



Химухин С. Н., Гостищев В. В., Меднева А. В., Ри Хосен, Ри Э. Х.
S. N. Khimukhin, V. V. Gostishchev, A. V. Medneva, Hosen Ri, E. H. Ri

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ NiAl ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЖАРСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

THE USE OF ALLOYS BASED ON NiAl TO GET HEAT-RESISTANT COATINGS

Химухин Сергей Николаевич – доктор технических наук, заведующий лабораторией «Конструкционные и инструментальные материалы» Института материаловедения ХИЦ ДВО РАН (Россия, г. Хабаровск); 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153; 89242030609. E-mail: ximuxin@yandex.ru.

Mr. Sergei N. Khimukhin – Dr. of Engineering, Head of the Laboratory for Structural and Tooling Materials, Institute for Materials Technology, Khabarovsk Research Centre, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (Russia, Khabarovsk); 153, Tikhookeanskaya Str.; Khabarovsk 680042; 89242030609. E-mail: ximuxin@yandex.ru.

Гостищев Виктор Владимирович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Конструкционные и инструментальные материалы» Института материаловедения ХИЦ ДВО РАН (Россия, г. Хабаровск); 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153; 89145450026. E-mail: V-gostishev@mail.ru.

Mr. Victor V. Gostishchev – PhD in Engineering, Senior Researcher, Laboratory for Structural and Tooling Materials, Institute for Materials Technology, Khabarovsk Research Centre, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (Russia, Khabarovsk); 153, Tikhookeanskaya Str.; 680042 Khabarovsk; tel. 89145450026. E-mail: V-gostishev@mail.ru.

Меднева Анастасия Витальевна – инженер УНИР Тихоокеанского государственного университета (Россия, г. Хабаровск); 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136; 89141920709. E-mail: anasta-91@mail.ru.

Ms. Anastasiya V. Medneva – engineer, Pacific National University (Russia, Khabarovsk); 136, Tikhookeanskaya Str., 680042 Khabarovsk; tel.: 89141920709. E-mail: anasta-91@mail.ru.

Ри Хосен – доктор технических наук, профессор кафедры «Литейное производство и технология металлов» Тихоокеанского государственного университета (Россия, г. Хабаровск); 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136; 89144048877. E-mail: ri@mail.khstu.ru.

Mr. Ri Hosen – Dr. of Engineering, Professor, Department of Foundry Engineering and Metal Technology, Pacific National University (Russia, Khabarovsk); 136, Tikhookeanskaya Str., 680042 Khabarovsk; tel.: 89144048877. E-mail: ri@mail.khstu.ru.

Ри Эрнст Хосенович – доктор технических наук, заведующий кафедрой «Литейное производство и технология металлов» Тихоокеанского государственного университета (Россия, г. Хабаровск); 680042, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136; 89242024953. E-mail: erikri999@mail.ru.

Mr. Ri Ernst Hosenovich – Dr. of Engineering, Professor, Head of the Department of Foundry Engineering and Metal Technology, Pacific National University (Khabarovsk, Russia); 136, Tikhookeanskaya Str., 680042 Khabarovsk; tel.: 89144048877. E-mail: erikri999@mail.ru.

Аннотация. Исследовали жаростойкость образцов стали 30 с покрытиями, полученными методом электроискрового легирования (ЭИЛ). Испытания на жаростойкость проводили в условиях нагрева и изотермической выдержки при температуре 900 °С. В качестве материала для покрытий использовались интерметаллидные сплавы на основе NiAl с добавками легирующих элементов (Cr, Mo, W), выплавленные методом металлотермии из оксидных систем. Эффективность формирования покрытий при ЭИЛ оценивали по коэффициенту массопереноса (K). Максимальный K достигается при использовании сплавов NiAl-Cr, что объясняется наличием по границам зерен основы (NiAl-Cr) повышенного содержания Cr (до масс.% 80) и хромсодержащих включений (до масс.% 93). Максимальной жаростойкостью обладали образцы стали с покрытиями, сформированными сложнолегированными интерметаллидными сплавами NiAl-Cr-Mo-W. После испытаний на жаростойкость вздутий и отслоений покрытий не обнаружено, что позволяет рекомендовать исследуемые составы для использования в качестве материалов для создания покрытий

методом ЭИЛ. Установлено, что повышение жаростойкости образцов стали 30 с покрытиями составляет от 8 до 10 раз.

