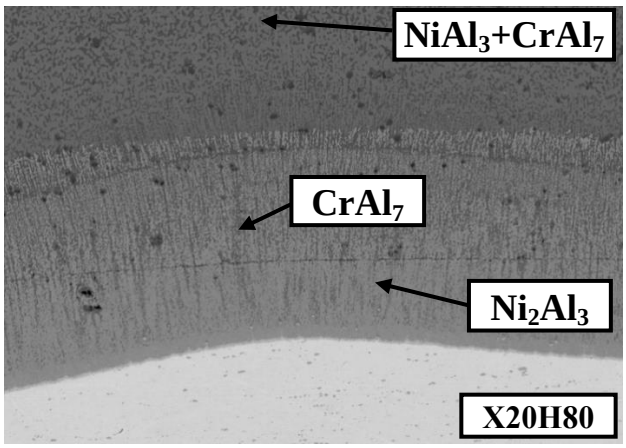
С увеличением времени выдержки до 10 ч происходит уменьшение толщины слоя $CrAl_7$ до 100 мкм (рис. 3.31, *а*), что связано с увеличением доли интерметаллида $NiAl_3$ ввиду большей продолжительности диффузионного взаимодействия и, как следствие, увеличения концентрации Ni в ДЗ. Также происходит рост толщины прослойки Ni_2Al_3 до 18 мкм за счет уменьшения толщины Х20Н80 (рис. 3.31, *б*). В прослойке Ni_2Al_3 выявляются поперечные включения $CrAl_7$ продолговатой формы. В структуре и составе промежуточной двухфазной прослойки изменений не происходит. Дифрактограмма ДЗ представлена на рис. 3.32.



а



б



в

Рис. 3.31. СЭМ - изображения ДЗ в СКМ АД1+Х20Н80 после ТО 660°С, 10 ч

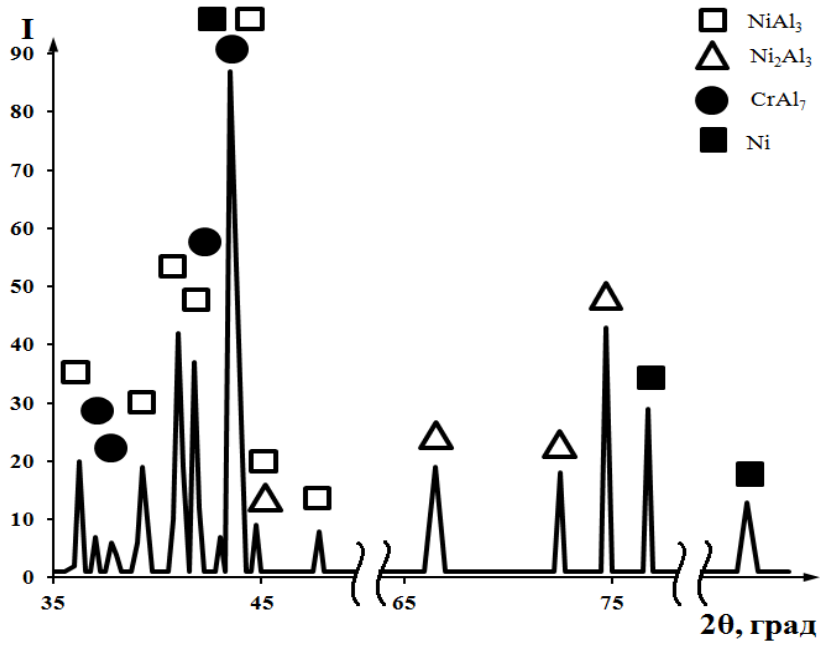


Рис. 3.32. Дифрактограмма ДЗ в СКМАД1+Х20Н80 после ТО 660°С, 10 ч

Увеличение температуры до 700 °С при 1 ч выдержке не изменяет количество прослоек, но приводит к изменению в фазовом составе (рис. 3.33-3.34). В прослойке $CrAl_7$ толщиной 160 мкм присутствуют включения $NiAl_3$, а также наблюдается порообразование. Прослойка со стороны Х20Н80 имеет состав Ni_2Al_3+$CrAl_7$, а ее толщина составляет 12 мкм.

С ростом времени выдержки происходит увеличение дисперсности промежуточной двухфазной прослойки $NiAl_3$+$CrAl_7$ и рост толщины прослойки со стороны сплава Х20Н80 (Ni_2Al_3+$CrAl_7$) – 16 и 24 мкм при 10 и 25 ч выдержке соответственно (рис. 3.35).

Дальнейшее увеличение температуры приводит к нарушению структуры ДЗ из-за высокой степени пористости, образующейся даже при использовании защитной обмазки. Так при 1 ч выдержке при 750 °С объемная доля пор составляет около 50 % (рис. 3.36).

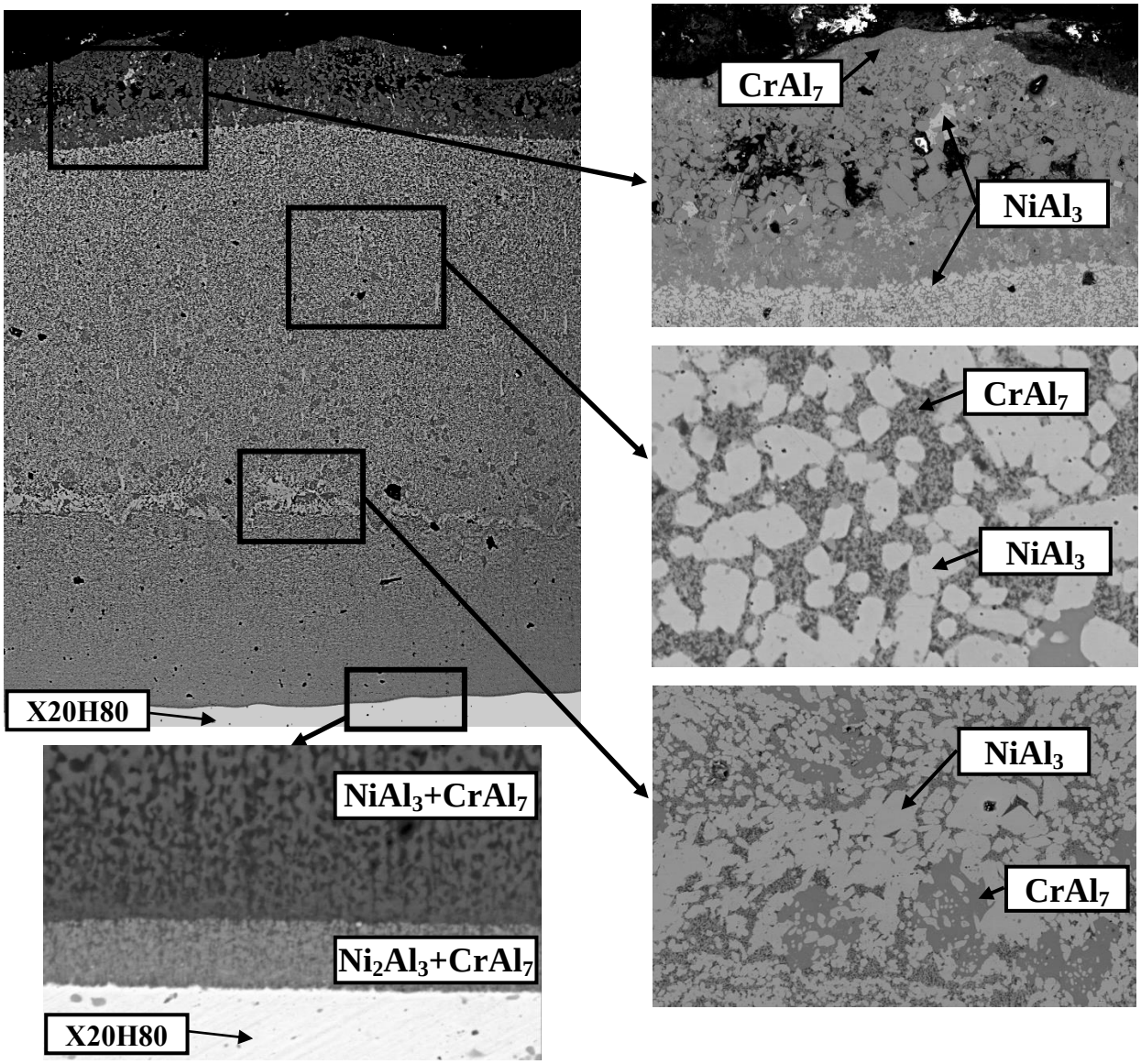


Рис. 3.33. СЭМ - изображения ДЗ в СКМАД1+Х20Н80 после ТО 700°С, 1ч

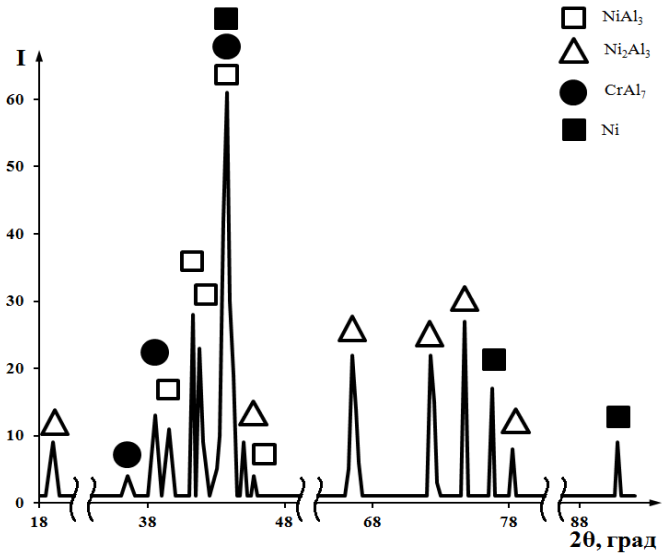
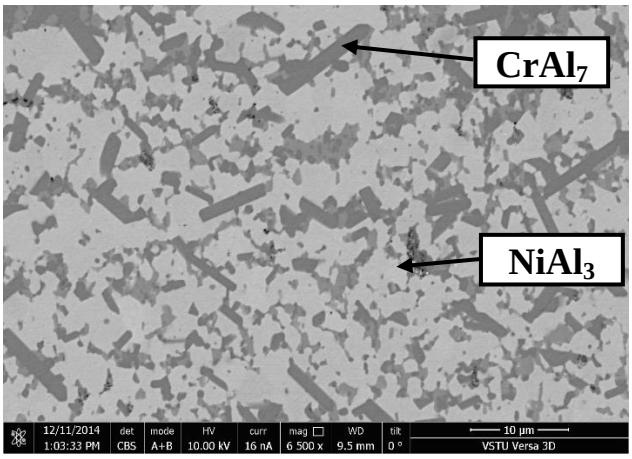
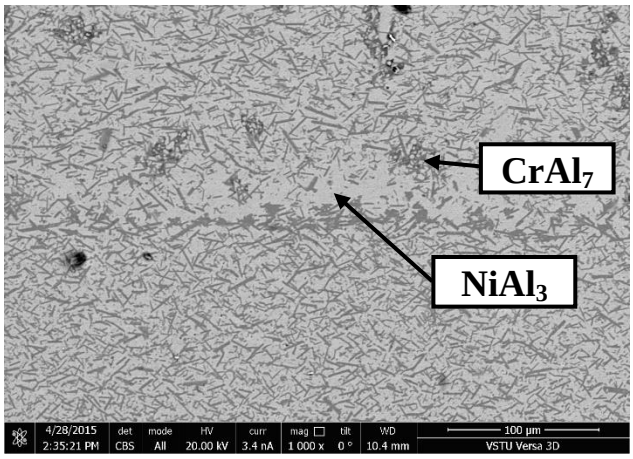


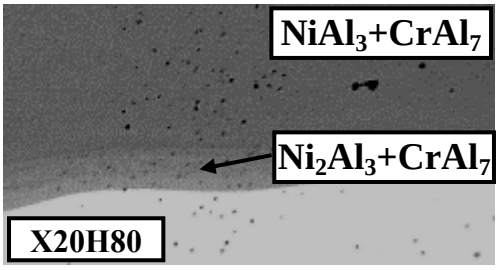
Рис. 3.34. Дифрактограмма, снятая с поверхности образца со стороны алюминиевого слоя после ТО 700 °С, 1 ч



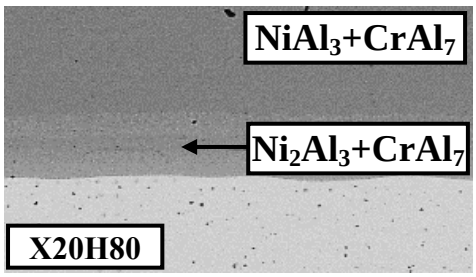
а



б



в



г

Рис. 3.35. СЭМ - изображения ДЗ в СКМ АД1+Х20Н80 после ТО 700°С:*а, в* – 10 ч; *б, г* – 25 ч

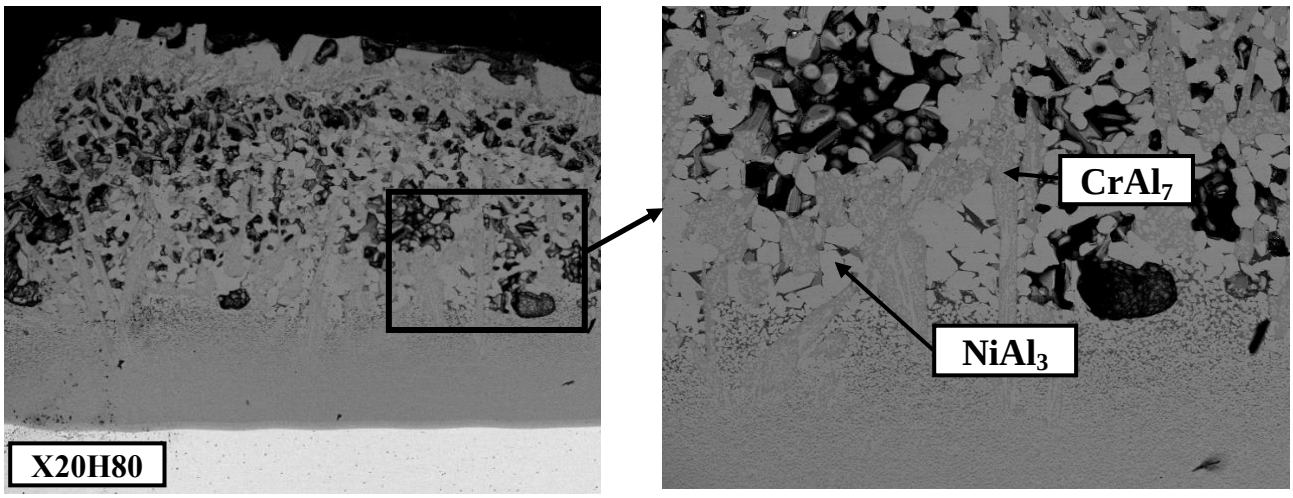
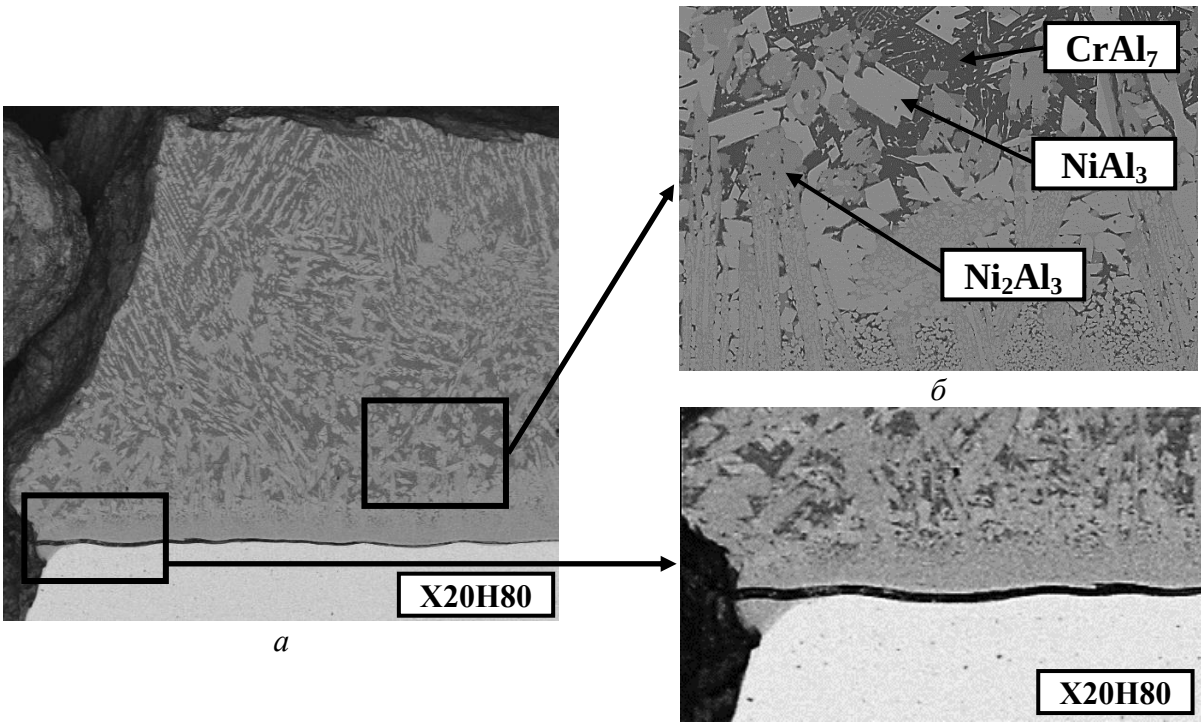


Рис. 3.36. СЭМ - изображения ДЗ в СКМ АД1+Х20Н80 после ТО 750°С, 1 ч

С целью изучения возможности трансформации структуры и фазового состава ДЗ, полученной при жидкофазном взаимодействии, были проведены повторные нагревы при 800-900 °С –температурах, превышающих температуры плавления интерметаллидов $CrAl_7$ ($t_{пл}^{max}$ = 790°С) и $NiAl_3$($t_{пл}$ = 854°С). Так, например, после предварительного нагрева 700 °С, 5 ч и повторной ТО образцов по режиму 800 °С, 1 ч происходило формирование трехфазной крупнодисперсной ДЗ состава Ni_2Al_3+$NiAl_3$+$CrAl_7$ (рис. 3.37). Однако во всех случаях ТО при указанных температурах приводила при охлаждении к образованию трещины на границе со сплавом Х20Н80 (рис. 3.37, *в*) и разрушению композита. Наиболее вероятной причиной разрушения являются термические напряжения, возникающие при охлаждении из-за разности коэффициентов термического расширения ДЗ и сплава Х20Н80.



а *б* *в*

Рис. 3.37. СЭМ - изображения ДЗ (*а*) и ее отдельных фрагментов (*б, в*) в СКМ АД1+Х20Н80 после повторной ТО 800°С, 1 ч

Выводы к главе III:

1. Локальные участки оплавленного металла на межслойной границе сваренного взрывом алюминия АД1 со сплавом Х20Н80 наблюдаются во всем исследованном диапазоне скоростей соударения (420 - 580 м/с). Они состоят из смеси интерметаллидов и твердых растворов $NiAl_3$+Cr(Al)+Al(Cr). Увеличение скорости соударения, а, соответсвенно, и времени существования оплава, приводит к появлению в их составе частиц сплава Х20Н80 и интерметаллида Ni_2Al_3. Диффузионные прослойки, формирующиеся при термообработке, на первом этапе повторяют контур оплава, а затем, по мере увеличения ее продолжительности, «поглощают» его, выравнивая свой стехиометрический состав.

2. Диффузионная зона, формирующаяся в композите АД1+ Х20Н80 при твердофазной диффузии, состоит из трех прослоек: со стороны Х20Н80 образуется прослойка со столбчатой структурой, состоящей из Ni_2Al_3 с мелкодисперсными включениями $CrAl_7$, а со стороны алюминия - $CrAl_7$. Между ними находится механическая смесь $NiAl_3$ и $CrAl_7$, причем дисперсность

включений $CrAl_7$ по мере приближения к границе с Х20Н80 уменьшается. Микротвердость входящих в состав диффузионной зоны прослоек практически не зависит от температурно-временных режимов термообработки и составляет, в среднем, 11,7 ГПа – со стороны сплава Х20Н80 и 6,5 ГПа – со стороны алюминия АД1. Рост диффузионной зоны происходит за счет изменения толщины, как алюминия, так и сплаваХ20Н80.

3. Формирование двухфазного слоя $NiAl_3$+$CrAl_7$ обусловлено составом сплава Х20Н80 (твердый раствор Cr в Ni) и разницей в диффузионной подвижности Cr и Ni, приводящей к подавлению роста сплошного слоя фазы $CrAl_7$. Полученные в результате обработки экспериментальных данных уравнения позволяют рассчитывать энергии активации зарождения и роста диффузионных прослоек, входящих в состав диффузионной зоны, и обоснованно назначать оптимальные режимы высокотемпературных нагревов для формирования их требуемых толщин. Кинетика роста диффузионной зоны в композите АД1+Х20Н80 не зависит от степени пластической деформации при их обработке давлением (прокатка, изгиб).

4. Термообработка композита АД1-Х20Н80 при температуре выше температуры плавления алюминия приводит к формированию на месте алюминия многослойной структуры. У поверхности располагается слой интерметаллида $CrAl_7$, далее – промежуточный двухфазный слой состава $CrAl_7$ + $NiAl_3$, и со стороны Х20Н80 располагается слой Ni_2Al_3 с включениями $CrAl_7$. Увеличение температуры и времени термообработки приводит к увеличению дисперсности структуры промежуточного слоя, росту толщины прослойки Ni_2Al_3+ $CrAl_7$ и деградации слоя $CrAl_7$ благодаря увеличению концентрации Ni в результате диффузионных процессов. Повторная термообработка при температурах выше температур плавления интерметаллидов $CrAl_7$ и Ni_3Al приводит к разрушению композита по границе со сплавом Х20Н80.

ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СЛОИСТЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Ni-Cr-Al

Полученные в главе III результаты легли в основу предложенной технологической схемы получения жаростойких покрытий системы Ni-Cr-Al, включающей следующие этапы:

1. Изготовление биметаллической заготовки (сплав Х20Н80-подложка).

2. Обработка давлением, позволяющая получать на подложке требуемую толщину сплава Х20Н80.

3. Нанесение на слой Х20Н80 биметаллической заготовки алюминиевого слоя толщиной, достаточной для его самопроизвольного отделения от диффузионной зоны (ДЗ) на границе Х20Н80-Al при охлаждении после термообработки.

4. Термообработка, обеспечивающая в результате твердофазной диффузии формирование слоистого покрытия заданной толщины.

Такая последовательность операций комплексного технологического процесса позволяет реализовать высокую прочность сцепления покрытия с основой и максимально приблизить форму получаемого материала или полуфабриката к форме готового изделия.

Для практической реализации предложенного технологического процесса в рамках данной главы приведены результаты исследований, касающихся как условий формирования покрытий системы Ni-Cr-Al, так и их термической стабильности.

4.1 Формирование слоистого покрытия

Слой алюминия АД1 (толщиной 0,6 - 2 мм) наносили на сплав Х20Н80 (2-3,5 мм) методом сварки взрывом на режимах, приведенных во второй главе.

Термическую обработку проводили при 630 °С в течении 100 ч, что позволило получить между алюминием и сплавом Х20Н80 диффузионную зону толщиной ≈ 310 мкм.

После термообработки происходило самопроизвольное отделение алюминиевого слоя от диффузионной зоны, наиболее вероятной причиной которого являются термические напряжения, возникающие из-за разницы в коэффициентах термического линейного расширения (КТЛР) составляющих слоистого композита.