Summary. Heat resistance of the samples from steel 30 with coatings obtained by electrospark deposition (ESD) was investigated. Tests on heat resistance were conducted under heating and isothermal exposure to the temperature of 900 °C. Intermetallic alloys, based on NiAl with additions of alloying elements (Cr, Mo, W) produced by the metallothermy method from oxide systems, were used as the coating materials. The efficiency of coating formation at the ESD was evaluated by the mass transfer coefficient (K). Its maximum was achieved by using NiAl-Cr alloys. This fact could be explained by the presence of Cr in high content (up to wt.% 80) and chromium-containing inclusions (up to wt.% 93) at the grain boundaries of the base (NiAl-Cr). The steel samples, having coatings made from complexly alloyed intermetallic alloys NiAl-Cr-Mo-W demonstrated maximum value of heat resistance. Neither heat blistering nor peeling of coatings were detected after the resistance tests. So the investigated compounds could be recommended to use as materials for producing coatings by ESD. It was found that heat resistance of the steel 30 samples with such coating increased 8-10 times.

Ключевые слова: электроискровое легирование, жаростойкость, никелиды алюминия.

Key words: electrospark deposition, heat resistance, aluminum nikelida.

УДК 669.017(076.5)

Исследования проводились на оборудовании ЦКП «Прикладное материаловедение» ФГБОУ ВО «ТОГУ» При финансовой поддержке со стороны Минобрнауки РФ в рамках гос. задания (№ гос. рег. 114042440015).

Введение

В современном высокотехнологичном производстве широко используются функциональные покрытия на поверхности деталей из конструкционных и инструментальных материалов. Наряду с традиционными методами получения покрытий в последнее время широкое распространение получают методы, ранее не достаточно широко использовавшиеся, что обусловлено постоянным совершенствованием автоматизации, расширением спектра использования материалов и потребностями инновационного производства. Наиболее интенсивно наблюдается развитие технологий, основанных на использовании концентрированных потоков энергии (плазма, лазер, взрыв и др.). Одной из таких современных технологий формирования покрытий является электроискровое легирование (ЭИЛ) [1]. В основе технологии ЭИЛ лежит электроэрозионный процесс, возникающий между двумя электродами: катодом (деталь) и анодом (материал покрытия). В зависимости от разности потенциалов между электродами различают высоковольтный и низковольтный процесс. До настоящего времени механизм возникновения низковольтного процесса (до 70 В) не установлен и является предметом дальнейших исследований [2]. В литературе накоплен в основном экспериментальный материал, позволяющий получать покрытия с необходимыми свойствами. Метод ЭИЛ обладает рядом преимуществ, из которых наиболее существенными являются простота технологии и незначительный нагрев поверхности детали при формировании покрытия, что предотвращает термические деформации. При этом процесс структурообразования в покрытиях проходит фактически закалкой расплава из жидкого состояния, и вследствие этого структурные составляющие достигают наноструктурного размера. На процесс структурообразования и свойства покрытий влияние оказывает не только скорость охлаждения, но и состав, структура и свойства анодных материалов [3]. В литературных источниках приведены основные критерии отбора анодных материалов для ЭИЛ, хотя окончательные выводы о соответствии вновь созданных электродных материалов заданным критериям можно сделать только после проведения эксперимента. Большое количество публикаций в последнее время посвящено повышению жаропрочности и жаростойкости материалов, использующихся в газотурбинных установках и двигателях. В качестве жаростойких материалов используют сплавы на основе интерметаллидов, в том числе и алюминиды никеля (NiAl, Ni₃Al). При этом более широкое применение имеют интерметаллиды Ni₃Al. В

отличие от NiAl интерметаллиды Ni₃Al обладают большей пластичностью, но при этом их жаростойкость ниже [4]. Поэтому актуальными являются исследования по получению жаростойких покрытий из сплавов на основе NiAl. При этом можно влиять на свойства анодных материалов, параметры процесса ЭИЛ и свойства формируемых покрытий [5], используя добавки легирующих металлов в интерметаллидный сплав. Таким образом, настоящие исследования направлены на получение жаростойких покрытий из интерметаллидных легированных сплавов.

Материалы и методы исследования

Новые анодные материалы на основе алюминидов никеля (NiAl, NiAl-Mo, NiAl-Cr, NiAl-W, NiAl-Cr-Mo-W) были синтезированы методом металлотермии из оксидов [6]. Содержание легирующих элементов в сплавах приведено в табл. 1.

Таблица 1

Содержание легирующих элементов в сплавах и коэффициент массопереноса

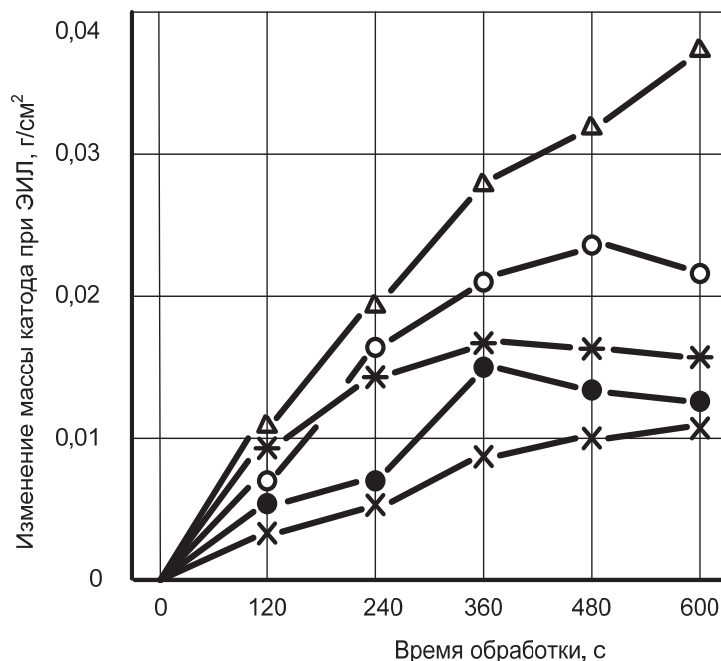
Анодный материал	NiAl	NiAl-Cr	NiAl-W	NiAl-Mo	NiAl-Cr-Mo-W
Содержание легирующего элемента, масс.%	–	33	11	9	Cr – 11 Mo – 13 W – 36
Коэффициент массопереноса (K)	0,2	0,43	0,19	0,16	0,2