Экспериментально установлено, что изменение соотношения исходных толщин АД1 ($\delta_{АД1}$) и Х20Н80 ($\delta_{Х20Н80}$) меняет положение плоскости разрушения в диффузионной зоне. Так, например, при $k = \delta_{АД1}/\delta_{Х20Н80} = 0{,}18$ разрушение происходило по прослойке 1 (рис. 4.1, *а*), а при $k = 1$ – по границе прослоек 2 и 3 (рис. 4.1, *б*). В первом случае толщина покрытия определяется суммарной толщиной прослоек 2 и 3, а во втором – толщиной прослойки 3.

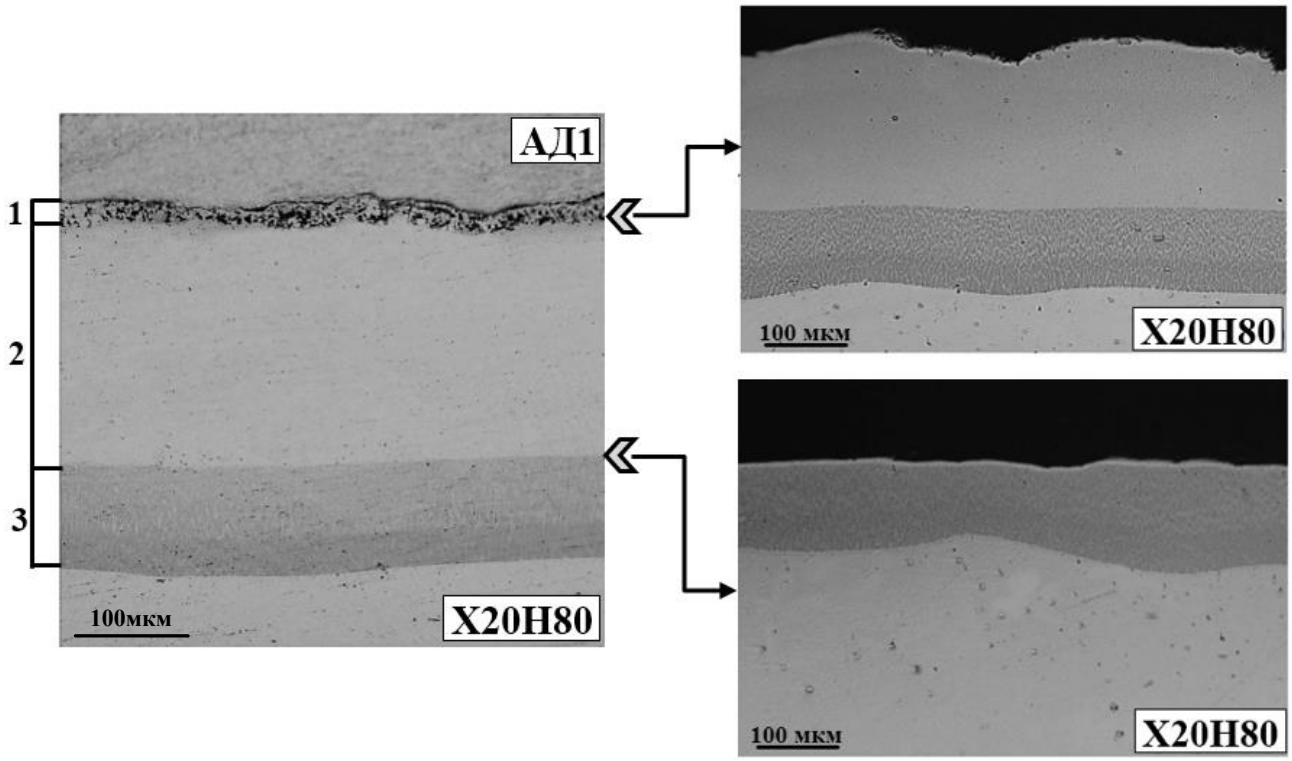


Рис.4.1. Микроструктура диффузионной зоны, сформированной при ТО 630°С, 100ч, до и после отделения алюминиевого слоя при охлаждении: *а* - $k = 0{,}18$; *б* - $k = 1$

Для оценки влияния соотношения толщин $\delta_{АД1}/\delta_{Х20Н80}$ на распределение термических напряжений в поперечном сечении слоистого композита и

граничного значения коэффициента k использовали пакет прикладных программ *COMSOL Multiphysics*. В качестве модели использовались композиты АД1-Д3-Х20Н80 и АД1-Д3-Х20Н80-основа (медь М1, сталь 40Х9С2 или 10Х23Н18).

Анализ полученных эпюр термических напряжений (рис.4.2) показал, что пик растягивающих напряжений всегда находится в диффузионной зоне. При $k \leq 0{,}3$ он располагается (координата x на рис. 4.3) на границе слоев 1 и 2, а при $k > 0{,}3$ - на границе слоев 2 и 3.На рис. 4.4. показаны положения максимумов растягивающих напряжений для значений k = 0,18 и 0,5.

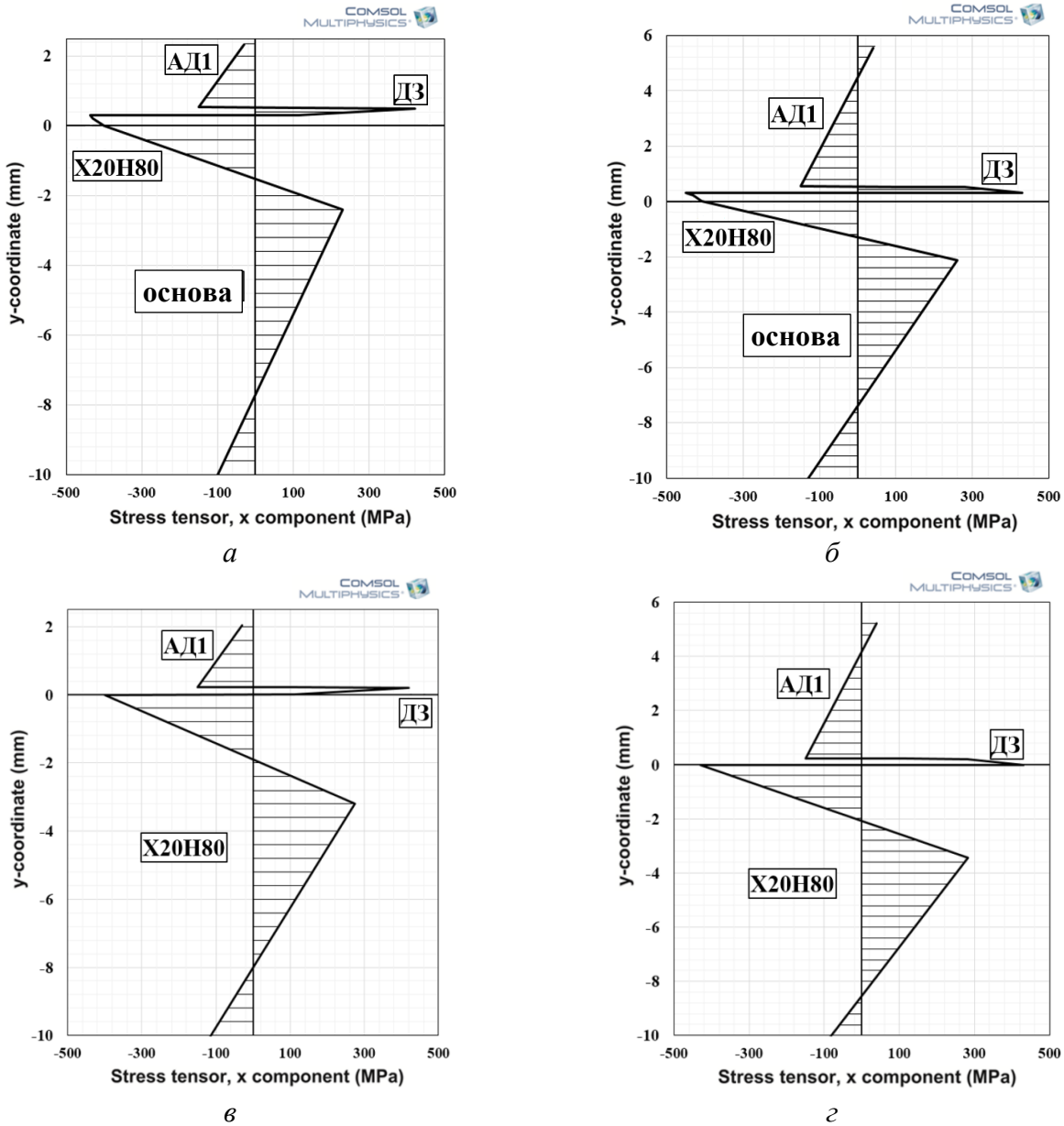


Рис. 4.2. Эпюры термических напряжений в СКМ основа + Х20Н80+Д3+АД1 (*а*, *б*) и Х20Н80+Д3+АД1 (*в*, *г*) после охлаждения с температуры 630°С (выдержка 100 ч): *а, в* – k = 0,18; *б, г* – k = 0,5

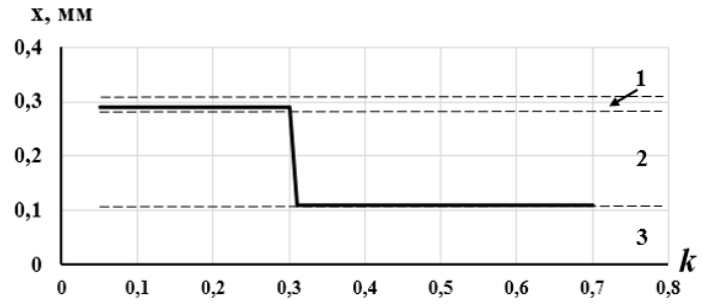
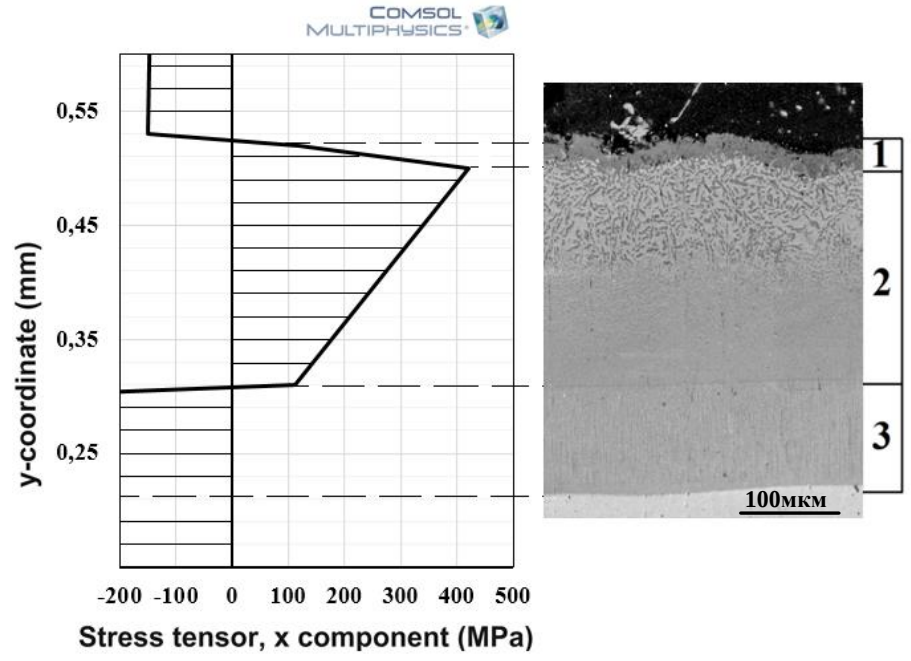
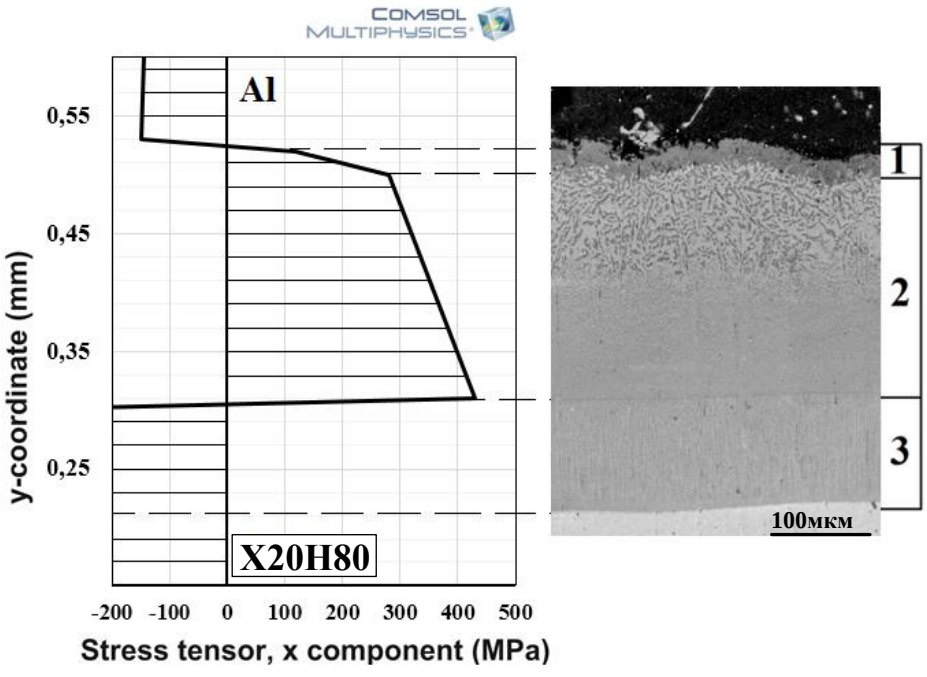


Рис. 4.3. Зависимость положения координаты x максимума растягивающих напряжений от коэффициента *k*



а



б

Рис.4.4. Положение максимума растягивающих напряжений при: *а* - *k* = 0,18; *б* - *k* = 0,5.

Использование полученных в результате моделирования данных позволяет варьированием значения коэффициента k формировать покрытие требуемой толщины.

В силу того, что сплав Х20Н80 используется как подслой и имеет высокую стоимость его толщину при создании слоистого жаростойкого покрытия необходимо выбирать с учетом следующего. С одной стороны, толщина слоя Х20Н80 должна обеспечить формирование диффузионной зоны при термообработке, а с другой – возможность получения композита с помощью сварки взрывом. Поскольку для обеспечения целостности плакирующего слоя в биметалле после сварки взрывом, его толщина должна быть не менее 0,8-1 мм [142], для получения меньшей толщины Х20Н80 необходимо применять либо механическую обработку, либо обработку давлением (см. гл. III).

Толщина Al определяется возможностью получения композита с помощью сварки взрывом и выбором места разрушения диффузионной зоны после термообработки, зависящим от соотношения $k = \delta_{Al}/\delta_{П}$, где $\delta_{П}$ - толщина подложки, включающая в себя толщины слоя Х20Н80 и защищаемого изделия.

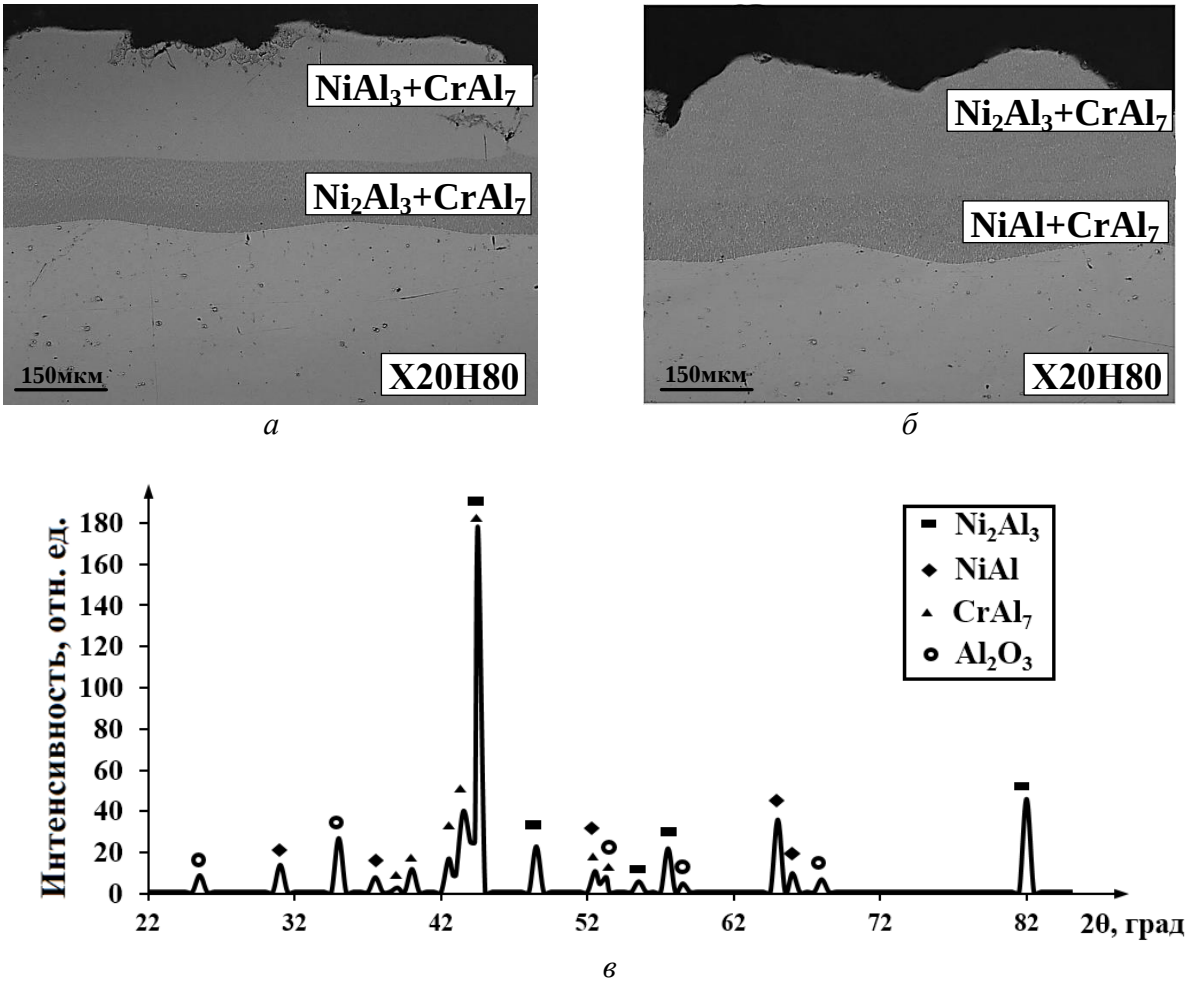
4.2 Влияние высокотемпературной термообработки на трансформацию структуры, фазового и химического состава слоистых покрытий системы Ni-Cr-Al

В соответствии с существующими представлениями [78, 79, 81, 120, 123, 143, 144] срок службы слоистого покрытия из-за наличия градиента концентраций на границе «Х20Н80– покрытие» определяется кинетикой диффузионных процессов, приводящих к снижению поверхностного содержания Al ниже критического уровня, необходимого для формирования защитной пленки Al_2O_3.

В связи с этим научный и практический интерес представляет исследование влияния высокотемпературной термообработки на

последовательность и кинетику фазовых превращений в разработанных покрытиях.

Исследование структуры, химического и фазового состава проводилось на покрытиях с фазовым составом (Ni_2Al_3+$CrAl_7$),в которых отсутствует легкоплавкий интерметаллид $NiAl_3$($T_{пл}$=854 ^oC), для трансформации которого в Ni_2Al_3 требуется проводить дополнительную термообработку. Например, в покрытии толщиной 310 мкм с фазовым составом $CrAl_7$+$NiAl_3$+Ni_2Al_3 ТО при температуре 630°С позволяет произвести фазовый переход $NiAl_3$→Ni_2Al_3 за 45ч (рис. 4.5).



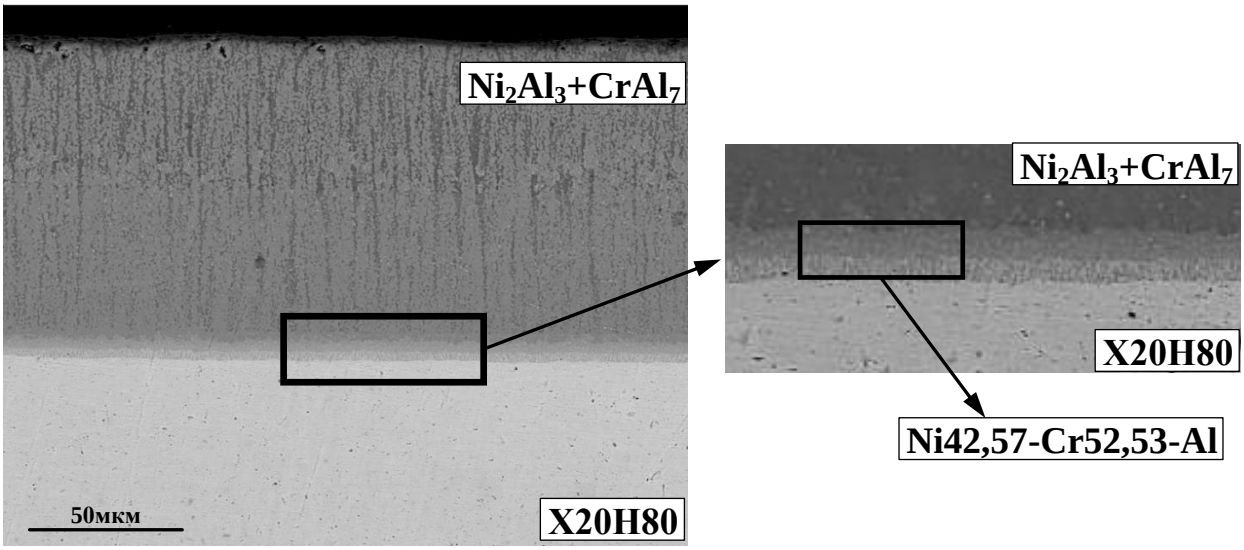
а *б*

в

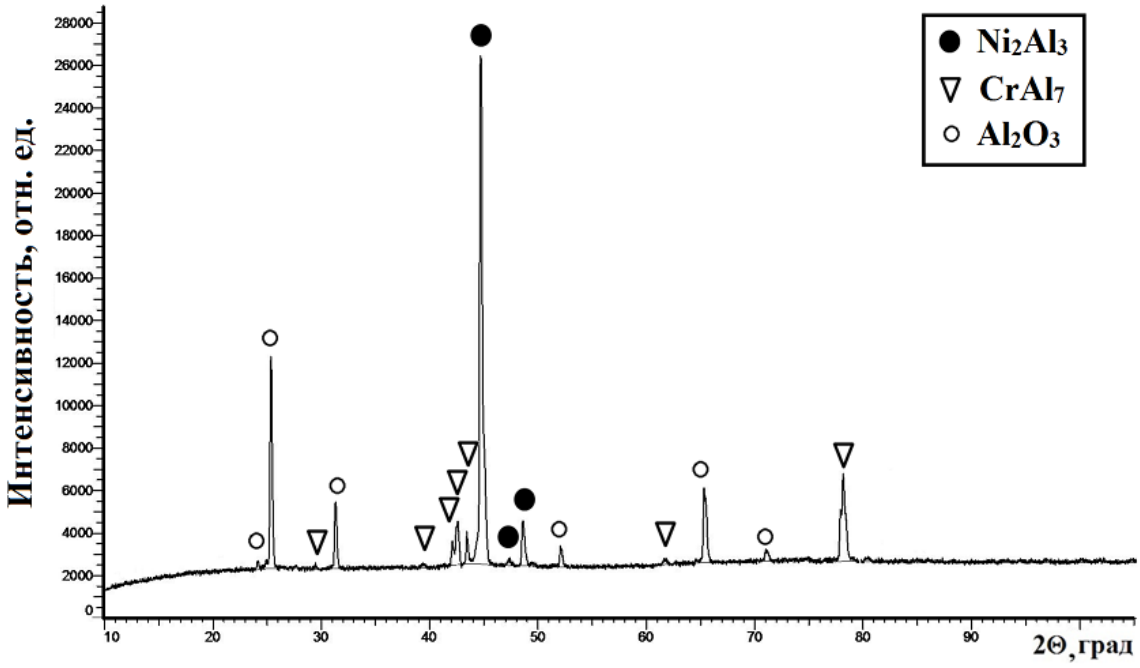
Рис.4.5.Микроструктура покрытия с фазовым составом $CrAl_7$+$NiAl_3$+Ni_2Al_3 до (*а*), после ТО по режиму 630°С, 45 ч (*б*) с результатами РФА (*в*)

Термообработку проводили в диапазоне 700-1100 ^{o}С с временами выдержки 10-500 ч.

Анализ СЭМ-изображений и элементного состава покрытия после термообработки при 700°С показал, что при 10 ч выдержке на границе Х20Н80-покрытие (Ni_2Al_3+$CrAl_7$) формируется вторичная реакционная зона (ВРЗ) с повышенной концентрацией Cr (Ni - 42,57 мас.%, Cr - 52,53 мас.%) толщиной около 6 мкм (рис.4.6).



а



б

Рис.4.6. СЭМ-изображение структуры (а) и дифрактограмма (б) покрытия после ТО 700°С, 10 ч

Термообработка по режиму 800°С,10 ч приводит к частичному растворению интерметаллида $CrAl_7$ и образованию многослойной структуры. Первый слой представляет собой Ni_2Al_3с включениями $CrAl_7$ (слой 1, рис. 4.7); второй (слой 1', рис. 4.7) – твердый раствор Cr на основе Ni_2Al_3; далее следуют твердый раствор Cr на основе NiAl (слой 2, рис. 4.7) и ВРЗ (слой 3, рис. 4.7), состоящая из смеси твердых растворов Cr(Al, Ni) (темные включения) и Ni(Cr).

Элементный состав слоев приведен в таблице 4.1. Увеличение времени выдержки приводит к полному растворению $CrAl_7$, насыщению слоев покрытия Ni и фазовому переходу Ni_2Al_3 → NiAl в слое 1. При 50 ч выдержке слои 1 и 2 (рис. 4.8) имеют одинаковый фазовый состав NiAl(Cr) и отличаются лишь различной концентрацией Ni (64 и 73 мас.% соответственно). В ВРЗ происходит увеличение содержания Cr и рост размера включений Cr(Al, Ni). (область 3, рис.4.8, табл.4.1).

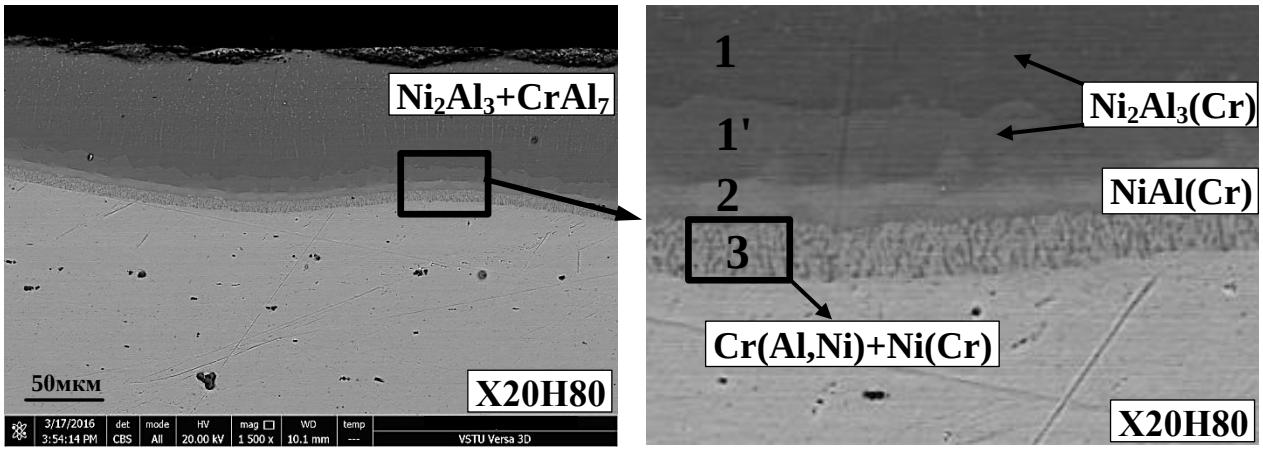
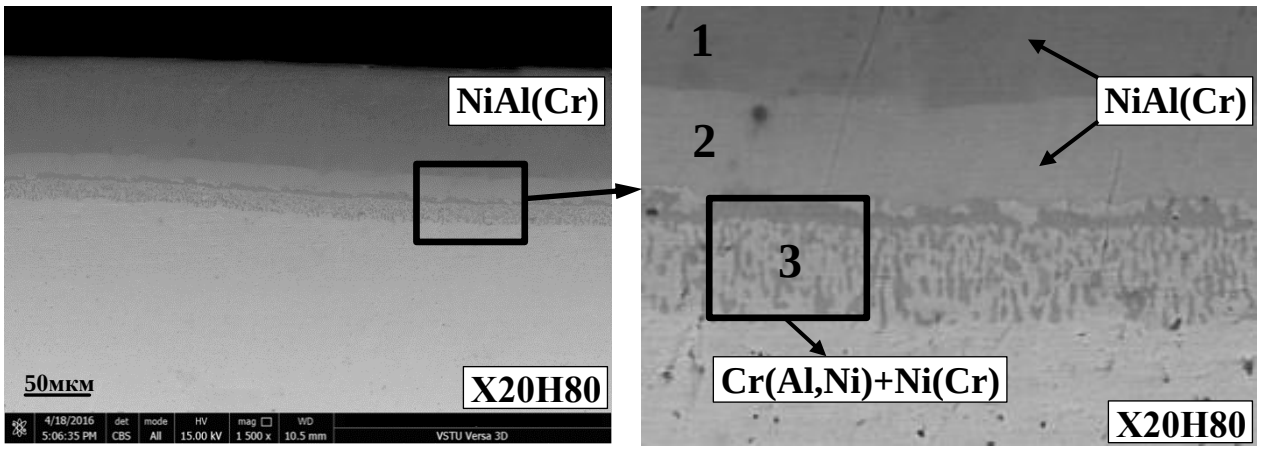
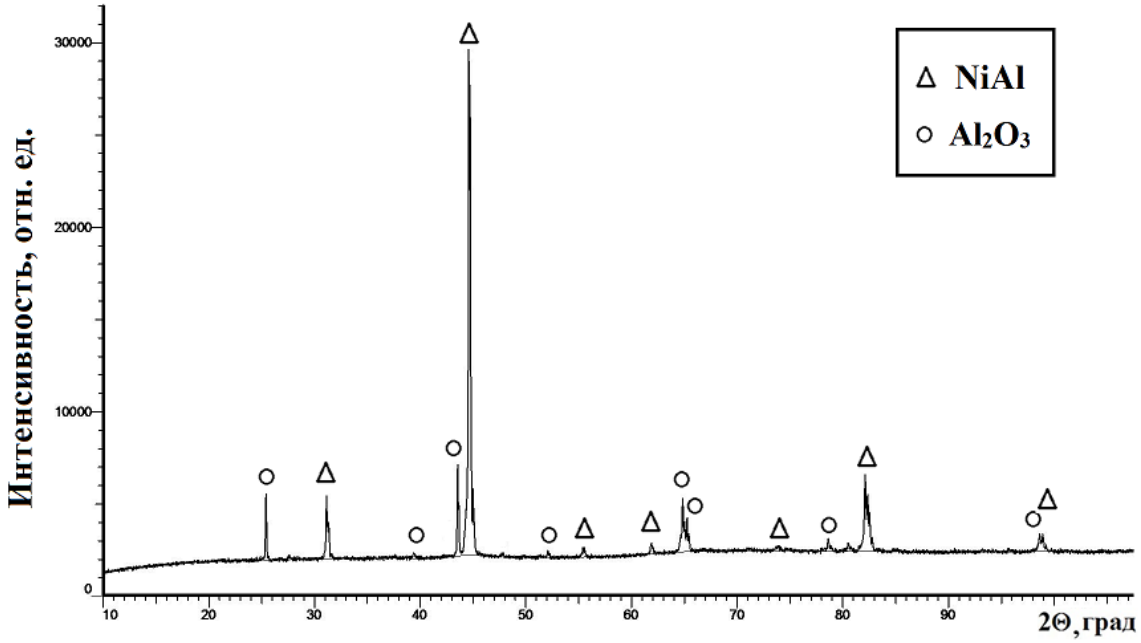


Рис. 4.7.СЭМ-изображение структуры покрытия после ТО 800 °С, 10ч



а



б

Рис.4.8. СЭМ-изображение структуры(а) и дифрактограмма (б) покрытия после ТО 800 ^{o}C, 50 ч

Увеличение температуры термообработки до 900°C интенсифицирует диффузионные процессы, концентрация Ni в покрытии возрастает. Покрытие представляет собой трехслойную систему (рис. 4.9-4.10): слои 1 и 2 – NiAl(Cr) с концентрацией Ni66,30 и 71,99 мас.% при 10ч и 68,02 и 74,75 мас.% при 50 ч соответственно. В слое ВРЗ рост включений Cr(Al, Ni) происходит более интенсивно, чем при 800°C, а содержание Cr в них с увеличением времени выдержки растет от81,94 до 88,3 мас.% (табл. 4.2).

Таблица 4.1

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

Элемент	Содержание элемента, мас. %			
	Слой 1	Слой 1'	Слой 2	Темные включения в области 3
800С, 10ч				
Ni	56,36	60,20	69,40	32,85
Cr	5,04	4,23	5,10	64,72
Al	38,6	35,57	25,58	2,43
800С, 50ч				
Ni	64,42		72,86	14,14
Cr	5,43		5,61	85,16
Al	30,16		21,53	0,70

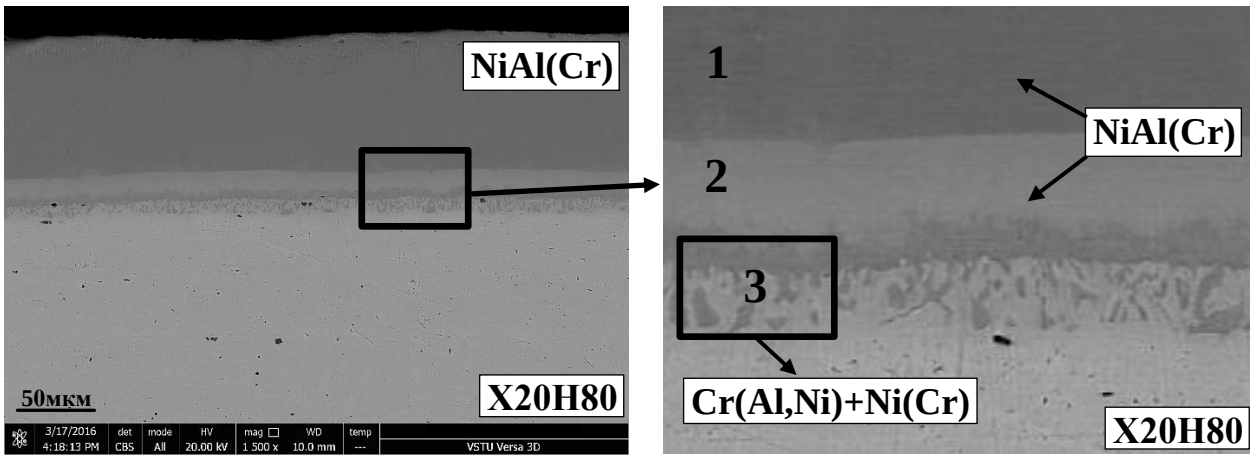
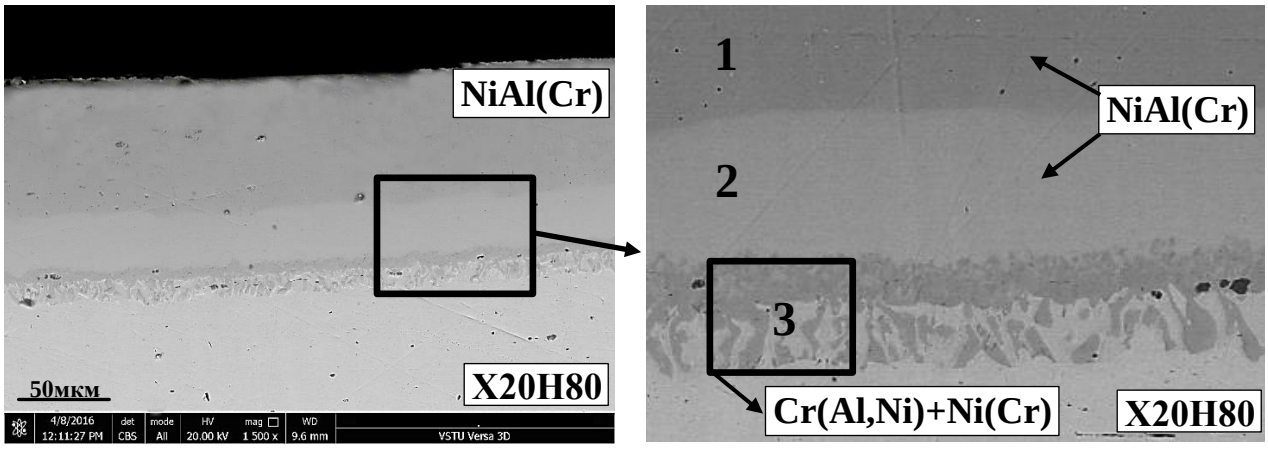
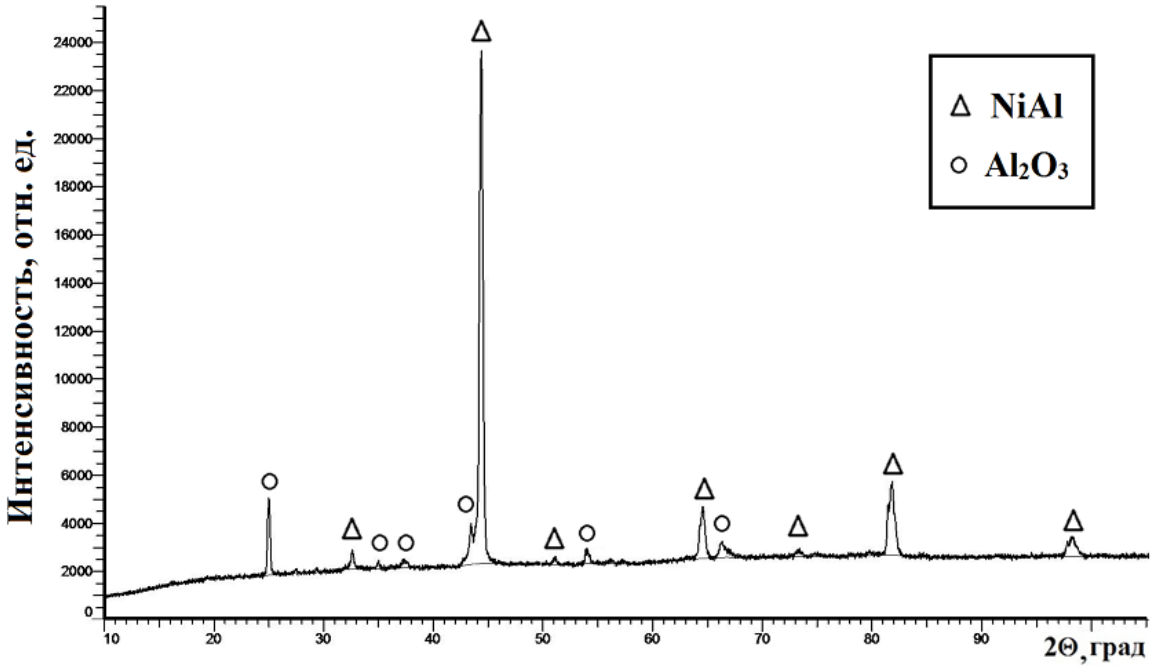


Рис.4.9. СЭМ-изображение структуры покрытия после ТО при 900 °С, 10ч



а



б

Рис.4.10.СЭМ-изображениеструктуры (а) и дифрактограмма (б) покрытия после ТО 900 °С, 50 ч

Таблица 4.2

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

Элемент	Содержание элемента, мас. %		
	Слой 1	Слой 2	Темные включения в области 3
900С, 10ч			
Ni	66,30	71,99	18,18
Cr	4,88	5,40	81,94
Al	28,82	22,6	0,88
900С, 50ч			
Ni	68,02	74,75	8,28
Cr	5,20	4,23	88,3
Al	26,78	21,02	3,42

При 1100 °С после 50 ч выдержки в структуре покрытия присутствуют только два слоя: NiAl(Cr) и ВРЗ, которая состоит только из твердых растворов на основе Cr со средним содержанием последнего ~ 86 мас. % (рис.4.11-4.12, табл. 4.3).

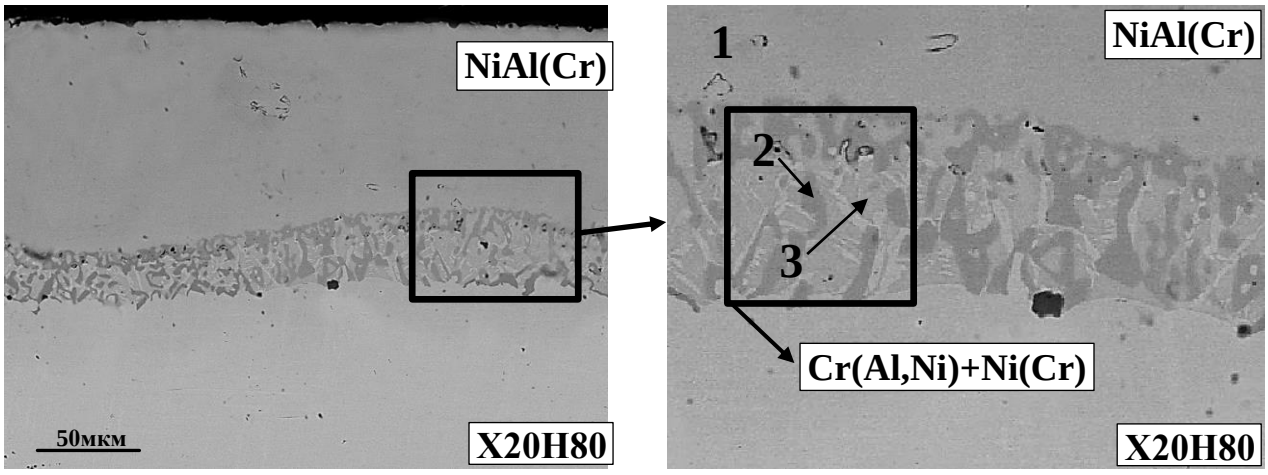


Рис.4.11.СЭМ-изображение структуры покрытия после ТО 1100 °С, 10ч

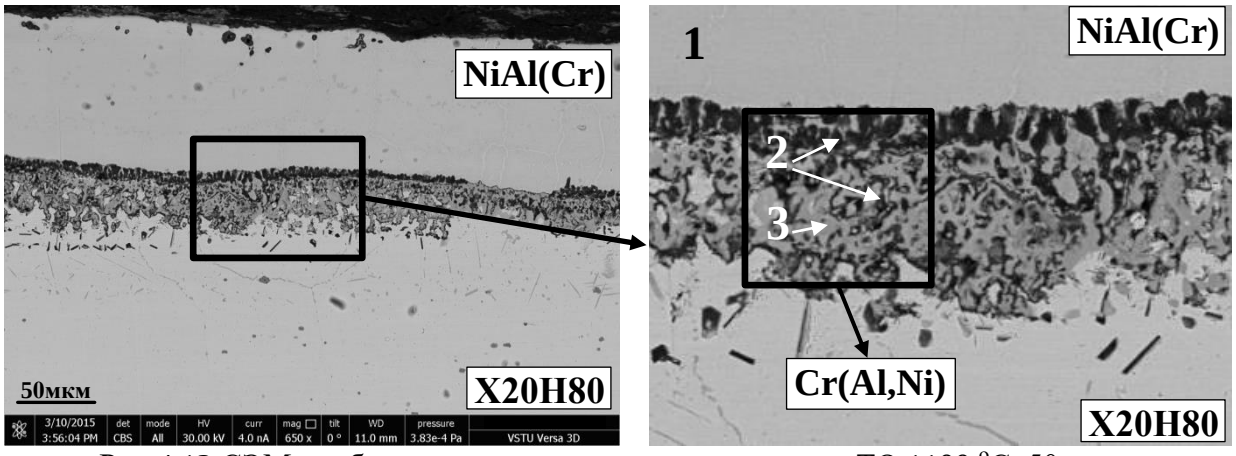


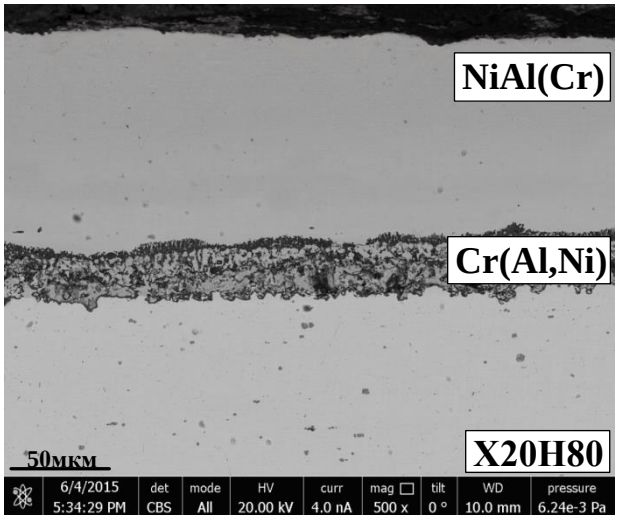
Рис.4.12.СЭМ-изображениеструктуры покрытия после ТО 1100 °С, 50ч

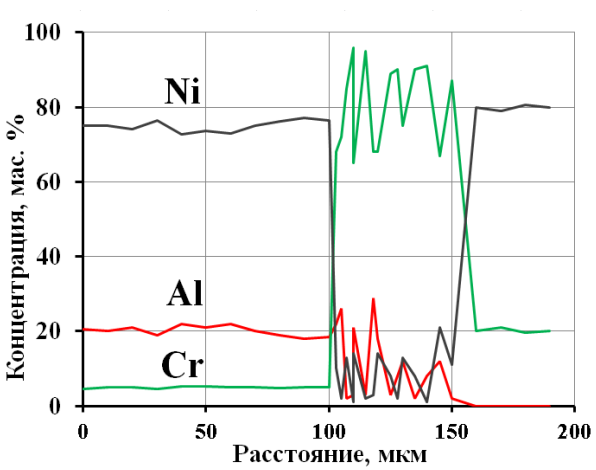
Таблица 4.3

Результаты микрорентгеноспектрального анализа

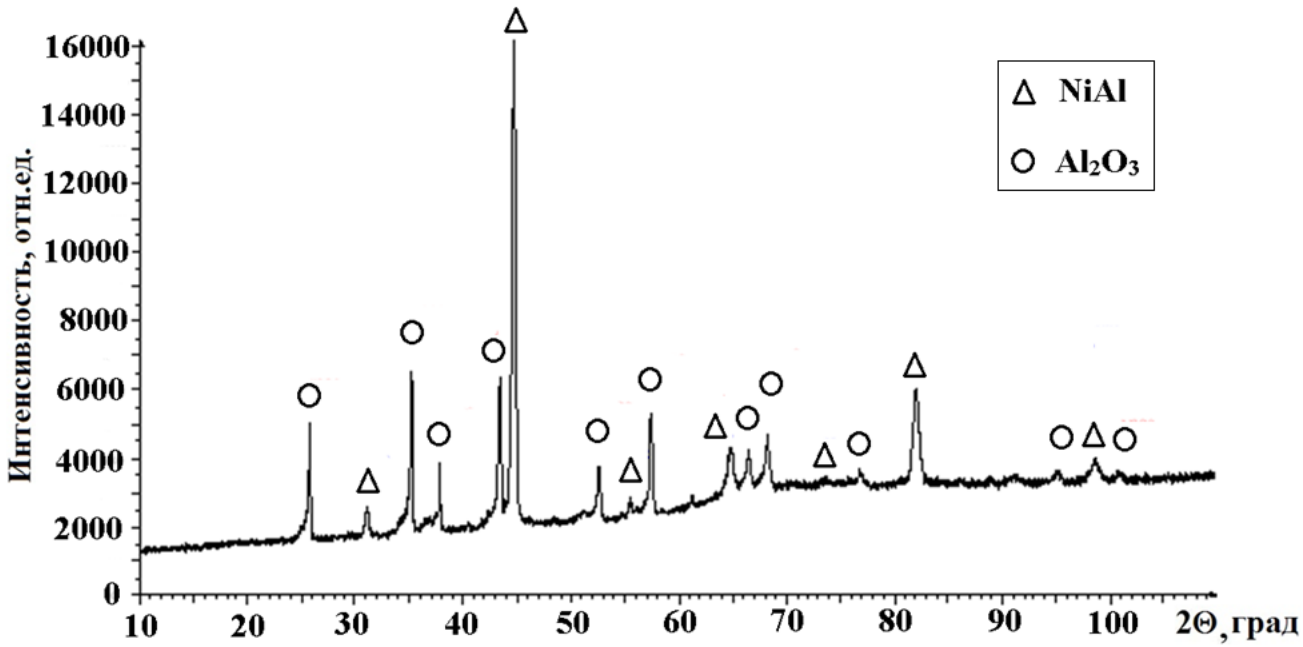
Элемент	Содержание элемента, мас. %		
	Слой 1	Точка 2	Точка 3
1100°С, 10ч			
Ni	73,36	7,39	5,86
Cr	4,32	76,63	92,12
Al	22,32	15,98	2,02
1100°С, 50ч			
Ni	75,26	5,87	2,68
Cr	5,13	76,11	95,34
Al	19,61	18,02	1,98

Увеличение времени выдержки до 100 ч не привело к каким-либо существенным структурным или фазовым изменениям в покрытии (рис. 4.13, а). На дифрактограмме, снятой с его поверхности, присутствуют рефлексы основной фазы NiAl(Cr), а также рефлексы Al_2O_3, свидетельствующие об образовании в процессе ТО оксидной пленки (рис. 4.13, *б*). ВРЗ состоит из твердых растворов Cr(Al, Ni) со средним содержанием Cr~85%.