Покрытия были получены с использованием электроискровой установки заводского изготовления Элитрон 22 А. В качестве катодов применяли образцы стали 30 с одинаковой площадью поверхности. Для определения оптимального времени электроискровой обработки строились кинетические зависимости изменения масс электродов с использованием метода гравиметрии. Гравиметрический метод заключается во взвешивании электродов через каждую минуту обработки на аналитических весах АW 220. Сравнение эффективности массопереноса при ЭИЛ различными анодными материалами проводили по известному параметру – коэффициенту переноса (K). Для получения достоверных результатов гравиметрии образцов анодов и катодов после каждого этапа нанесения покрытия (60 с) электроды охлаждали до температуры окружающей среды естественным путем [7]. Дополнительно методом визуально-оптического контроля оценивали наличие оксидных плен на поверхности, с учетом этого и зависимостей массопереноса устанавливали оптимальное время обработки данным анодным материалом. Структуру и свойства покрытий изучали методами металлографии на поперечных шлифах с использованием оптических микроскопов МБС 10 и Planar Micro-200. Микрорентгеноспектральным методом с использованием растрового электронного микроскопа SU-70 Hitachi исследовали концентрацию элементов в точках основы и покрытия. Жаростойкость изучалась на дериватографе Q 1000. Скорость нагрева составляла 10 °С/мин до температуры 900 °С, далее проводилась выдержка. Микроструктурное строение покрытий, полученных методом ЭИЛ, в большинстве случаев не выявляется, причина этого заключается в формировании структуры в виде так называемого «белого слоя» [8]. Поэтому изучение особенностей структурного строения покрытий проводили на образцах после их испытания на жаростойкость.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости изменения массы катодов при электроискровой обработке стали 30. Как видно из представленных результатов, минимальный массоперенос показали электроды NiAl без добавок легирующих элементов. Микроструктура материала этих анодов является гомогенной (см. рис. 2, б), без отдельных выделений по границам зерен. Проведенным

микрорентгеноспектральным анализом установлено, что в точках анализа по границам зерен анодного материала (1 – 3) содержание никеля несколько больше, а алюминия – меньше (ат.%, Ni – 53; Al – 46). В то же время непосредственно в зернах анодного материала (4 – 7) концентрация никеля уменьшается, а алюминия возрастает (ат.%, Ni – 50; Al – 49). Установленная разница в стехиометрическом составе интерметаллидных фаз в зернах и по их границам, по-видимому, существенного влияния на прочностные свойства анодного материала NiAl не оказывает, что объясняет относительно невысокие значения массопереноса и К.



Образцы стали с покрытиями

- – NiAl-Cr-Mo-W; —△— – NiAl-Cr; —×— – NiAl;
—*— – NiAl-Mo; —●— – NiAl-W

Рис. 1. Изменение массы катодов стали 30 при электроискровой обработке интерметаллидными анодными материалами

Наиболее высокие показатели массопереноса получены при использовании анодов NiAl-Cr. Максимальный массоперенос и К анодных материалов, содержащих хром, объясняется особенностями микроструктуры сплава (размер зерен, межзеренные границы) (см. рис. 2, в). Как известно, на эрозионные свойства анодных материалов влияние оказывает не только прочность материала, зависящая в том числе от размеров зерен, но и наличие разупрочняющей фазы по границам зерен. Микрорентгеноспектральным анализом установлено, что границы зерен содержат повышенное содержание хрома (ат.%, Ni – 17,7; Al – 5,4; Cr – 76,9). Еще большее количество хрома содержат включения, локализованные в границах зерен (точка 7 и 8 на рис. 2, в) (ат.%, Ni – 5,5; Al – 1,8; Cr – 92,6). При этом среднее содержание хрома в зерне сплава значительно ниже (ат.%, Ni – 51; Al – 43,3; Cr – 5,6). Таким образом, максимальный массоперенос анодного материала на основе NiAl, легированного хромом, можно объяснить разупрочняющей ролью хромсодержащих включений по границам зерен, что согласуется с известными данными повышенной хрупкости хромсодержащих анодных материалов при ЭИЛ [9].

Микроструктура сплава алюминид никеля, легированного молибденом, приведена на рис. 2, в. Сплав состоит из интерметаллида, содержащего молибден (ат.%, Ni – 61,3; Al – 38; Mo – 0,24), и квазиэвтектики переменного состава (ат.%, Ni – от 56,6 до 60,6; Al – от 1,1 до

6,2 – 3,6; Mo – от 33,2 до 42,1). Необходимо отметить минимальное значение K для этого материала, что свидетельствует о максимальных потерях эродированного анодного материала.