а



б

Рис.4.13.СЭМ-изображение покрытия системы Ni-Cr-Al после ТО по режиму 1100°С, 100 ч с распределением элементов (*а*) и дифрактограмма, снятая с его поверхности (*б*)

Анализ результатов элементного и рентгеноструктурного анализа покрытия после 300 ч выдержки показал, что происходит фазовое расслоение (рис. 4.14). В структуре покрытия присутствуют две основные фазы: NiAl(Cr) и Ni_3Al(Cr). В ВРЗ практически не содержится Ni и она состоит из твердого раствора Cr(Al) с переменным содержанием Alи Cr. Дифрактограмма, снятая с поверхности покрытия после ТО 1100 °С, 300 ч приведена на рис. 4.15.

Исследование структуры покрытия после 400 ч выдержки показало значительное увеличение объемного содержания фазы Ni_3Al(Cr) – до 60 % (рис. 4.16, *а*). После 500 ч выдержки фазовый переход NiAl(Cr)→Ni_3Al(Cr) полностью завершается. Покрытие имеет двухслойную структуру: внешний слой Ni_3Al(Cr) и внутренний Cr(Al, Ni) (рис. 4.16,*б*).

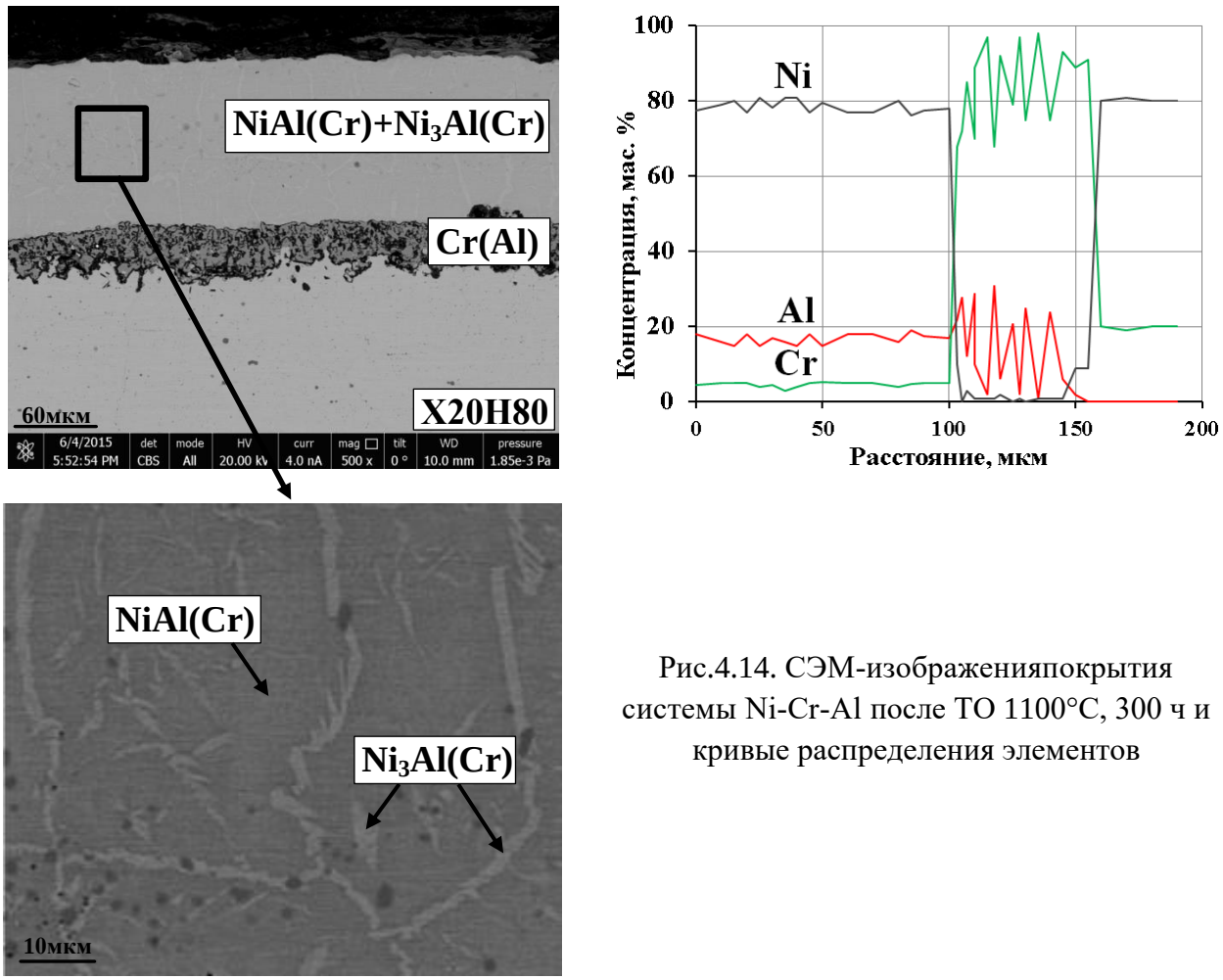


Рис.4.14. СЭМ-изображенияпокрытия системы Ni-Cr-Al после ТО 1100°С, 300 ч и кривые распределения элементов

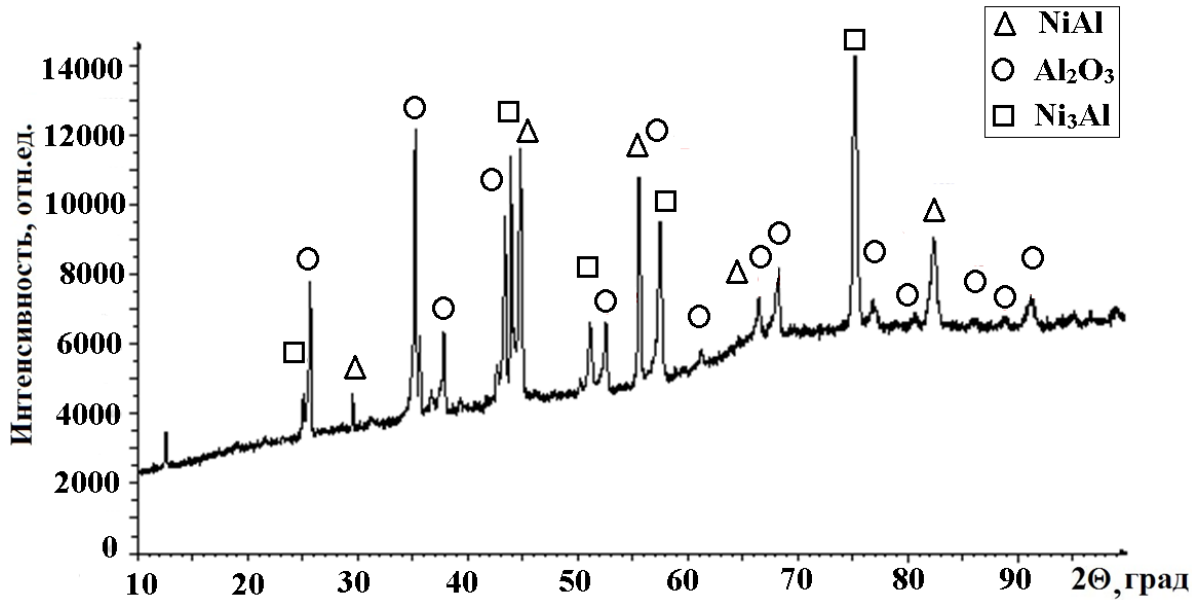


Рис.4.15.Дифрактограмма, снятая с поверхности покрытия после ТО 1100°С, 300 ч

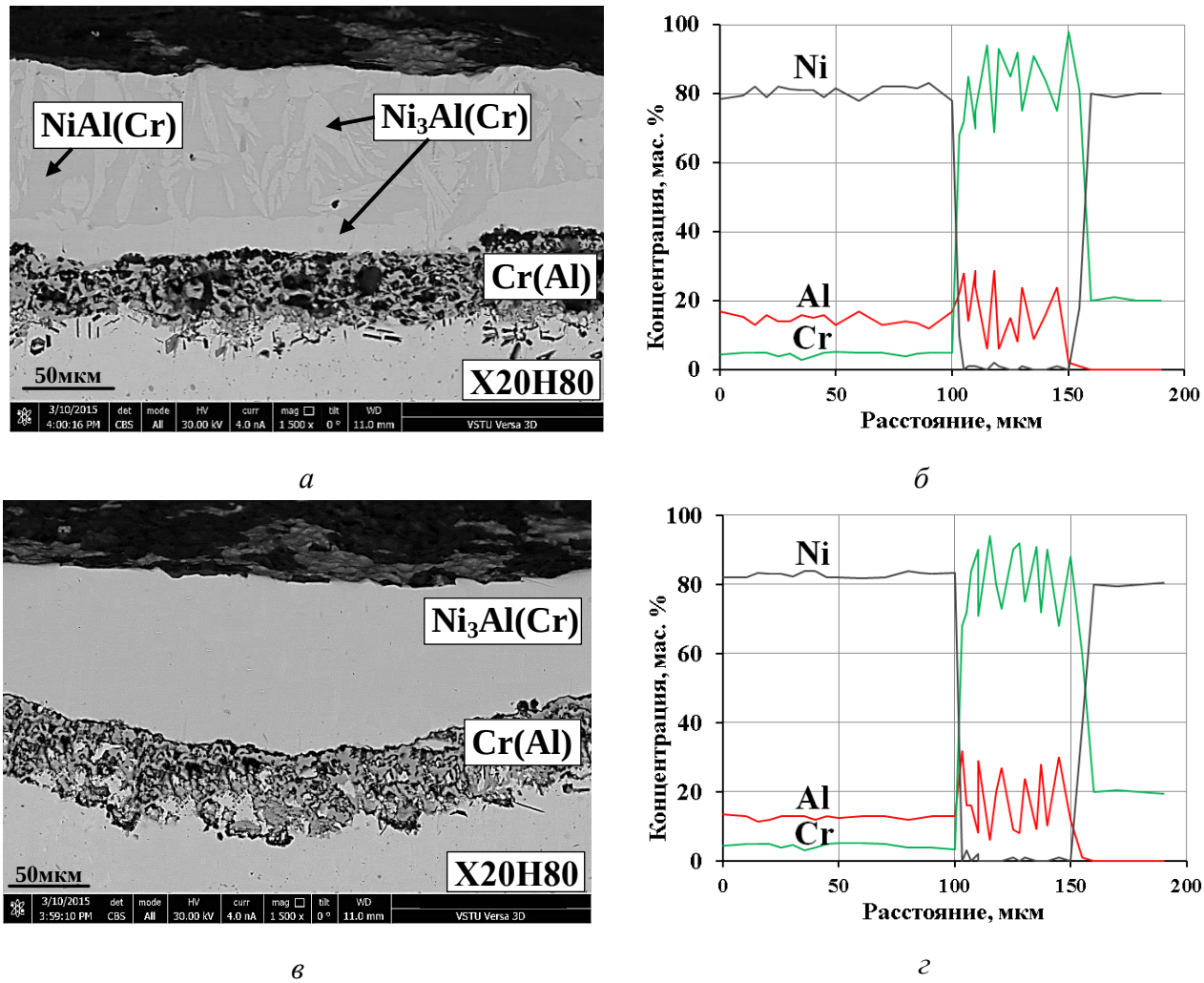


Рис.4.16. СЭМ-изображения (*а, в*) и линии распределения химических элементов по сечению образца (*б, г*) покрытия после ТО 1100°С: *а,б* – 400 ч; *в,г* – 500 ч

Таким образом, трансформация фазового состава покрытия при 1100 °С в исследованном временном диапазоне без учета ВРЗ идет в следующей последовательности Ni_2Al_3+$CrAl_7$ →Ni_2Al_3(Cr)+NiAl(Cr) →NiAl(Cr) →NiAl(Cr) + Ni_3Al(Cr) → Ni_3Al(Cr). По мере увеличения времени выдержки за счет диффузионного перераспределения элементов происходит выравнивание содержания Al, Ni и Cr по толщине покрытия. При этом слой ВРЗ насыщается Cr и играет роль диффузионного барьера (ДБ), предотвращающего проникновение атомов алюминия в подложку Х20Н80 и обеспечивающего в исследованном временном диапазоне его содержание в покрытии не менее 15 мас. %.

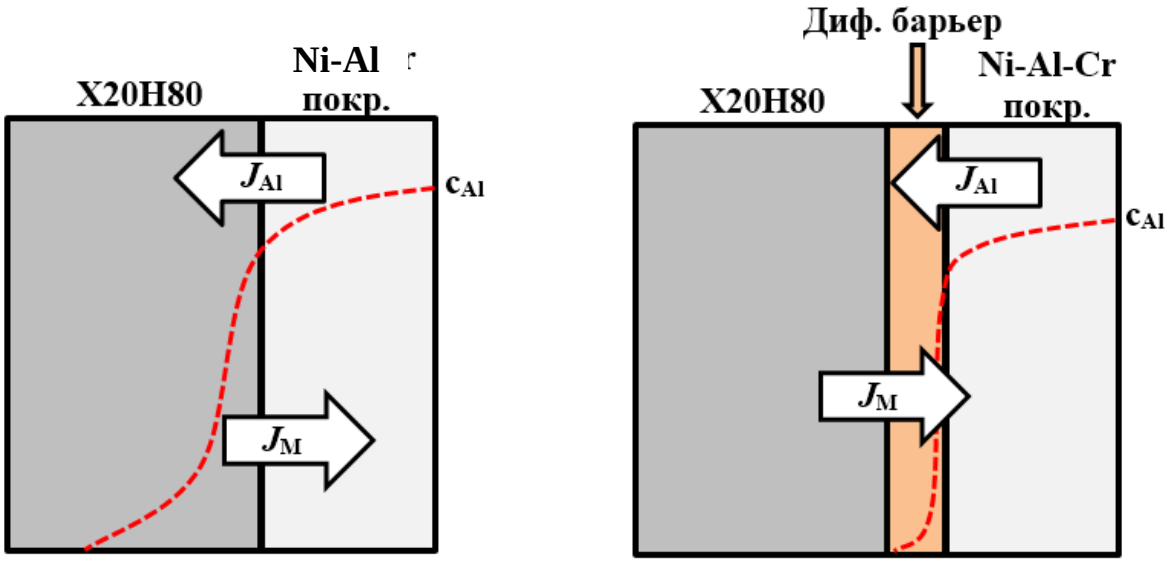
Срок службы алюминидного покрытия напрямую зависит от протекания диффузионных процессов на границе «покрытие-подложка» (в данном случае в качестве подложки рассматривается подслой Х20Н80). По закону Фика возникающие диффузионные потоки алюминия из покрытия J_{Al}:

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

где D_{Al} – коэффициент диффузии Al; c – концентрация Al; и легирующих элементов из подложки J_M (рис. 4.17, *а*) 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. 4.17, *б*).

Формирование ДБ связывается в работе [145] с равновесием фаз на диаграмме состояния. На фазовой диаграмме Ni-Cr-Al при 1100 °C фаза α-Cr имеет общие коноды как с β-NiAl(Cr), так и с γ-Ni(Cr,Al) (рис. 4.18). Диффузионный путь изображен на диаграмме пунктирной линией от внешней стороны к внутренней a → b → c → d → Ni-20Cr.

Механизм формирования и роста ДБ согласно данным работы [146] обусловлен ограниченной растворимостью Cr в алюминидах Ni. Так, например, растворимость Cr в NiAl при температуре 1100 °C не превышает 5 мас.%. Наличие диффузионного потока J_M элементов из подложки вынуждает атомы Cr скапливаться на границе «Х20Н80-покрытие», что приводит к образованию богатых Cr фаз и формированию сплошной прослойки.



а *б*

Рис. 4.17. Схема взаимодействия подложки и алюминидного покрытия при отсутствии (*а*) и наличии (*б*) диффузионного барьера

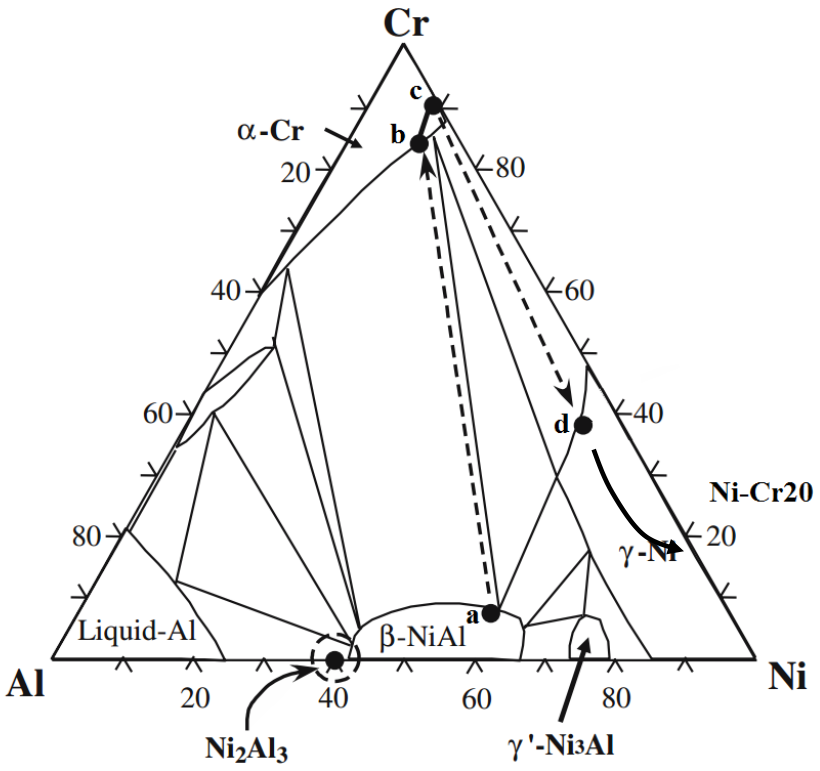


Рис. 4.18. Тройная диаграмма системы Ni-Cr-Al при 1100 °C

Из вышесказанного следует, что в исследованном временном диапазоне (до 500 ч) при 1100 °C на первом этапе формирования ДБ в нем происходит рост среднего содержания Cr до 87 мас.% (рис. 4.19), а далее, после завершения

перераспределения элементов в покрытии, начинается диффузия атомов Al в ДБ, что приводит к снижению среднего содержания Cr до 83 мас.%.

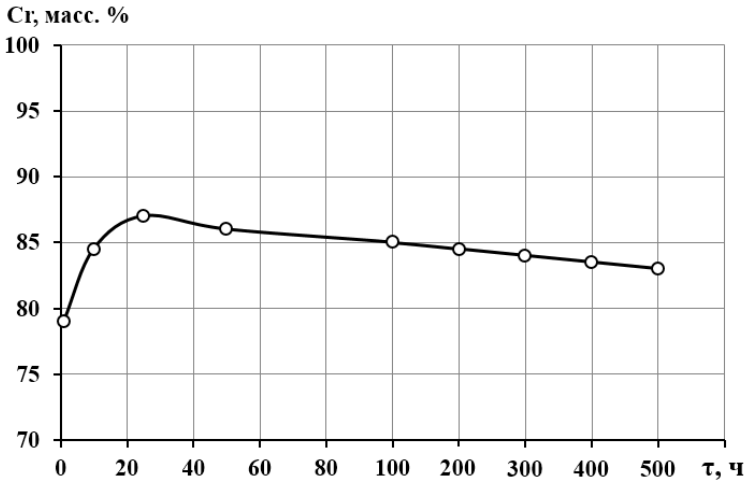


Рис. 4.19. Влияние времени выдержки при 1100 °С на среднее содержание Cr в ДБ

Температурно-временные условия термообработки оказывают влияние и на толщину диффузионного барьера (рис. 4.20). Рост толщины ДБ происходит в основном за счет уменьшения толщины сплава Х20Н80. После 100 ч выдержки при 1100 °С толщина диффузионного барьера практически не меняется и находится на уровне 55-58 мкм.

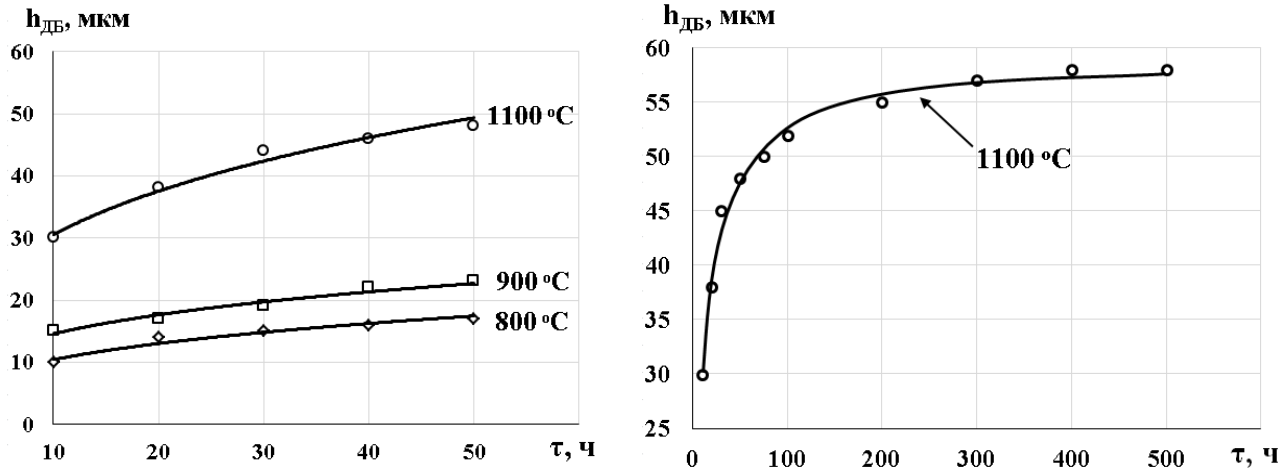
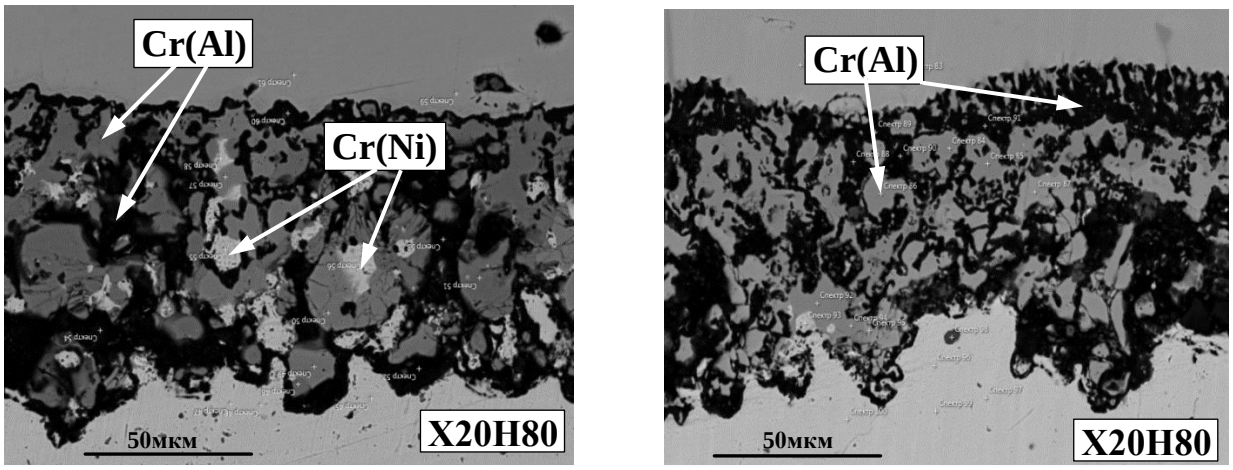


Рис. 4.20. Зависимость толщины ДБ от времени выдержки при ТО 800-1100°С

Анализ карт распределения элементов в поперечном сечении ДБ после термообработки при 1100°С показал, что содержание Ni в ДБ к 300 ч выдержки снижается до 0 %, а содержание Al растет (о чем свидетельствуют карты распределения элементов в температурном диапазоне 100-300ч). При этом

взаимодействие между ДБ и сплавом Х20Н80 отсутствует. Фазовый состав ДБ после 300 ч выдержки представляет собой твердый раствор Cr(Al) переменного состава (рис. 4.14, 4.16, 4.22).



а *б*

Рис.4.22. Микроструктуры ДБ после ТО 1100°С и выдержки в течение 100 (*а*) и 300 ч (*б*)

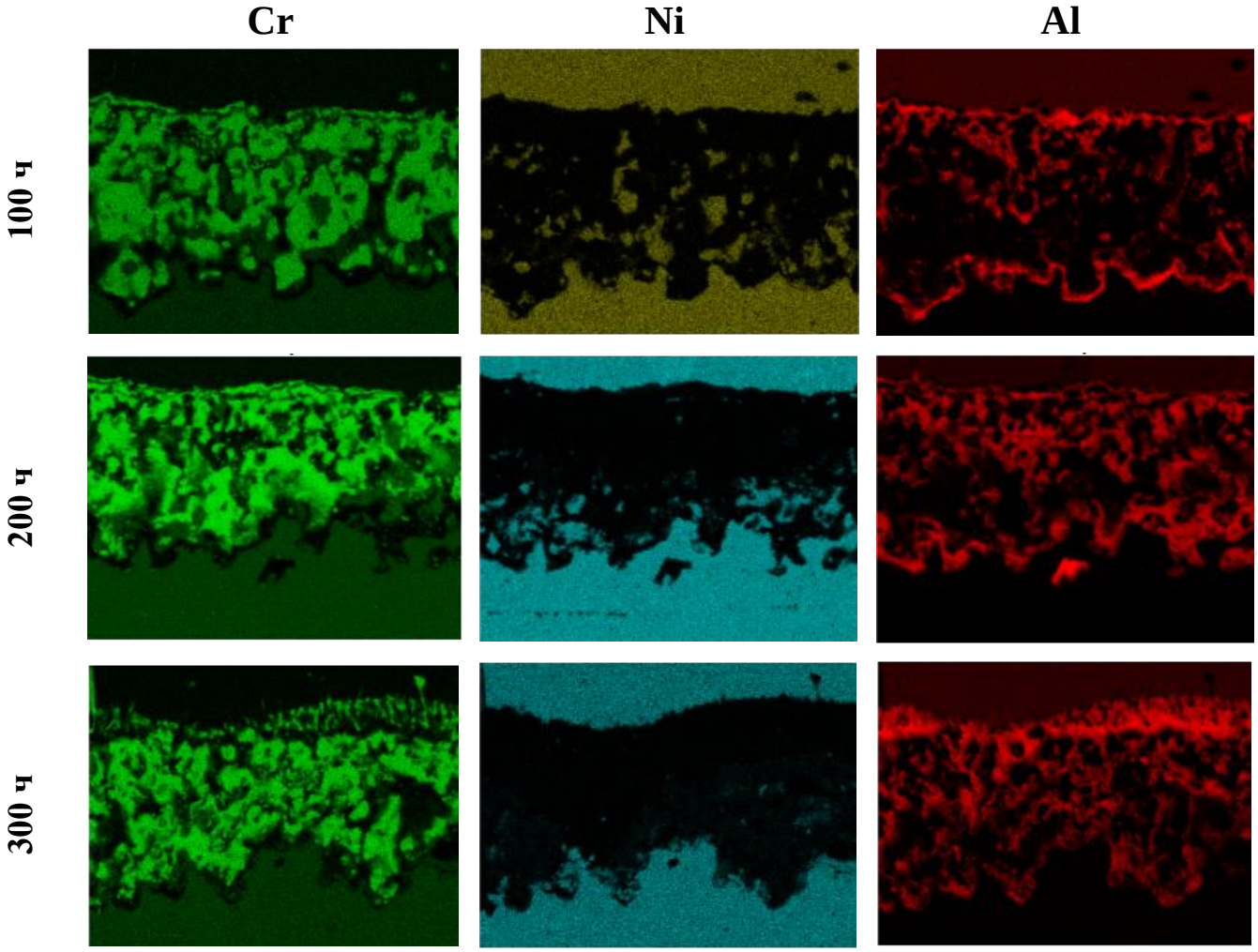


Рис. 4.23. Карты распределения элементов в ДБ после ТО 1100°С

Выводы к главе IV:

1. Охлаждение композита Х20Н80+АД1 после отжига, обеспечивающего формирование на его межслойной границе диффузионной зоны, состоящей из трех прослоек ($CrAl_7$, $NiAl_3$+$CrAl_7$ и Ni_2Al_3+$CrAl_7$), приводит к самопроизвольному отделению алюминиевого слоя, обусловленному действием растягивающих напряжений, превышающих при соотношении толщин слоев алюминия и сплава Х20Н80 $k < 0,3$ зональную прочность границ прослоек ($CrAl_7$)-($NiAl_3$+$CrAl_7$), а при $k > 0,3$ – ($NiAl_3$+$CrAl_7$)-(Ni_2Al_3+$CrAl_7$), и формированию слоистого Х20Н80/(Ni_2Al_3+$CrAl_7$)/($NiAl_3$+$CrAl_7$) либо Х20Н80/(Ni_2Al_3+$CrAl_7$) покрытия.

2. Фазовые превращения в слоистых покрытиях системы Ni-Cr-Al при высокотемпературных нагревах идут в следующей последовательности Ni_2Al_3+$CrAl_7$ →Ni_2Al_3(Cr)+NiAl(Cr) →NiAl(Cr) →NiAl(Cr) + Ni_3Al(Cr) → Ni_3Al(Cr). Увеличение температуры и времени термического воздействия приводит к выравниванию содержания Al, Ni и Cr по толщине покрытия за счет диффузионного перераспределения элементов и к формированию вторичной реакционной зоны с высоким содержанием хрома. Последняя играет роль диффузионного барьера, предотвращающего проникновение атомов алюминия в сплав Х20Н80 и обеспечивающего в исследованном временном диапазоне его содержание в покрытии не менее 15 мас. %, достаточное для формирования на его поверхности оксидной пленки Al_2O_3.

3. Формирование диффузионного барьера обусловлено ограниченной растворимостью Cr в алюминидах Ni. Наличие диффузионного потока Ni и Cr из сплава Х20Н80 в сформированное после первичной (630 °С, 100 ч) термообработки покрытие вынуждает атомы Cr скапливаться на границе Х20Н80-покрытие, что приводит к формированию сплошной прослойки твердого раствора переменной концентрации Ni и Al в Cr.

4. Рост диффузионного барьера происходит, в основном, за счет изменения толщины сплава Х20Н80. Интенсивность роста диффузионного барьера и содержание хрома в последнем определяются температурно-

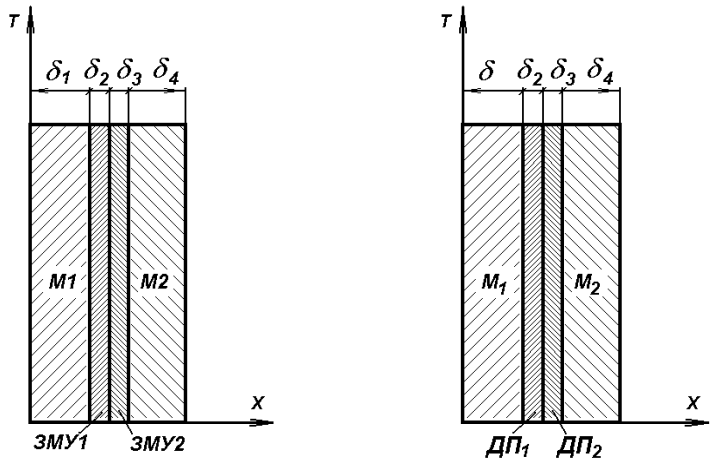
временными условиями нагрева. При толщине диффузионного барьера 55-60 мкм его дальнейший рост прекращается в результате блокировки диффузионного потока Ni из сплава Х20Н80 в покрытие.

ГЛАВА V. СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ КОМПОЗИТОВ И ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Ni-Cr-Al

5.1. Исследование теплофизических свойств слоистых композитов и покрытий системы Ni-Cr-Al

Поскольку теплопроводность является структурно-чувствительной характеристикой материала, то ее можно менять, варьируя структурное состояние композита. Это определяет необходимость специального комплексного исследования теплофизических свойств создаваемых слоистых жаростойких покрытий в зависимости от структурных факторов, к числу которых относятся: искажения кристаллической решетки в вблизи границы раздела слоев вследствие интенсивной пластической деформации под действием взрывного нагружения; наклеп металла при обработке давлением; диффузионные прослойки, возникшие после высокотемпературного нагрева.

В общем случае сваренный взрывом на оптимальных режимах биметалл, не содержащий на границе соединения непроваров, правомерно рассматривать как четырехслойную стенку, состоящую из двух слоев свариваемых металлов $М_1$и $М_2$и двух зон механического упрочнения $ЗМУ_1$ и $ЗМУ_2$, возникших при сварке (рис. 5.1, *а*). Отжиг биметалла может привести к исчезновению зон механического упрочнения и к появлению диффузионных прослоек (ДП) с одной или обеих сторон от границы соединения (рис. 5.1, *б*).



а *б*

Рис. 5.1. Расчетная схема теплопроводности биметалла после СВ (*а*) и отжига, приводящего к появлению диффузионных прослоек (*б*)

Известно, что для металлического композита, представляющего собой плоскую многослойную стенку (рис. 5.2), состоящую из плотно прилегающих слоев толщиной δ_1, δ_2, … δ_n с коэффициентами теплопроводности $\lambda_1,\lambda_2,\ldots \lambda_n$,тепловой поток составит [147]:

$$q = \frac{T_1 - T_{n+1}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{\delta_i}{\lambda_i}}. \qquad (5.1)$$

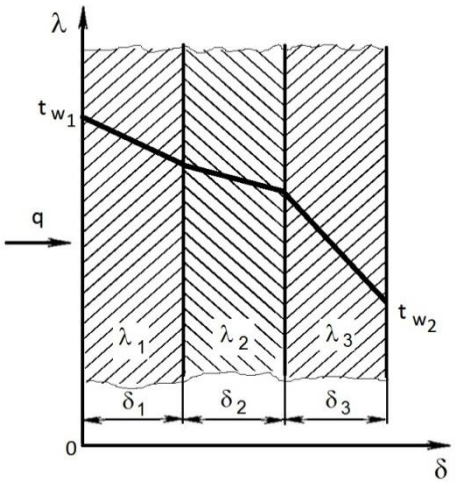


Рис. 5.2. Распределение температуры в многослойной плоской стенке

Так как каждое слагаемое $\frac{\delta_i}{\lambda_i}$ в формуле (5.1) представляет термическое сопротивление слоя, то общее термическое сопротивление композита равно сумме термических сопротивлений слоев. Эквивалентный коэффициент теплопроводности слоистого композита $\lambda_{СКМ}$ зависит только от термического

сопротивления слоев и равен:

$$\lambda_{СКМ} = \frac{\delta_1 + \delta_2 + ... + \delta_n}{\frac{\delta_1}{\lambda_1} + \frac{\delta_2}{\lambda_2} + ... + \frac{\delta_n}{\lambda_n}}. \quad (5.2)$$

Исходя из этого коэффициент теплопроводности покрытия оценивали по формуле:

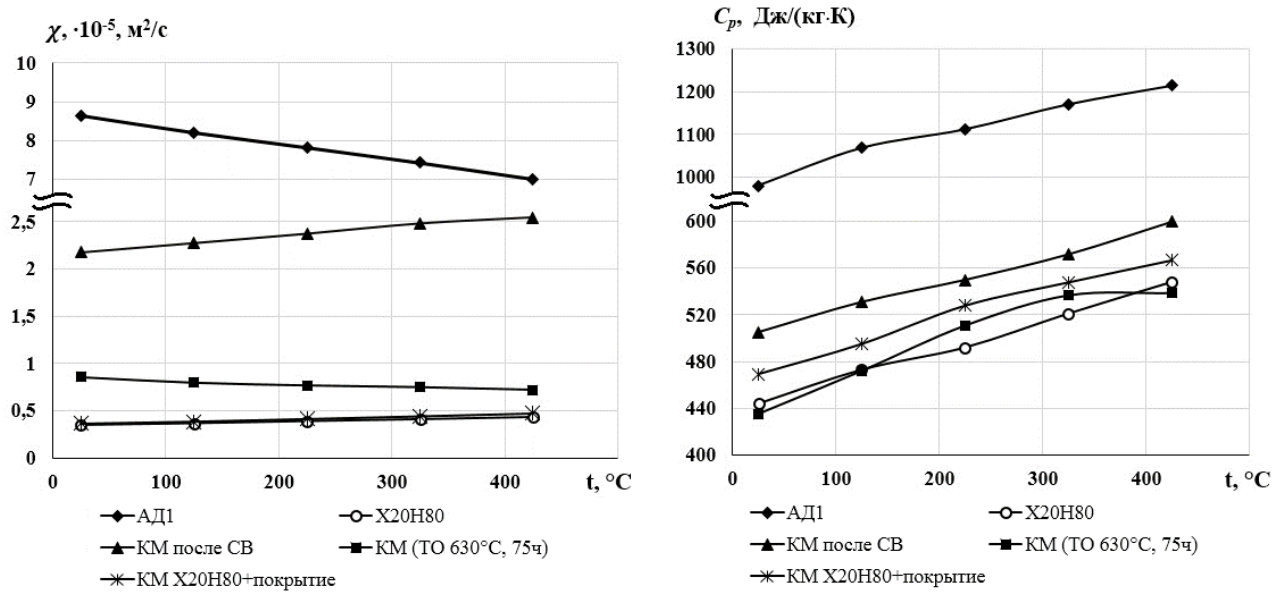
$$\lambda_{покр} = \frac{\delta_{покр}}{\frac{\delta_{СКМ}}{\lambda_{СКМ}} - \frac{\delta_{Х20Н80}}{\lambda_{Х20Н80}}}, \quad (5.3)$$

где: $\delta_{покр}$ –толщина покрытия; $\delta_{СКМ}$ – толщина всего композита; $\delta_{Х20Н80}$ – толщина сплава Х20Н80; $\lambda_{СКМ}$, $\lambda_{Х20Н80}$ – экспериментальные значения коэффициентов теплопроводности композита и сплава Х20Н80 соответственно.

Теплопроводность образцов АД1, Х20Н80, композита Х20Н80+АД1 (1,5 + 3,5 мм) после сварки, а также после термообработки по режиму 630°С, 75 ч и композита Х20Н80+покрытие системы Ni-Cr-Al (1,85 + 0,15 мм) определяли с использованием прибора NETZSCH LFA 427.Регистрировалось изменение температуропроводности (рис. 5.3, *а*) и удельной теплоемкости (рис. 5.3, *б*) экспериментальных образцов в диапазоне 25 – 425 °С, а далее по формуле:

$$\lambda = \chi \cdot C_p \cdot \rho, \quad (5.4)$$

где χ – коэффициент температуропроводности, м^2/с; C_p – удельная теплоемкость, Дж/(кг×К); ρ – плотность, кг/м^3, определялся коэффициент теплопроводности.



а *б*

Рис. 5.3. Результаты измерений температуропроводности (*а*) и удельной теплоемкости (*б*)

Результаты расчетов представлены на рис 5.4.

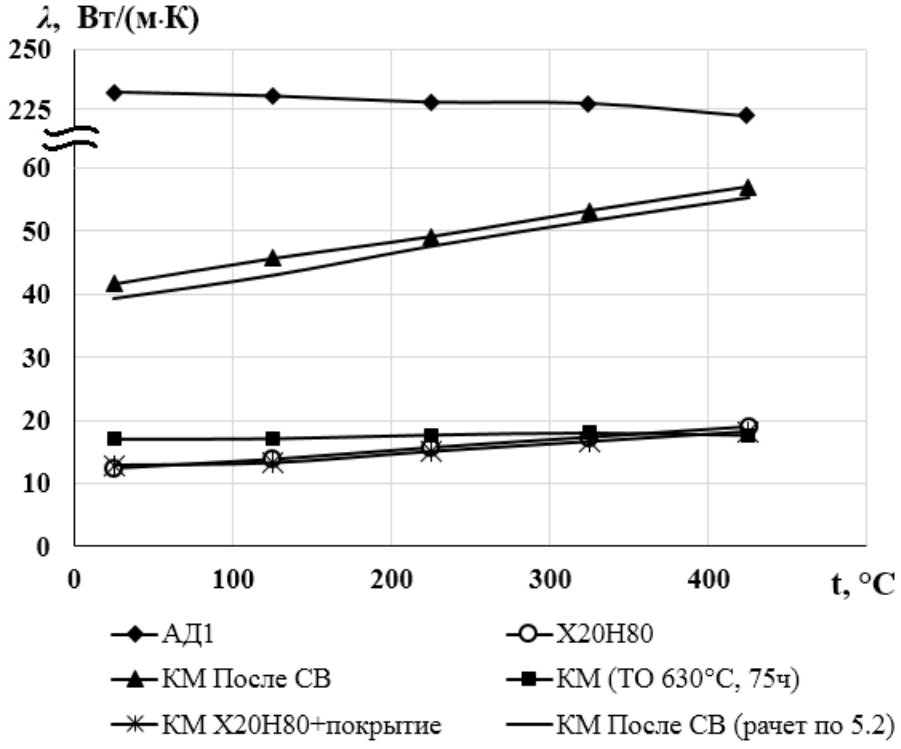


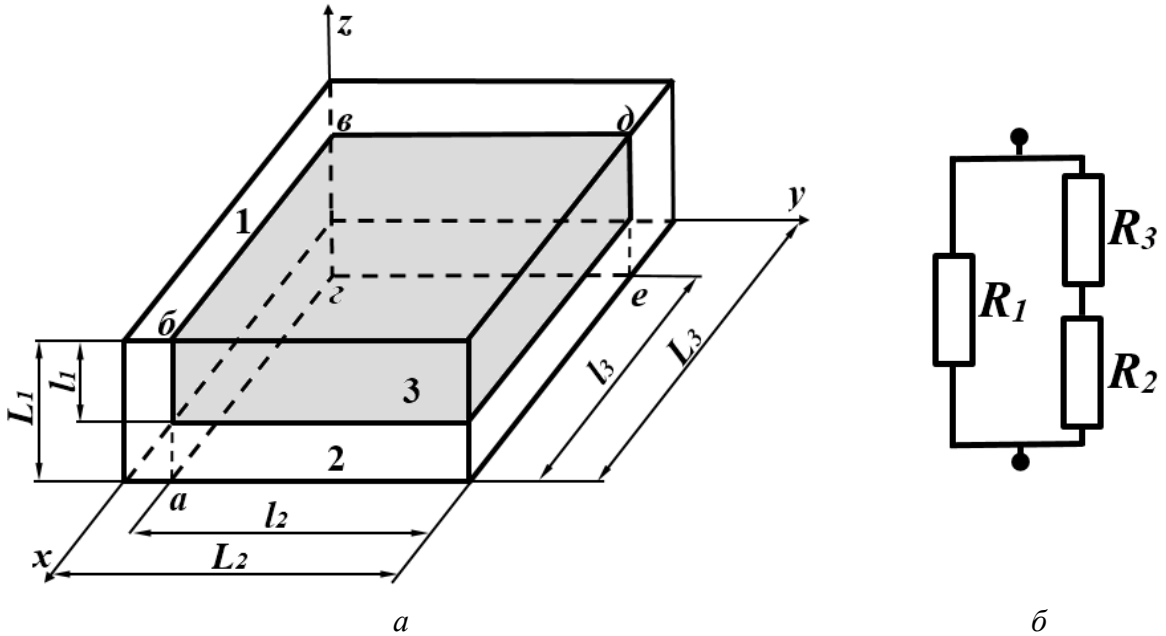
Рис. 5.4. Зависимость коэффициента теплопроводности образцов от температуры

Анализ полученных результатов указывает на значительное различие коэффициентов теплопроводности композита Х20Н80+АД1 после сварки и после термообработки (так отжиг при температуре 630°С в течение 75 ч привел

к падению теплопроводности композита после термообработки на 60% при 20°С) и 70% при 400°С). Данный факт объясняется тем, что диффузионная зона, образующаяся при нагреве композита на границе раздела его слоев, состоит из интерметаллидных прослоек сложного состава (см. главу III). Так как свойства этих прослоек значительно отличаются от свойств основных металлов, их появление и приводит к снижению теплопроводности композита. Сравнение расчетных (зависимость 5.2) и экспериментальных значений теплопроводности сваренного взрывом композита показало их хорошую сходимость (5%).

Коэффициент теплопроводности, рассчитанный по правилу смеси для покрытия состава NiAl(Cr) при температуре 25 °С составил 12,5 Вт/(м×К), для покрытия состава Ni_2Al_3+$CrAl_7$ - 15,1Вт/(м×К). Поскольку покрытие состава Ni_2Al_3+$CrAl_7$ двухфазное, расчетная оценка его теплопроводности была выполнена не только с использованием правила смеси, но и по методике, приведенной в работе [148].