Никель-алюминиевый сплав, легированный вольфрамом (см. рис. 2, *д*), состоит из матрицы NiAl постоянного состава (ат.%, Ni – 65, Al – 34) и локальных включений (ат.%, Ni – от 11,5 до 14,2; W – 85,7 до 88,4). Округлые включения никелида вольфрама свидетельствуют о их первоочередном формировании в процессе кристаллизации анодного материала. Необходимо отметить неоднородное расположение этих включений в анодном материале в виде скоплений, что возможно объясняет немонотонность изменения массопереноса при электроискровой обработке (см. рис. 2, *а*).

Сложнолегированный интерметаллидный сплав NiAl-Cr-Mo-W состоит из NiAl матрицы, легированной Cr (ат.%, Ni – 55; Al – 39; Cr – 5), и включений более светлого вида и переменного состава (ат.%, Ni – 5,8; Cr – 4,7; Mo – 23,6; W – 65,8), (ат.%, Ni – от 4,6 до 4,9; Al – от 4,6 до 4,8; Cr – от 15,7 до 25,8; W – от 8 до 10,3).

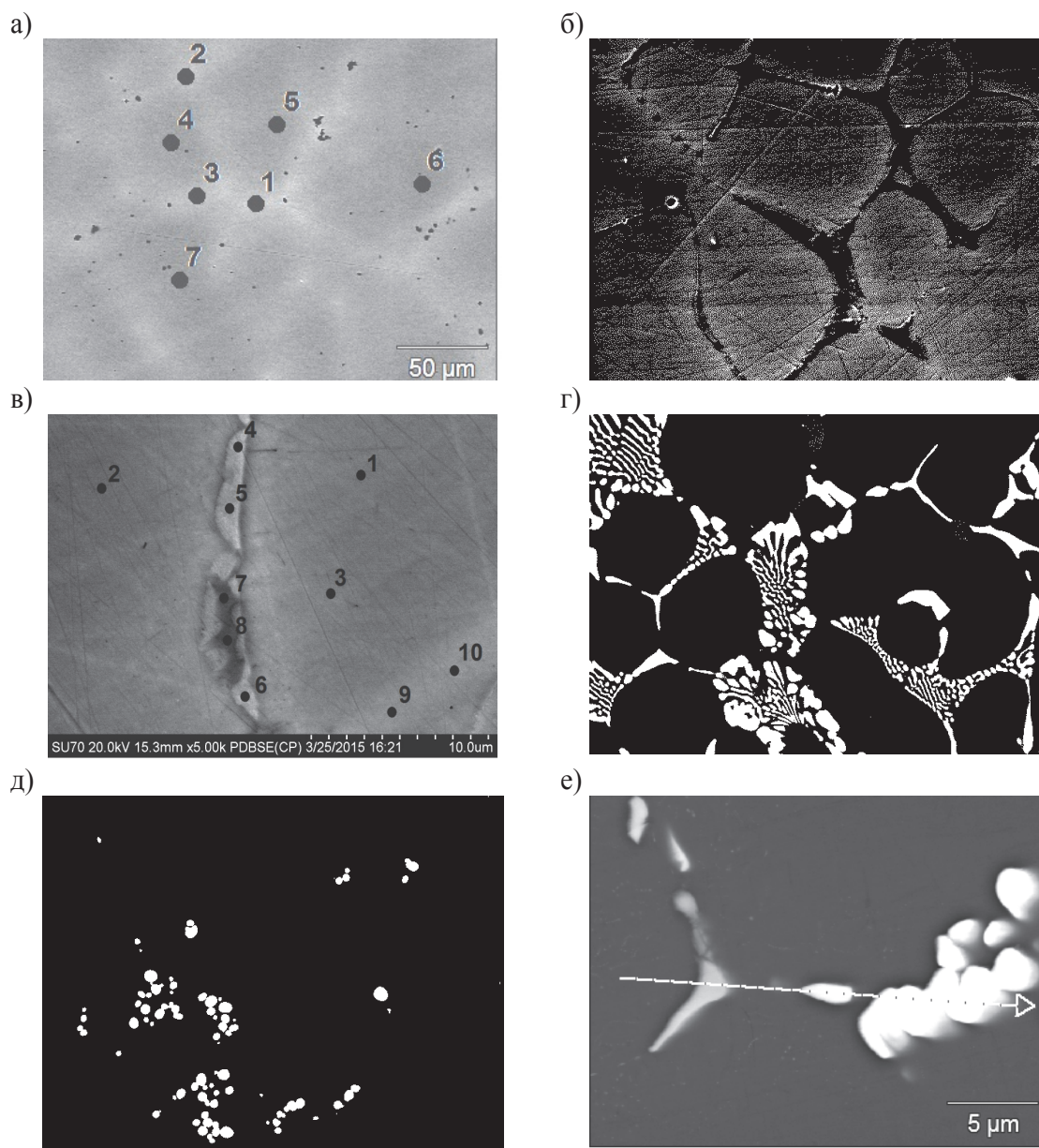
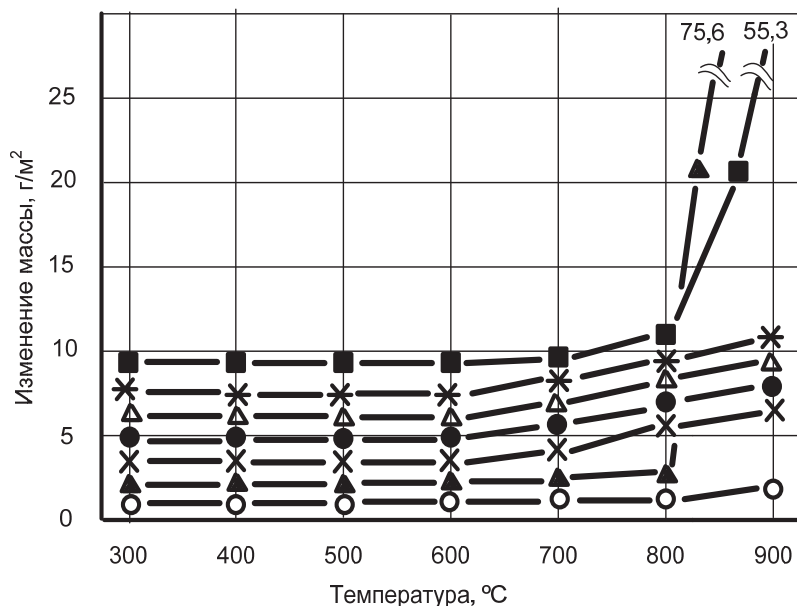


Рис. 2. Микроструктура анодных материалов: а – NiAl; б – NiAl-Cr ($\times 1000$); в – границы зерен NiAl-Cr; г – NiAl-Mo ($\times 1000$); д – NiAl-W ($\times 1000$); е – NiAl-Cr-Mo-W