Согласно [148], расчет для двухфазной системы основывается на дроблении элементарной ячейки бесконечно тонкими ориентированными параллельно тепловому потоку плоскостями (*абвг* и *вдге*) на характерные области 1, 2 и 3 (рис. 5.5, а). Область 1 и 2 соответствует Ni_2Al_3, а 3 - $CrAl_7$.



а *б*

Рис. 5.5. Схема элементарной ячейки к расчету теплопроводности

Тепловое сопротивление этих областей R_1, R_2 и R_3 и всей ячейки R соответственно вычисляется по формулам для плоских стенок:

$$R_1 = \frac{L_x}{\lambda_1(L_yL_z - l_yl_z)};\ R_2 = \frac{L_x - l_x}{\lambda_1 l_y l_z};\ R_3 = \frac{l_x}{\lambda_2 l_y l_z};\ R = \frac{L_x}{\lambda L_y L_z}, \quad (5.5)$$

где L_x, L_y, L_z, l_x, l_y, l_z– соответственно размеры ячейки и включения, λ_1 и λ_2 – коэффициенты теплопроводности непрерывной компоненты и включения, λ – коэффициент теплопроводности всей ячейки.

Согласно схеме соединения тепловых сопротивлений отдельных участков (рис. 5.5, *б*) и с учетом уравнений (5.5):

$$R = \frac{R_1 R_{23}}{R_1 + R_{23}};\ R_{23} = R_2 + R_3 = \frac{l_x\lambda_1 + \lambda_2(L_x - l_x)}{\lambda_1\lambda_2 l_y l_z}. \quad (5.6)$$

Коэффициенты концентрации k_x, k_y, k_z по направлениям будут определяться как:

$$k_x = \frac{l_x}{L_x};\quad k_y = \frac{l_y}{L_y};\quad k_z = \frac{l_z}{L_z}. \quad (5.7)$$

Тогда объемную концентрацию включений m_2 ($CrAl_7$) можно записать следующим образом:

$$m_2 = 1 - m_1 = k_x k_y k_z, \quad (5.8)$$

где m_1 - объемная концентрация фазы Ni_2Al_3.

Совместно преобразовывая уравнения (5.5-5.8) получим:

$$\frac{\lambda}{\lambda_1} = 1 - \frac{m_2}{k_x} + \frac{\frac{\lambda_2}{\lambda_1}m_2}{k_x\left(k_x + \frac{\lambda_2}{\lambda_1}(1 - k_x)\right)}. \quad (5.9)$$

Примем, что включения $CrAl_7$ являются сплошными «пластинами», параллельными тепловому потоку, направленному по оси *x*. Поскольку для нашего случая $k_x = 1$, уравнение (5.9) примет вид:

$$\lambda = \lambda_1 m_1 + \lambda_2(1 - m_1), \quad (5.10)$$

где λ_1 и λ_2 – коэффициенты теплопроводности Ni_2Al_3 (14,5 Вт/(м×К) [149]) и $CrAl_7$ (32 Вт/(м×К) [149].

Результаты расчета теплопроводности по формуле (5.10) (1) и правилу смеси для покрытий состава Ni_2Al_3+$CrAl_7$ (2) и NiAl(Cr) (3), а также

литературные данные по покрытию составаNi$_3$Al(Cr) (4) представлены на рис. 5.6.

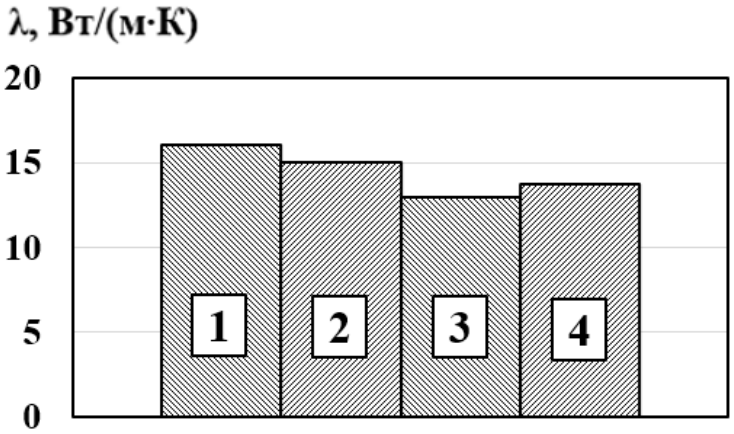


Рис. 5.6. Теплопроводность покрытий различного состава: 1,2 – Ni_2Al_3 + $CrAl_7$ (1 - расчет по формуле 5.10, 2 - расчет по правилу смеси), 3 - NiAl(Cr), 4 - Ni_3Al(Cr)[149]

Различие в расчетных и экспериментальных значениях (столбцы 1 и 2, рис. 5.6) коэффициента теплопроводности покрытия состава Ni_2Al_3+$CrAl_7$ связано с принятыми при расчете допущениями о форме и протяженности включений $CrAl_7$. Анализ приведенных на рис. 5.6 данных показывает, что после фазовой трансформации покрытия существенного изменения его теплопроводности не происходит.

5.2. Жаростойкость Ni-Cr-Al покрытий

Высокая жаростойкость покрытий системы Ni-Cr-Al в окислительной среде обусловлена образованием на их поверхности сплошной пленки стабильных оксидов Al_2O_3[81] и ее адгезией к основному материалу.

Известно [150], что защитные пленки имеют свойство частично отслаиваться от поверхности материала во время циклов нагрев-охлаждение. При охлаждении образца из-за различия термических коэффициентов линейного расширения оксида и защищаемого материала оксид сжимается в меньшей степени, и в оксидной пленке развиваются напряжения сжатия. Когда они становятся выше предела прочности оксида, происходит его разрушение.

Поэтому одним из способов оценки жаростойкости покрытий является определение потери массы покрытия при циклических высокотемпературных нагревах.

В соответствии с ГОСТ 6130-71 «Металлы. Методы определения жаростойкости» оценка жаростойкости разработанных слоистых покрытий системы Ni-Cr-Al осуществлялась гравиметрическим методом – 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 температур 800-1000°C составляло 20, а для температуры 1100°C – 50. Результаты исследования циклической жаростойкости сплава Х20Н80 и Ni-Cr-Al покрытия в сравнении с широко используемыми покрытиями разработки ВИАМ [152-155] представлены на рис. 5.7-5.8.

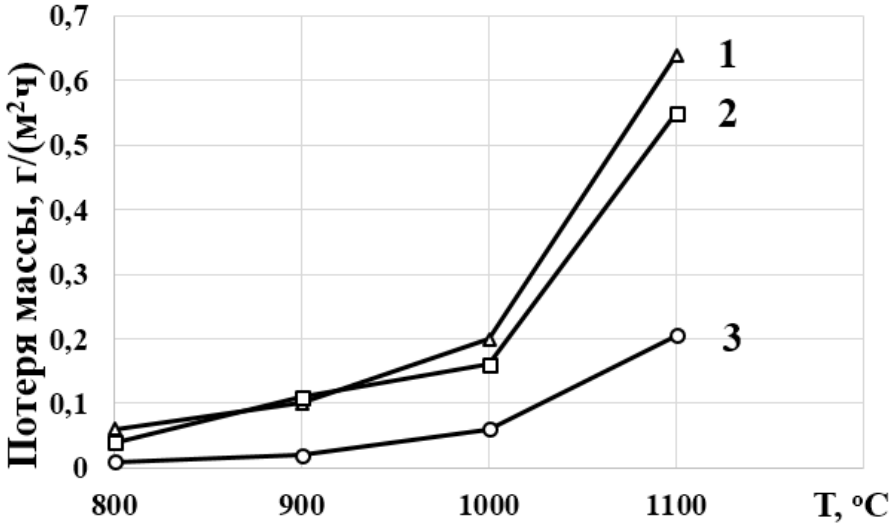


Рис. 5.7. Температурная зависимость потери массы при длительности испытания 200 ч для сплава Х20Н80 (1 – данные работы [151], 2 - эксперимент) и Ni-Cr-Al покрытия (3)

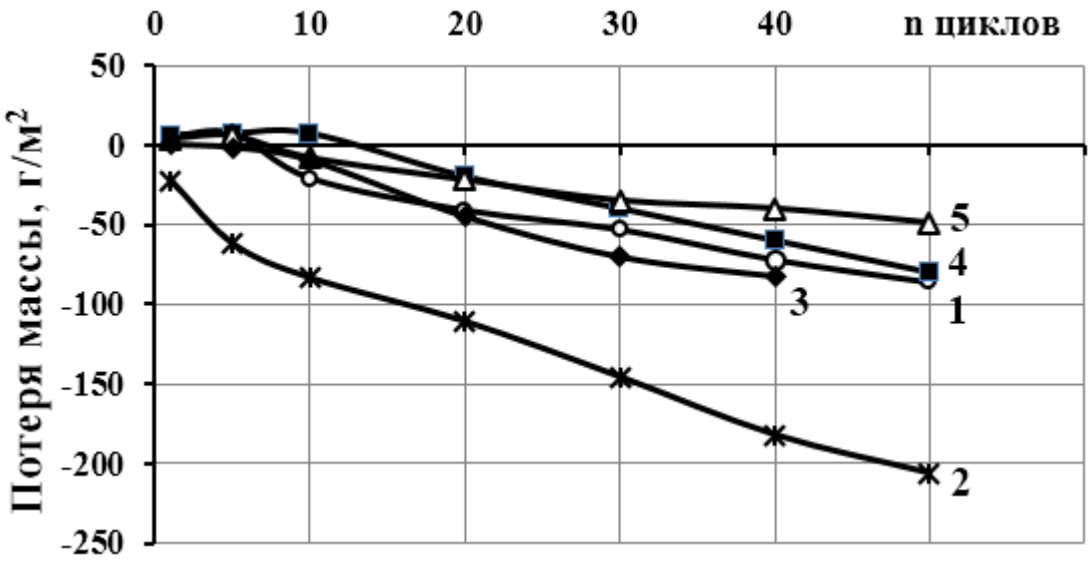


Рис. 5.8. Потеря массы Ni-Cr-Al покрытия (1) по сравнению со сплавом Х20Н80 (2) и покрытиями состава: [Ni–Cr–Al–Y–Ta–Re–Hf+Al–Ni–Hf]+(Zr–Y–Gd)O (3) [152], [ВСДП-9+C2H2] (10 мкм)+ВСДП-9+ВСДП-18 (4) [153] и СДП-2+ВСДП-18 (5) [154-155] при циклическом 1100⇆20 °С нагреве.

Из рисунка 5.8 видно, что на первом этапе окисления Ni-Cr-Al 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 Х20Н80 происходит сразу после начала нагрева, что связано с более низкой стойкостью образующегося на его поверхности оксида Cr_2O_3, и ее значение практически в два раза выше, чем у покрытия системы Ni-Cr-Al.

Второй способ оценки защитной способности покрытий согласно ГОСТ 9.312-89 основан на анализе изменения их фазового и химического состава в результате взаимной диффузии компонентов покрытия и подслоя, определяющих их жаростойкость. В покрытиях системы Ni-Cr-Al такими компонентами являются Al и Cr.

Изменение содержания Al и Cr при температуре 1100°С во временном диапазоне 1-500 ч представлено на рис. 5.9. Видно, что в диапазоне (1-10 ч)

происходит резкое снижение содержания Al с 40 до 24 мас.%, что, связано диффузией Al в диффузионный барьер и образованием оксидной пленки. К 50 ч снижение замедляется и далее концентрация Al плавно снижается до 14 мас.% при 500 ч. Содержание Cr находится на уровне 5 мас.%, что обусловлено пределом его растворимости в NiAl и Ni_3Al.

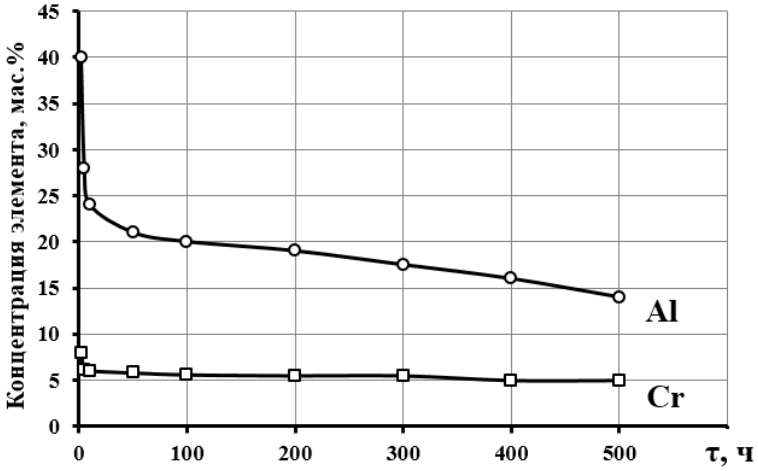


Рис. 5.9. Изменение концентрации Al и Cr с течением времени при 1100°C

Таким образом, в исследованном временном интервале необходимые для поддержания работоспособности покрытия концентрации Al и Cr сохраняются.

5.3 Оценка срока службы слоистого жаростойкого покрытия системы Ni-Cr-Al

В предыдущем параграфе показано, что срок службы слоистого жаростойкого покрытия в условиях циклической работы при высоких температурах определяется взаимодействием двух факторов: скоростью фазовых превращений и интенсивностью потери его массы.

Согласно [81] в покрытиях системы Ni-Cr-Al критическая концентрация Al, необходимая для формирования оксидной пленки на поверхности покрытия при легировании Cr в количестве 5-10 мас.%, составляет ~ 6-8 мас.%, что близко к пределу растворимости Al в Ni и по составу соответствует твердому раствору Ni(Al,Cr).

Очевидно, что увеличение времени выдержки свыше 500 ч приведет к дальнейшему выравниванию градиента концентрации по толщине покрытия и, в конечном итоге, к формированию на подложке Х20Н80 твердого раствора Al и Cr в Ni.Таким образом, окончанием срока службы покрытия можно считать завершение фазового перехода $Ni_3Al(Cr) \rightarrow Ni(Al,Cr)$.

Если принять, что скорость диффузионных процессов в покрытии при температуре 1100°С в диапазоне 50-500 ч постоянна, а изменение концентрации Al и Ni линейно, то, экстраполируя прямую снижения усредненной концентрации Al (линия роста концентрации Ni проходит симметрично, при концентрации Cr ≈ 5%) за пределы исследованного временного диапазона, вплоть до указанного выше критического значения содержания Al, можно определить время окончания фазового перехода $Ni_2Al_3(Cr) \rightarrow Ni(Al,Cr)$. Анализ рис. 5.10 показывает, что при 1100 °С этот переход завершается через 700 ч (рис. 5.10).

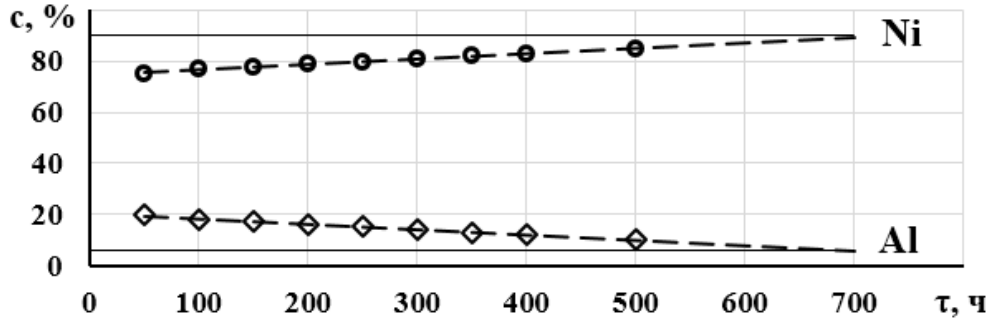


Рис. 5.10. Изменение концентрации Ni и Al в покрытии системы Ni-Cr-Al при 1100 °С

На основании полученного в п. 4.3 массива экспериментальных данных последовательность фазовых переходов $Ni_2Al_3(Cr) \rightarrow NiAl(Cr) \rightarrow Ni_3Al(Cr) \rightarrow Ni(Al,Cr)$ можно представить в полулогарифмических координатах (рис. 5.11).

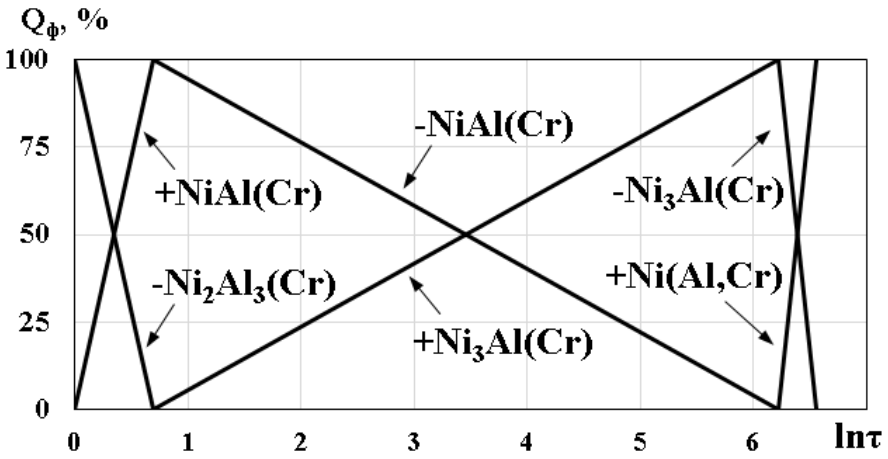


Рис. 5.11. Кинетика роста (+) и деградации (-) интерметаллидных фаз в покрытии при температуре 1100°С

Математическая обработка экспериментальных данных по кинетике фазовых превращений при 900-1100°С с использованием метода интерполяции позволила получить эмпирические зависимости для оценки времени τ протекания каждого фазового перехода:

$$Ni_2Al_3+CrAl_7 \rightarrow NiAl(Cr): \tau_1 = 3{,}1\cdot10^4\exp(-0{,}009T); \quad (5.10)$$

$$NiAl(Cr) \rightarrow Ni_3Al(Cr): \tau_2 = 10^7\exp(-0{,}009T); \quad (5.11)$$

$$Ni_3Al(Cr) \rightarrow Ni(Al,Cr): \tau_3 = 4\cdot10^6\exp(-0{,}009T). \quad (5.12)$$

Проверка сходимости расчетных и экспериментальных данных показала, что расхождение составило ~ 5%.

Очевидно, что суммарное время всех фазовых переходов τ определяется как:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3. \quad (5.13)$$

В таблице 5.1 приведены результаты расчета суммарного времени фазовых переходов для покрытий системы Ni-Cr-Al и системы Al-Ni[133]). Там же приведено значение живучести сплава Х20Н80 при температуре испытания 1200°С согласно ГОСТ 12766.1-90 (определяется длительностью времени до перегорания образцов в виде проволоки с диаметром 0,8 мм и характеризует жаростойкость материала в условиях теплосмен, при этом рекомендуемая максимальная рабочая температура для сплава Х20Н80 толщиной 1 мм – 1100 °С, 3мм – 1150 °С, 6мм и более – 1200 °С.). Из таблицы видно, что срок службы

покрытий системы Ni-Cr-Al превосходит таковой для системы Al-Ni в 5 раз, а для сплава Х20Н80 – в 1,8 раза.

Таблица 5.1

Оценка срока службы

t, °C	Срок службы, ч		
	Покрытие Al-Cr-Ni	Покрытие Al-Ni	Сплав Х20Н80
1000	1730	350	-
1100	700	140	-
1200	290	60	160
1300	120	-	не исп.

Если принять, что скорость потери массы покрытия системы Ni-Cr-Al (скорость коррозии) для заданной температуры постоянна, то ее численное значение K_m можно определить по уменьшению массы образца Δm, приходящейся на единицу поверхности S, в единицу времени τ [156]:

$$K_m = \frac{\Delta m}{S\tau}. \quad (5.14)$$

Известно [157], что с увеличением температуры скорость коррозии повышается (это связано с увеличением константы скорости химической реакции и коэффициентов диффузии) и для описания ее температурной зависимости принято использовать уравнение:

$$K_m = K_{m0} \cdot \exp(-E/RT), \quad (5.15)$$

где E – эффективная (усредненная) энергия активации процесса окисления, K_{m0} – постоянная величина, не зависящая от температуры.

Численное значения E и K_{m0} можно определить, подставив координаты двух точек на графике (рис. 5.12), построенном по экспериментальным данным в координатах «ln(K_m) –1/T», в систему уравнений, аналогичных уравнению 5.15.

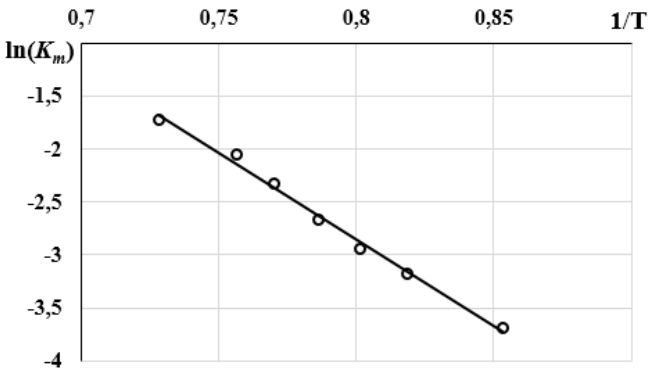


Рис. 5.12.Температурная зависимость показателя коррозии

После подстановки E и K_{m0} в уравнение 5.15, последнее примет вид:

$$K_m = 2 \cdot 10^4 \exp(-\frac{132960}{RT}). \quad (5.15)$$

С помощью K_m можно рассчитать величину глубинного показателя $K_г$[153]:

$$K_г = \frac{K_{m*}}{\rho}, \quad (5.16)$$

где ρ – плотность материала.

Расчет по формуле (5.16) показал, что за полный цикл фазовых переходов длительностью 700 ч при температуре 1100°С значение глубинного показателя составляет 0,013 мм, т.е. толщина покрытия уменьшится на 13 мкм.

Таким образом, очевидно, что в исследованном интервале температур утонение покрытия толщиной 100 мкм до 86-91 мкм не снижает его работоспособность, а основным определяющим фактором его срока службы является скорость фазовых превращений.

5.4 Рекомендации по применению защитных покрытий системы Ni-Cr-Al

Рассмотренные в настоящей работе принципы создания и свойства защитных покрытий системы Ni-Cr-Al, сочетающих в себе высокую жаростойкость и низкую теплопроводность, делают их перспективными

материалами для применения в качестве термобарьерных и жаростойких покрытий в различных областях производства, в частности:

- авиационная промышленность (защита створок сопел и лопаток ГТД от высокотемпературного окисления (рис.5.13));

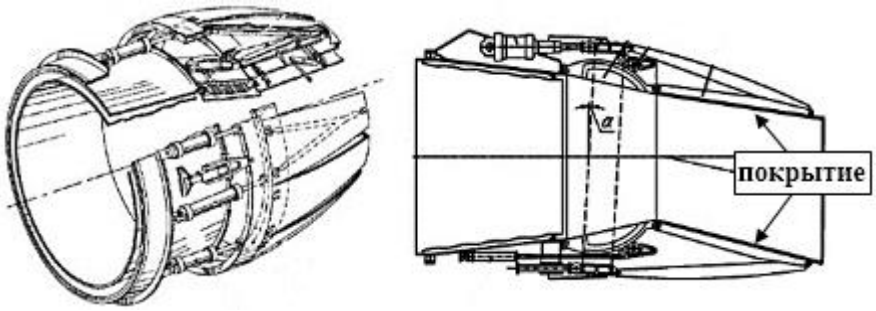


Рис. 5.13. Схема сопла ГТД

- машиностроение (теплозащитные покрытия поршней ДВС (рис.5.14));

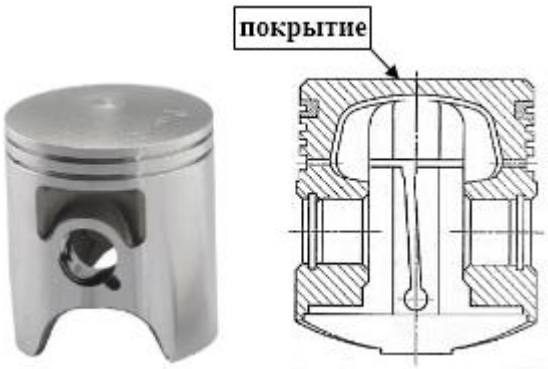


Рис. 5.14. Изображение и схема поршня ДВС

- металлургия (жаростойкие покрытия ленточных нагревательных элементов печей (рис. 5.15), защита фурм доменных печей от прогара).

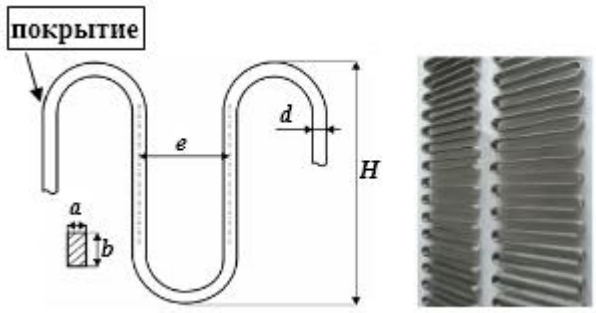


Рис. 5.15. Нихромовый ленточный нагреватель

В качестве примера более детально рассмотрим вопрос обеспечения работоспособности медных фурм доменных печей при высоких температурах путем нанесения защитного покрытия системы Ni-Cr-Al.

Как показано в главе I, добиться значительного увеличения стойкости воздушных фурм доменных печей по прогару и защиты от тепловых потерь позволяет защита поверхности меди слоистыми покрытиями АД1/Х20Н80. Их нанесение осуществляется методом электродуговой металлизации [158], 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.

Схематичное изображение типовой сварной воздушной доменной фурмы с водяным охлаждением представлено на рис. 5.16.

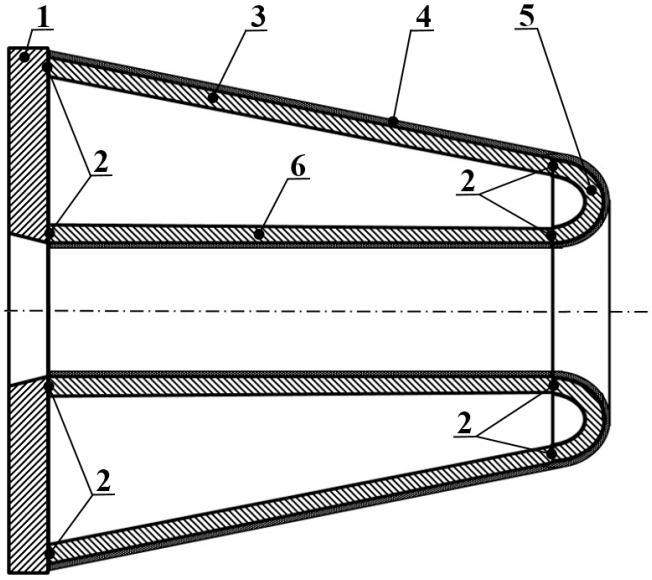


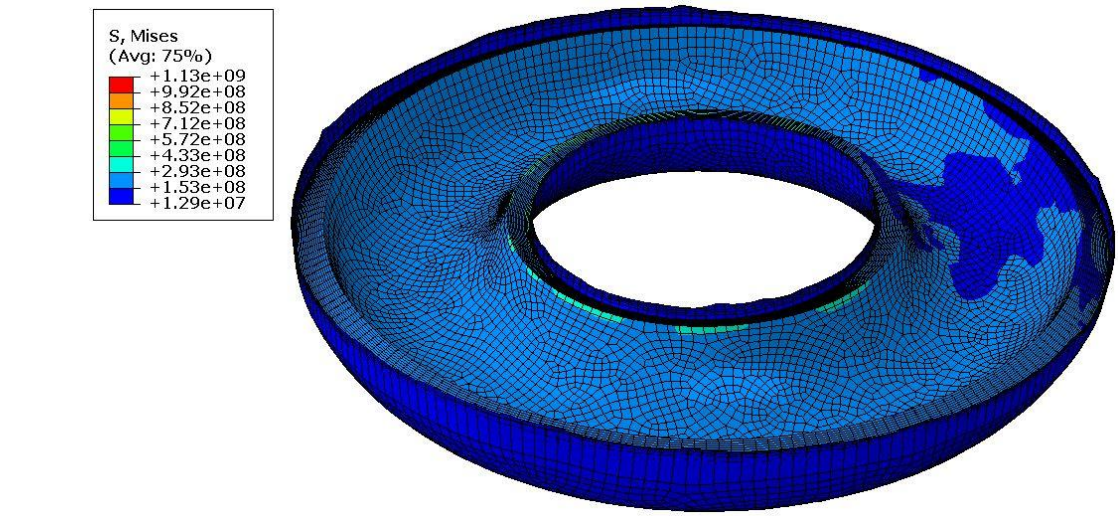
Рис. 5.16. Схематичное изображение доменной фурмы (сварной): 1 – фланец, 2 – сварные швы, 3 – наружный стакан, 4 – защитное покрытие, 5 – рыльная часть, 6 – внутренний стакан

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 рыльной части, наружного и внутреннего стакана; изготовление медного фланца; термическую обработку для формирования покрытия; соединение наружного и внутреннего стакана с рыльной частью и с медным фланцем; последовательное нанесение сплава Х20Н80 и алюминия АД1 в местах соединения наружного и внутреннего стакана с рыльной частью.

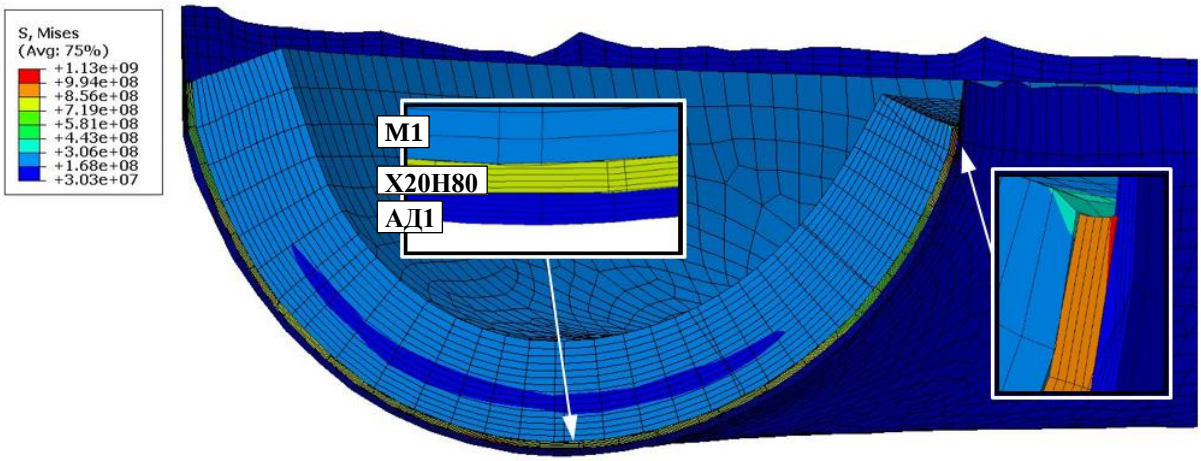
Получение триметалла М1+Х20Н80+АД1 осуществляется с помощью сварки взрывом на режимах, обеспечивающих прочность слоев на отрыв на уровне наименее прочного металла. Расчет технологические параметров СВ может быть осуществлен с использованием известных пакетов прикладных программ, например «WELDING»[112].

Изготовление рыльной 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. 5.17 приведены расчетные модели штампованной рыльной части фурмы с распределением напряжений Мизеса (*а*) и деформаций (*б,в*). 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%.

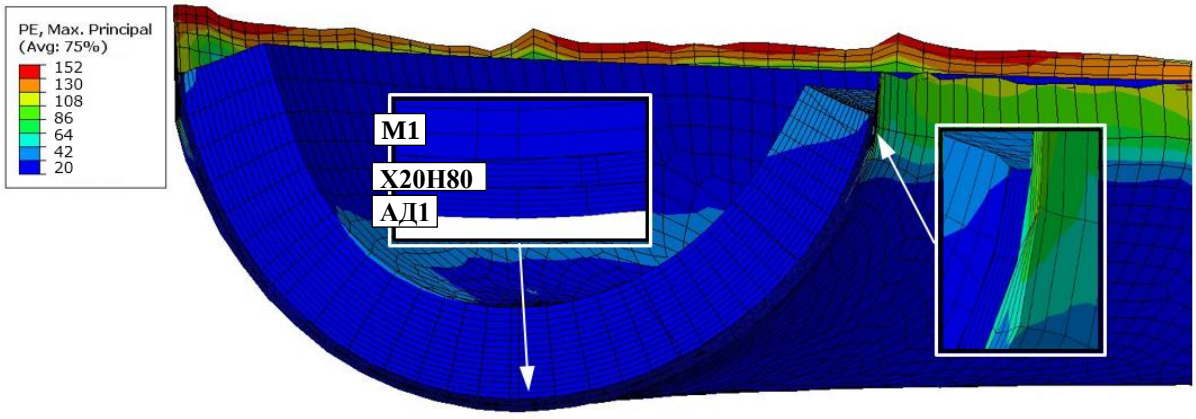
Формирование наружного и внутреннего стакана производится из триметаллических листов М1+Х20Н80+АД1 их деформированием в менее жестких условиях, чем при холодной штамповке СКМ.



а



б



в

Рис. 5.17. Моделирование штамповки рыльной части фурмы из триметалла М1+Х20Н80+АД1: *а* – общий вид; *б* – распределение напряжений Мизеса; *в* – распределение деформаций по поперечному сечению

Перед сборкой фурмы проводится механическая обработка кромок под сварку медного слоя (рис. 5.18, *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. 5.18, *в*).

Последовательное нанесение слоев Х20Н80 и алюминия на шовные зоны производится способом электродуговой металлизации (рис. 5.18, *г*).

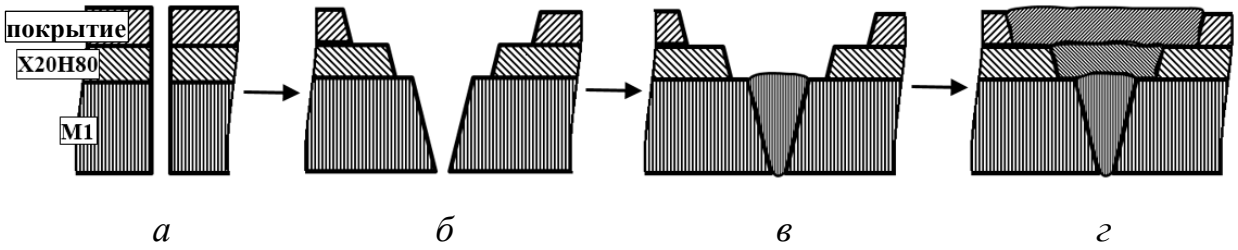


Рис. 5.18. Поэтапная схема соединения стыковых частей фурмы

Термообработка с целью формирования диффузионной зоны проводится по режиму 630°С 100ч. 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. 5.19). 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.

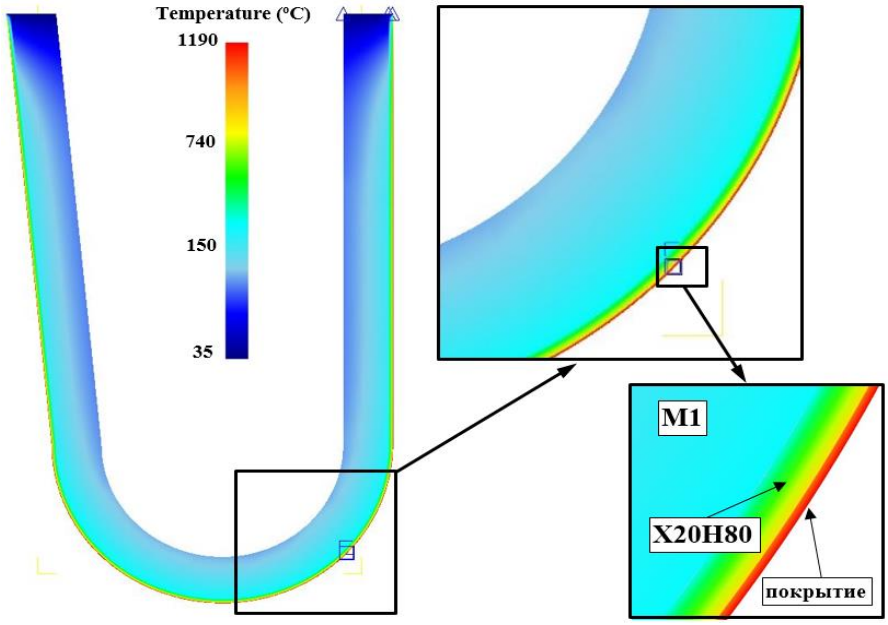


Рис. 5.19. Модель распределения температурного поля по сечению трехслойной стенки фурмы

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.

Выводы к главе V:

1. Изменение эффективной теплопроводности при термической обработке полученных сваркой взрывом композитов АД1+Х20Н80 связано с появлением диффузионных прослоек интерметаллидного состава и может быть рассчитано по закону аддитивности. Установлено, что теплопроводность покрытий системы Ni-Cr-Al значительно отличается от теплопроводности компонентов, входящих в его состав (λ_{Ni}= 90 Вт/(м×К), λ_{Cr}= 94 Вт/(м×К), λ_{Al} = 230 Вт/(м×К)), не зависит от его фазового состава и составляет14-16 Вт/(м×К).

2. Сравнительная оценка жаростойкости покрытий системы Ni-Cr-Al и сплава Х20Н80 в окислительной среде показала, что потеря массы в сплаве

Х20Н80 происходит сразу после начала нагрева, что связано с более низкой стойкостью образующего на его поверхности оксида Cr_2O_3 по сравнению со оксидом Al_2O_3на поверхности покрытия, и ее значение практически в два раза выше, чем у покрытия системы Ni-Cr-Al.

3. Пятикратное увеличение срока службы слоистых жаростойких покрытий (Ni_2Al_3+$CrAl_7$)/Х20Н80 по сравнению с бинарными Ni_2Al_3/Ni обусловлено наличием диффузионного барьера между покрытием и сплавом Х20Н80. Сроком службы слоистого (Ni_2Al_3+$CrAl_7$/Х20Н80) покрытия управляет взаимная диффузия между наружным (Ni_2Al_3+$CrAl_7$) и внутренним (Х20Н80) слоем. При прочих равных условиях увеличение температуры или уменьшение толщины интерметаллидного слоя Ni_2Al_3+$CrAl_7$ приводит к существенному снижению длительности фазовых переходов, приводящих к деградации покрытия за счет снижения концентрации алюминия у его поверхности.

4. Обобщение результатов выполненных научных исследований, позволило определить потенциальные области применения полученных покрытий в качестве жаростойких и термобарьерных в различных отраслях промышленности (авиастроение, металлургия, машиностроение).

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Диффузионная зона, формирующаяся при термообработке по режиму твердофазного взаимодействия на межслойной границе алюминий АД1 - сплав Х20Н80, состоит из двух двухфазных прослоек алюминидов Ni_2Al_3 и $NiAl_3$ в смеси с $CrAl_7$, расположенных со стороны сплава Х20Н80, и однофазной прослойки $CrAl_7$, расположенной со стороны Al. Микротвердость прослоек практически не зависит от температурно-временных режимов термообработки и составляет, в среднем: 11,7 ГПа у прослойки состава Ni_2Al_3+$CrAl_7$ и 6,5 ГПа – у $NiAl_3$+$CrAl_7$. Рост диффузионной зоны происходит за счет изменения толщины, как алюминия, так и сплава Х20Н80, а интенсивность роста определяется, в основном, температурно-временными условиями нагрева.

2. Охлаждение композита Х20Н80+АД1 после нагрева, обеспечивающего формирование на его межслойной границе диффузионной зоны, состоящей из трех прослоек ($CrAl_7$, $NiAl_3$+$CrAl_7$ и Ni_2Al_3+$CrAl_7$), приводит к самопроизвольному отделению слоя АД1, обусловленному действием растягивающих напряжений, превышающих при соотношении толщин слоев алюминия и сплава Х20Н80 $k < 0,3$ зональную прочность границ прослоек ($CrAl_7$)-($NiAl_3$+$CrAl_7$), а при $k > 0,3$ – ($NiAl_3$+$CrAl_7$)-(Ni_2Al_3+$CrAl_7$), и формированию слоистого Х20Н80/(Ni_2Al_3+$CrAl_7$)/($NiAl_3$+$CrAl_7$) либо Х20Н80/(Ni_2Al_3+$CrAl_7$) покрытия.

3. При высокотемпературных нагревах слоистых (Ni_2Al_3+$CrAl_7$)/Х20Н80 покрытий изменение фазового состава внешнего слоя от Ni_2Al_3+$CrAl_7$ до Ni_3Al(Cr) сопровождается формированием на межслойной границе сплошной прослойки твердого раствора переменной концентрации Cr(Ni,Al), являющейся диффузионным барьером, предотвращающим проникновение атомов Al в сплав Х20Н80 и обеспечивающим в исследованном временном диапазоне содержание Al на поверхности покрытия не менее 15 мас. %, достаточное для образования оксидной пленки Al_2O_3.

4. Формирование сплошной прослойки твердого раствора переменной концентрации Cr(Ni,Al) обусловлено торможением диффузионного потока

атомов Cr из сплава Х20Н80 во внешний слой покрытия из-за его ограниченной растворимости в алюминидах никеля. При этом рост прослойки происходит за счет изменения толщины сплава Х20Н80. При толщине прослойки 55-60 мкм диффузионный поток Ni и Cr из сплава Х20Н80 в покрытие блокируется, что позволяет стабилизировать фазовый состав покрытия.

5. Изменение теплопроводности после термической обработки сваренных взрывом композитов АД1+Х20Н80 связано с появлением на межслойной границе диффузионной зоны интерметаллидного состава и может быть рассчитано по правилу смеси. Установлено, что теплопроводность внешнего слоя слоистого покрытия системы Ni-Cr-Al практически не зависит от его фазового состава и составляет 14-16 Вт/(м×К).

6. Сравнительная оценка жаростойкости в окислительной среде показала двукратное увеличение срока службы слоистых жаростойких покрытий (Ni_2Al_3+$CrAl_7$)/Х20Н80 в сравнении со сплавом Х20Н80 и пятикратное - в сравнении с бинарными покрытиями Ni_2Al_3/Ni. Полученные результаты послужили основой для разработки способов получения и конструкций композиционных изделий с внутренними полостями, предназначенных для работы в окислительных газовых средах, с различными вариантами расположения жаростойких покрытий. Все полученные технические решения защищены патентами РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Хансен, М.* Структуры двойных сплавов. В 2 т. Т. 1 / М. Хансен, К. Андерко. – М. : Металлургиздат, 1962. – 1188 с.

2. *Эллиот, Р. П.* Структуры двойных сплавов. В 2 т. Т. 2 / Р. П. Элиот. – М. : Металлургия, 1970. – 472 с.

3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. В 3 т. Т. 1 / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1996. – 992 с.

4. *Robertson, I. M.* Ni_5Al_3 and the nickel-aluminum binary phase diagram / I. M. Robertson, C. M. Wayma // Metallography. – 1984. – № 17. – P. 43–55.

5. *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.

6. ASM Handbook Committee: ASM Handbook, Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, OH. – 1999. – V. 3. – P. 249.

7. *Okamoto, H.* Al-Ni (Aluminum-Nickel) / H. Okamoto // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2004. – Volume 25. – № 4. – P. 394.

8. SGTE, Landolt-Börnstein, New Series.- IV/19B.- 2002.- P. 182-187.

9. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Банных О. А., Будберг П.Б., Алисова С. П. и др. Металлургия, 1986 г.

10. Диаграммы состояния двойных металлических систем ред. Лякишева Н.П. Машиностроение, 1996-2000 г.

11. *B. Jönsson*, Ferromagnetic Ordering and Diffusion of Carbon and Nitrogen in bcc Cr-Fe-Ni Alloys. Zeitschrift für Metallkunde, 85 (1994), pp. 498-501.

12. J.-*O. Andersson, J. Ågren*, Models for Numerical Treatment of Multicomponent Diffusion in Simple phases. Journal of Applied Physics, 72 (1992) pp. 1350-1355.

13. *J.O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P.F. Shi, and B. Sundman*, Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science. Calphad, 26 (2002), p. 273-312.

14. *Raghavan, V. J.*, Al-Cr-Ni (Aluminum-Chromium-Nickel) / Journal of Phase Equilibria and Diffusion 30(1), p. 61-63.

15. *B. Grushko, W. Kowalski, D. Pavlyuchkov*, A contribution to the Al–Ni–Cr phase diagram / Journal of Alloys and Compounds 460(1), p. 299-304.

16. *B. Grushko, W. Kowalski, D. Pavlyuchkov*, Al-rich region of the Al–Ni–Cr alloy system below 900°C / Journal of Alloys and Compounds 485(2009), p. 132–138.

17. Высокотемпературные материалы и покрытия на основе интерметаллидов системы никель-алюминий/ К. И. Портной [и др.] // Порошковая металлургия.- 1980.- №2 (206).- С. 33-39.

18. *Desai, V.* Materials for high-temperature protection/ V. Desai // Journal of Materials Engineering and Performance. - January 2006. - Volume 58. - №1- P. 15-16.

19. *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.

20. *Иванько, А. А.* Твёрдость: справочник/ А.А. Иванько; под ред. Г. В. Самсонова; Ин-т проблем материаловедения.- Киев: Наукова думка, 1968.-127 с.

21. *Синельникова, В. С.* Алюминиды/ В. С. Синельникова, В. А. Подергин, В. Н. Речкин.- Киев: Наукова думка, 1965.-243 с.

22. Влияние подготовки расплава на структуру и свойства интерметаллидного сплава на основе Ni_3Al / Б. В. Николаев [и др.]// Известия АН СССР. Металлы.- 1991.-№1.- С.104-200.

23. *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.

24. Гринберг, Б. А. Интерметаллиды Ni_3Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение / Б. А. Гринберг, М. А. Иванов.- Екатеринбург: УрО РАН, 2002.- 358 с.

25. Combustion synthesis reactions in cold-rolled Ni/Al and Ti/Al multilayers/ X. Qiu [*et al*]// Metallurgical and Materials Transactions A. - July 2009. - Volume 40A. - P. 1541-1546.

26. *Каблов, Е. Н.* Литейные конструкционные сплавы на основе алюминида никеля / Е. Н. Каблов, О. Г. Оспенникова, О. А. Базылева // Двигатель. – 2010. – № 4 (70). – С. 22–26.

27. 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.

28. 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.

29. 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.

30. *Belomytsev, M. Yu.* Stability of composite materials NiAl – refractory metal with cellular structure / M. Yu. Belomytsev, D. A. Kozlov // Metal Science and Heat Treatment.- Volume48.-№ 5-6.-2006.- P.255-260.

31. 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.

32. Long-term oxidation of an as-cast Ni_3Al alloy at 900°C and 1100°C /D. Lee [*et al*]// Metallurgical and Materials Transactions A. - July 2005. - Volume 36A. - P. 1855-1869.

33. *Wang, F.*High temperature oxidation and corrosion resistant nanocrystalline coatings/ F. Wang, S. Geng // Surface Engineering. - 2003. - Volume 19. - №1. - P. 32-36.

34. 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.

35. Characterization of high-temperature abrasive wear of cold-sprayed FeAl intermetallic compound coating/ C.-J. Li [*et al*]// Journal of Thermal Spray Technology. - September 2010. - Volume 20. - №1-2. –P. 227-233.

36. Ni_3Al 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.

37. 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. Арисова, Е.А. Семакова // Известия ВолгГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». - 2011. - Вып. 5. - № 5/78. – С. 8-11.

38. Шморгун, В.Г. 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.

39. 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.

40. Шморгун, В.Г. Влияние высокотемпературной термообработки на трансформацию структуры гибридных покрытий Ni/Ni_2Al_3 / В.Г Шморгун, Ю.П. Трыков, А.И. Богданов, Л.М. Гуревич // Известия ВолгГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». - 2012. - Вып. 6. - № 9/96. – С. 50-54.

41. Xiang, Z.D. A Phenomenological model for lifetime design of Ni_2Al_3/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.

42. Итин, В.И. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / В.И. Итин, Ю.С. Найбороденко. - Томск: Издательство томского университета, 1989. - 214 с.

43. Kim, H.Y. Reaction synthesis and microstructures of NiAl/Ni micro-laminated composites / H.Y. Kim, D.S. Chung, S.H. Hong // Materials Science and Engineering. - 2005. - Volume A396. - P. 376-384.

44. 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.

45. 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.

46. Мягков, В.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и твер-дофазные реакции в двухслойных тонких пленках / В.Г. Мягков [и др.] // Журнал технической физики. - 1998. - Т.68. - №10. - С. 58-62.

47. Morsi, K. Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials / K. Morsi // Materials Science and Engineering. – 2001. – Volume A299. – P. 1–15.

48. Morsi, K. Simultaneous combustion synthesis (thermal explosion mode) and extru-sion of nickel aluminides / K. Morsi, S.O. Moussa, J.J. Wall // Journal of Materials Science. - 2005. - Volume 40. - P. 1027 – 1030.

49. 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.

50. 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.

51. 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.

52. Gunduz, I.E. Investigations on the self propagating reactions of nickel and alumi-num multilayered foils / I.E. Gunduz [et al] // Applied Physics Letters. - 2008. - Volume 93. - P. 1-3.

53. 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.

54. Wang, H. Reaction synthesis of Ni/Ni_3Al 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.

55. 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.

56. 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.

57. 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.

58. Кудинов, В.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование / В.В. Кудинов, Г.В. Бобров.- М.: Металлургия, 1992. - 432 с.

59. Ding, Y. PVD NiAl intermetallic coatings: microstructure and mechanical properties /Y. Ding // Surface and Coatings Technology. - 1997. - № 94-95. - P. 483-489.

60. 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.

61. 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.

62. 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.

63. Sidhu, B.S. Degradation behavior of Ni_3Al 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.

64. 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.

65. 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.

66. 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.

67. 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.

68. Калита, В.И. Плазменные керметные покрытия с наноразмерным карбонитридом титана / В.И. Калита [и др.] // Физика и химия обработки материалов. - 2005. - №4. - С. 46-57.

69. 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.

70. 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.

71. Coating of metals with intermetallics by mechanical alloying/ V. Zadorozhnyy [et al]// Journal of Alloys and Compounds.- 2011.- № 509S.- P. 507–509.

72. Intermetallic coatings produced by mechanical alloying method / S. Kaloshkin [et al] // Frontiers in Mechanochemistry and Mechanical Alloying (INCOME2008).- P.190-195.

73. 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.

74. Abbasi, M. Evolution of manufacturing parameters in Al/Ni_3Al 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.

75. Wieczorek-Ciurowa, K. NiAl/Ni_3Al – Al_2O_3 composite formation by reactive ball milling/ K. Wieczorek-Ciurowa, K. Gamrat // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. - 2005. - Volume 82. - P. 719–724.

76. Шморгун, В.Г. 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.

77. 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.

78. Susan, D.F. Reaction Synthesis of Ni-Al–Based Particle Composite Coatings / D.F. Susan, W.Z. Misiolek, A.R. Marder // Metallurgical and Materials Transactions A. - February 2001. - Volume 32A. - P. 379-390.

79. 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.

80. Каблов Е. Н. Защитные и упрочняющие покрытия лопаток турбин ГТД Текст. / 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.

81. Коломыцев П.Т. Высокотемпературные защитные покрытия для никелевых сплавов . М:- Металлургия 1991. С.7-91.7

82. 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.

83. 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.

84. Абраимов Н.В., Шкретов Ю.П., Терехин А.М. Жаростойкие покрытия для лопаток газотурбинных двигателей // Литейное производство. – 2007. – № 8. – С. 53-55.

85. 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.

86. Абраимов Н. В., Терехин А. М., Борщ Е.В. К вопросу о микропористости в никелевых сплавах типа ЖС // Научно-методические материалы по защитным покрытиям. – М.: Изд-во ВВИА им. Н.Е. Жуковского, 2005. – № 9866. – С. 44 – 51.

87. 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.

88. 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.

89. Мержанов, А.Г. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса / А.Г. Мержанов. - Черноголовка: Территория, 2003. - 368 с.

90. S. R. De Groot and P. Mazur, Non-Equilibrium Thermodynamics (Amsterdam: 1962).

91. . Концентрационная зависимость коэффициентов взаимной диффузии в системе Cu-Fe-Ni/ Ю.Э. Угасте и др.// Физика металлов и металловедение.-2013.-Т.114.-№1.- С.61-69.

92. И. П. Боровский, К. П. Гуров, И. Д. Марчукова, Ю. Э. Угасте, Процессы взаимной диффузии в сплавах (Москва: Наука: 1973).

93. J. S. Kirkaldy and L. C. Brown, Can. Met. Quart., 2, No. 1: 89 (1963).

94. A. A. Kodentzov, S. F. Dunaev, and E. M. Slusarenko, J. Less-Common Metals, 135: 15 (1987).

95. J. A. Nesbitt and R. W. Heckel, Metall. Trans. A, 18A: 1987 (1987).

96. В. Т. Борисов, В. М. Голиков, Г. В. Щербединский, Защитные покрытия в металлах (Киев: 1968), вып. 2, с. 33.

97. G. W. Roper and D. P. Whittle, *Met. Sci.,* 15: 148 (1981).

98. J. B. Clark and F. N. Rhines, *Trans. ASM,* 51: 199 (1959).

99. Будиновский, С.А. Разработка ионно-плазменных покрытий для защиты интерметаллидных жаропрочных сплавов ВКНА-1В и ВКНА-25 в области температур 1200-1250°С / С.А. Будиновский, П.В. Матвеев, А.А. Смирнов // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2017. – №2(740). – С. 46-52

100. Хокинг, Н. Металлические и керамические покрытия. Получение, свойства и применение / Н. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки // пер. с англ. Лазарева Э.Л., Симакова С.В.; под ред. Р.А. Андриевского. — Москва: Мир, 2000.

101. Дорофеев, В.Н. Конструкция и проектирование доменных печей / В.Н. Дорофеев // Киев: УМКВО, 1991.

102. Елагина, О.Ю. Повышение надежности слоев, напыленных композиционными порошками на основе Al_2O_3, плакированных ультратонким слоем меди / О.Ю. Елагина, Б.А. Слободянников, А.Г. Буклаков и др. // Управление качеством в нефтегазовом комплексе. - 2009. — №4. - С. 47—49.

103. Бочка, В.В. Повышение стойкости воздушных фурм доменных печей / В.В. Бочка, Е.Г. Донсков, Е.В. Дорош и др. // Черная металлургия: Бюл. ин-та «Черметинформация». - Москва. — 2003. — №9. — С. 21—24.

104. Бондаренко, А.А. Исследование теплонапряжённости различных участков фурм / А.А. Бондаренко, А.С. Горбик, Г.Г. Дышлевич // Сталь.-1983.-№7.-С. 11-12.

105. 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

106. Шехтер, С.Я. Плазменное напыление дутьевых фурм доменных печей [Текст] / С.Я. Шехтер, А.М. Резницкий и др. // Автоматическая сварка. - Киев. - 1988. - №1. - С. 54-55.

107. Логинов, В.Н. Совершенствование работы воздушных фурм доменных печей путем нанесения газотермических покрытий [Текст] / В.Н. Логинов, А.Г. Радюк, М.Ю. Суханов, М.М. Каримов, Э.М. Самедов // Сталь. - 2007. — №3. - С. 11-12.

108. Использование газотермических покрытий для снижения тепловых потерь через воздушные фурмы доменных печей [Текст] / Э.М. Самедов, А.Г. Радюк, А.Е. Титлянов // Металлургические машины и оборудование:- Сб. на-уч. трудов МИСиС, под ред. засл. деятеля науки РФ Чиченева Н.А. - Москва: Учеба, 2006. - С. 40-42.

109. Украинцев, А.Е. Разработка защитных покрытий для воздушных фурм доменных печей [Текст] / Украинцев А.Е. // 62-е дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно—технические конференции. - Москва, - 2007. - С. 219-220.

110. Акимов В.А. Исследование и совершенствование технологии изготовления воздушных фурм доменных печей нанесением алюмосодержащих газопламенных покрытий с последующей термообработкой: дис. ... канд. тех. наук. МИСИС, Москва, 2011.

111. Марочник сталей и сплавов Под общ. ред. А.С.Зубченко 2-е издание доп. и испр. М.: Машиностроение 2003г. 784 стр.

112. 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. / ВолгГТУ.– Волгоград, 1997.–С.20-25.

113. Григорович, В.К. Твердость и микротвердость металлов / В. К. Григорович. – М.: Наука, 1976. – 230 с.

114. Марковец, М. П. Определение механических свойств металлов по твердости / М. П. Марковец. – М.: Машиностроение, 1979. – 191 с.

115. Глазов, В. М. Микротвердость металлов и полупроводников / В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович. – М.: Металлургия, 1969. – 248 с.

116. Годунов, С. К. О связи между макро- и микротвердостью металлов / С. К. Годунов // Заводская лаборатория. – 1958. – №4. – С.457 – 470.

117. Новиков, В. Ф. О связи между микротвердостью и пределом текучести / В.Ф. Новиков // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 1969. – № 7. – С. 137.

118. ГОСТ 9450 – 76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 9 с.

119. Получение листовых композиций с помощью сварки взрывом и промежуточной прокатки / Бакума С.Ф. [и др.] // Цветные металлы. – 1972. – №5. – С. 58 62.

120. *Трыков, Ю. П.* Диффузия в слоистых композитах: Монография/ Ю. П. Трыков, Л. М. Гуревич, В. Н. Арисова; ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – 403 с.

121. Лариков, Л.Н. Диффузионные процессы в твердой фазе при сварке / Л.Н. Лариков, В.Р. Рябов, В.М. Фальченко. – М.: Машиностроение, 1975. – 192 с.

122. Бокштейн, Б.С. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах / Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий. – М.: Металлургия, 1974. – 280 с.

123. Бугаков, В.З. Диффузия в металлах и сплавах / В.З. Бугаков. – Л.: Гостехиздат, 1947. – 212 с.

124. Русаков, А. А. Рентгенография металлов/ А. А. Русаков.- М.: Атомиздат, 1977.- 480 с.

125. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронноoптический анализ/ С.С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с.

126. Фридман, Я. Б. Механические свойства металлов / Я. Б. Фридман. – М.: Оборонгиз, 1946. – 424 с.

127. Гильденгорн, М. С. Основные понятия и терминология в общей теории обработки металлов давлением / М. С. Гильденгорн, В. А. Шеламов. – М.: МИСиС, 1969. – 73 с.

128. Король, В. К. Основы технологии производства многослойных металлов / В. К. Король, М. С. Гильденгорн. – М.: Металлургия, 1970. - 237 с.

129. Седых В. С., Соннов А. П. Расчет условий оплавления и количества оплавленного металла при сварке взрывом//Сварка взрывом и свойства сварных соединений: Сб. научн. тр. ВолгПИ. Волгоград, 1974. С. 24 -35.

130. Трыков Ю. П., Шморгун В. Г., Богданов А. И. и др. Закономерности формирования структурно-механической неоднородности при сварке взрывом алюминия с никелем//Известия ВолгГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». 2009. Вып. 3, № 11/59. С. 11 -15.

131. Рыкалин Н. Н. Расчеты тепловых процессов при сварке. М.: Гос. научно-техническое издательство машиностроительной литературы, 1951. 296 с.

132. Шморгун, В.Г. Кинетика диффузионных процессов в никель-алюминиевой композиции / В.Г. Шморгун, Ю.П. Трыков, О.В. Слаутин, В.В. Метелкин, А.И. Богданов // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. - 2008. - № 4. – С. 24-28.

133. Богданов А.И. Формирование структуры и свойств слоистых покрытий системы Ni-Al на поверхности стальных изделий машиностроения: дис. ... канд. тех. наук. Волг. гос. тех. университет, Волгоград, 2012.

134. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. — М.: Мир, 2000. — 176 с.

135. Ляшенко, Ю.А. Взаимная диффузия в тройных системах с двухфазными областями: подходы и модели // Успехи физ. мет. / Usp. Fiz. Met. 2003, т. 4, сс. 81–122.

136. 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.

137. Diffusion-controlled Solid State Reactions: In Alloys, Thin Films and Nanosystems / Andriy M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Yu. O. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyy, A. S. Shirinyan // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, 498 pp.

138. Бокштейн, Б.С. Диффузия в металлах М.: Металлургия. 1978.– 248 с.

139. Строков О.В. Создание сталеалюминиевых композиционных материалов повышенной термостабильности па основе исследования характера пластической Деформации металла в околошовной зоне при сварке взрывом: дис. ... канд. тех. наук. Волг. гос. тех. университет, Волгоград, 2010.

140. Vermolen, F. The dissolution of a stoichiometric second phase in ternary alloys: a numerical analysis / Fred Vermolen, Kees Vuik, Sybrand van der Zwaag // Materials Science and Engineering A246 (1998) 93–103.

141. Vermolen, F. A mathematical model for the dissolution kinetics of Mg_2Si-phases in Al–Mg–Si alloys during homogenisation under industrial conditions / Fred Vermolen, Kees Vuik, Sybrand van der Zwaag // Materials Science and Engineering A254 (1998) 13–32.

142. Трыков, Ю. П. Свойства и работоспособность слоистых композиционных материалов : учеб. пособие / Ю. П. Трыков, Л. М. Гуревич, Д. В. Проничев. – Волгоград : ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – 90 с.

143. Phase transformations during rapid heating of Al/Ni multilayer foils/ J. C. Trenkle [et al] // Applied Physics Letters. - 2008. - Volume 93.-№8.- P. 1-3.

144. Degradation kinetics at 650°C and lifetime prediction of Ni_2Al_3/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

145. 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.

146. Fitzer, E., Maurer, H.J. "Diffusion and Precipitation Phenomena in Aluminide and Cr-Aluminide Coatings on Iron and Nickel Base Alloys", Materials and Coatings to Resist High Temperature Corrosion, Applied Science Publishers, 1980, pp. 265-276.

147. Михеев, М. А. Основы теплопередачи/ М.А. Михеев, И.М. Михеева. – М.: Энергия, 1977. – 344 с.

148. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Ленинград: Энергия, 1974. - 264 с.

149. Thermal Conductivity of Intermetallic Compounds with Metallic Bonding/ Yoshihiro Terada1, Kenji Ohkubo, Tetsuo Mohri and Tomoo Suzuki // Materials Transactions, Vol.43 No.12 (2002) pp.3167-3176.

150. Улиг, Г. Г. Коррозия и борьба с ней / Г. Г. Улиг, Р.У. Реви : пер.с англ.,под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1989. 455 с.

151. Гудцов Н. и др Металловедение и термическая обработка стали и чугуна Москва: Металлургиздат. 1956г. 1204с.

152. Гаямов А.М., Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Косьмин А.А. Выбор жаростойкого покрытия для жаропрочного никелевого рений-рутений содержащего сплава марки ВЖМ4 //Труды ВИАМ. 2014. №1. Ст. 01.

153. Косьмин А.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Смирнов А.А. Жаростойкое покрытие для нового перспективного интерметаллидного сплава ВИН3 //Труды ВИАМ. 2014. №4. Ст. 01.

154. Будиновский С.А., Мубояджян С.А., Гаямов А.М., Степанова С.В. Ионно-плазменные жаростойкие покрытия с композиционным барьерным слоем для защиты от окисления сплава ЖС36-ВИ //МиТОМ. 2011. №1. С. 34–40.

155. Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Гаямов А.М., Матвеев П.В. Высокотемпературные жаростойкие покрытия и жаростойкие слои для

теплозащитных покрытий //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 17–20.

156. Малахов, А. И. Коррозия и основы гальваностегии: учебник для техникумов/ А. И. Малахов, К. М. Тютина, Т. Е. Цупак. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1987. – 207.

157. Жук, Н. П. Курс теории коррозии металлов / Н. П. Жук. М. : Металлургия,1976.-472с.

158. Украинцев А.Е. Разработка составов и создание на меди диффузионных слоев электродуговой металлизацией с последующей термообработкой: дис. ... канд. тех. наук. Моск. инст. стали и сплавов, Москва, 2010.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Почётная
грамота
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
НАГРАЖДАЕТСЯ
Аспирант кафедры «Материаловедение и композиционные материалы»
ТАУБЕ Александр Олегович
за активную изобретательскую деятельность в 2016 году
Ректор университета,
академик РАН
В.И. Лысак
2017 год

МВ.
97/14
№2348

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 149466

КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЙ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЙ ЭКРАН

Патентообладатель(ли): ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Волгоградский государственный технический университет" (ВолгГТУ) (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2014130264**

Приоритет полезной модели **22 июля 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации ***04 декабря 2014 г.***

Срок действия патента истекает **22 июля 2024 г.**

Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий

Автор(ы): ***Гуревич Леонид Моисеевич (RU), Шморгун Виктор Георгиевич (RU), Писарев Сергей Петрович (RU), Трыков Юрий Павлович (RU), Проничев Дмитрий Владимирович (RU), Казак Вячеслав Федорович (RU), Слаутин Олег Викторович (RU), Евстропов Дмитрий Анатольевич (RU), Таубе Александр Олегович (RU), Миронова Юлиана Витальевна (RU)***

RU 149466 U1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ИВ
34/15
12507

ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 154490

КОМПОЗИЦИОННЫЙ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЙ ЭКРАН С ВНУТРЕННЕЙ ПОЛОСТЬЮ

Патентообладатель(ли): ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Волгоградский государственный технический университет" (ВолгГТУ) (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2015113785**

Приоритет полезной модели **14 апреля 2015 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации ***31 июля 2015 г.***

Срок действия патента истекает **14 апреля 2025 г.**

Заместитель руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий

Автор(ы): ***Гуревич Леонид Моисеевич (RU), Шморгун Виктор Георгиевич (RU), Писарев Сергей Петрович (RU), Трыков Юрий Павлович (RU), Проничев Дмитрий Владимирович (RU), Казак Вячеслав Федорович (RU), Слаутин Олег Викторович (RU), Евстропов Дмитрий Анатольевич (RU), Таубе Александр Олегович (RU), Бакуниева Виктория Михайловна (RU)***

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

МВ.
30115-
12510

ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 154493

КОМПОЗИЦИОННЫЙ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЙ ЭКРАН С ВНУТРЕННЕЙ ПОЛОСТЬЮ

Патентообладатель(ли): ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Волгоградский государственный технический университет" (ВолгГТУ) (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2015113799**

Приоритет полезной модели **14 апреля 2015 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации ***31 июля 2015 г.***

Срок действия патента истекает **14 апреля 2025 г.**

Заместитель руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий

Автор(ы): ***Гуревич Леонид Моисеевич (RU), Шморгун Виктор Георгиевич (RU), Писарев Сергей Петрович (RU), Трыков Юрий Павлович (RU), Проничев Дмитрий Владимирович (RU), Казак Вячеслав Федорович (RU), Евстропов Дмитрий Анатольевич (RU), Богданов Артем Игоревич (RU), Таубе Александр Олегович (RU), Миронова Юлиана Витальевна (RU)***

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 154494

КОМПОЗИЦИОННЫЙ ТЕПЛОЗАЩИТНЫЙ ЭКРАН С ВНУТРЕННЕЙ ПОЛОСТЬЮ

Патентообладатель(ли): ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Волгоградский государственный технический университет" (ВолгГТУ) (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2015113837**

Приоритет полезной модели **14 апреля 2015 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации ***31 июля 2015 г.***

Срок действия патента истекает **14 апреля 2025 г.**

Заместитель руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Л.Л. Кирий

Автор(ы): ***Гуревич Леонид Моисеевич (RU), Шморгун Виктор Георгиевич (RU), Писарев Сергей Петрович (RU), Трыков Юрий Павлович (RU), Проничев Дмитрий Владимирович (RU), Богданов Артем Игоревич (RU), Казак Вячеслав Федорович (RU), Евстропов Дмитрий Анатольевич (RU), Таубе Александр Олегович (RU), Кулевич Виталий Павлович (RU)***

–

126/14
МВ
2609

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2574177

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ИЗДЕЛИЙ С ВНУТРЕННИМИ ПОЛОСТЯМИ СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ

Патентообладатель(ли): ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Волгоградский государственный технический университет" (ВолгГТУ) (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2014147200**

Приоритет изобретения **24 ноября 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации ***29 декабря 2015 г.***

Срок действия патента истекает **24 ноября 2034 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

Автор(ы): ***Гуревич Леонид Моисеевич (RU), Шморгун Виктор Георгиевич (RU), Писарев Сергей Петрович (RU), Трыков Юрий Павлович (RU), Проничев Дмитрий Владимирович (RU), Слаутин Олег Викторович (RU), Казак Вячеслав Фёдорович (RU), Евстропов Дмитрий Анатольевич (RU), Таубе Александр Олегович (RU), Кулевич Виталий Павлович (RU)***

RU 2547177 C1

125/14
МВ
№2610.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2574178

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ИЗДЕЛИЙ С ВНУТРЕННИМИ ПОЛОСТЯМИ СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ

Патентообладатель(ли): ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Волгоградский государственный технический университет" (ВолгГТУ) (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2014147203**

Приоритет изобретения **24 ноября 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации ***29 декабря 2015 г.***

Срок действия патента истекает **24 ноября 2034 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

Автор(ы): ***Гуревич Леонид Моисеевич (RU), Шморгун Виктор Георгиевич (RU), Писарев Сергей Петрович (RU), Трыков Юрий Павлович (RU), Проничев Дмитрий Владимирович (RU), Слаутин Олег Викторович (RU), Арисова Вера Николаевна (RU), Казак Вячеслав Фёдорович (RU), Евстропов Дмитрий Анатольевич (RU), Таубе Александр Олегович (RU), Трунов Михаил Дмитриевич (RU)***

RU 2574178 C1

124/14
МВ
12611

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2574179

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ИЗДЕЛИЙ С ВНУТРЕННИМИ ПОЛОСТЯМИ СВАРКОЙ ВЗРЫВОМ

Патентообладатель(ли): ***Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Волгоградский государственный технический университет" (ВолгГТУ) (RU)***

Автор(ы): ***см. на обороте***

Заявка № **2014147205**

Приоритет изобретения **24 ноября 2014 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации ***29 декабря 2015 г.***

Срок действия патента истекает **24 ноября 2034 г.**

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

Автор(ы): ***Гуревич Леонид Моисеевич (RU), Шморгун Виктор Георгиевич (RU), Писарев Сергей Петрович (RU), Трыков Юрий Павлович (RU), Проничев Дмитрий Владимирович (RU), Слаутин Олег Викторович (RU), Казак Вячеслав Фёдорович (RU), Евстропов Дмитрий Анатольевич (RU), Таубе Александр Олегович (RU), Новиков Роман Евгеньевич (RU), Бондаренко Юлия Игоревна (RU)***

RU 2574179 C1