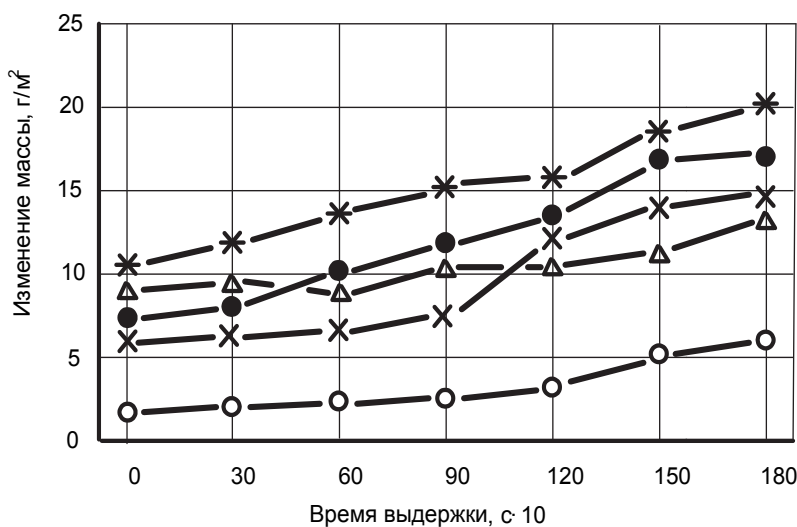
Сравнивая анодные материалы, в целом необходимо отметить высокий коэффициент массопереноса сплава, легированного Cr, почти половина этого материала переносится на катод, образуя покрытие. Остальные анодные материалы имеют значения в два и более раза ниже.

Результаты испытаний на жаростойкость образцов стали 30 приведены на рис. 3.

а)



б)



Поверхность образцов: —▲— — полированная; —■— — шлифованная

Образцы стали с покрытиями

—○— — NiAl-Cr-Mo-W; —△— — NiAl-Cr; —×— — NiAl;
 —×— — NiAl-Mo; —●— — NiAl-W

Рис. 3. Жаростойкость образцов стали 30: а — при нагреве до 900 °C;
 б — при выдержке, температура 900 °C

Исходя из известного факта о повышенной шероховатости покрытий, полученных методом ЭИЛ, представляет интерес изучить степень этого влияния на жаростойкость. Для этого были ис-

пытаны образцы стали без покрытий с предварительно подготовленной поверхностью методом шлифовки и полировки. Как видно из приведенных зависимостей, скорость окисления полированных образцов до 800 °С значительно ниже не только шлифованных, но и большинства образцов, покрытых различными жаростойкими сплавами. При повышении температуры более 800 °С скорость окисления шлифованных, и особенно полированных, образцов существенно возрастает. Причина минимальной скорости окисления шлифованной поверхности (до 800 °С) заключается в том, что после полировки на поверхности создается мелкозернистый наклепанный слой, затрудняющий диффузионные процессы (O, C) в поверхностном слое. Нагрев выше полиморфных превращений (и особенно выше A_{c3}) приводит к отслаиванию поверхностного слоя окалина полированных образцов в большей степени, чем шлифованных. Поэтому скорость окисления полированных образцов значительно выше.

Скорость окисления образцов с интерметаллидными покрытиями заметно увеличивается при нагреве более 600 °С, исключение составляют образцы со сложнелегированными никеллидами (NiAl-Cr-Mo-W). Интересно, что скорость окисления в этом случае начинает увеличиваться только при нагреве выше 800 °С. При последующей выдержке (см. рис. 3, б) скорость окисления существенно не изменяется, что свидетельствует о сохранении адгезионных связей основа – покрытие и сплошности покрытия.

При выдержке в течение 1800 с максимальную жаростойкость, как и в режиме нагрева, показали образцы с покрытием NiAl-Cr-Mo-W. Необходимо отметить, что образцы с покрытиями NiAl-Cr в процессе выдержки (900 с) заметно снижают скорость окисления, что объясняется диффузией атомов хрома на поверхность и формированием защитной пленки.

После проведения испытаний на жаростойкость были изучены поверхности образцов с покрытиями. Практически на поверхности всех исследуемых образцов признаков вздутия и отслоения покрытий не обнаружено, что позволяет рекомендовать использование легированных по отдельности (Cr-Mo-W) и в комплексе для использования в качестве материалов при ЭИЛ.

Отдельно необходимо отметить, что изменение массы шлифованных и полированных образцов стали 30 без покрытий в режиме выдержки (на рис. 3 не приведено из-за высокой скорости окисления) значительно выше (шлифованные – 170 г/м², полированные – 240 г/м²).

Выводы

1. Сплавы на основе NiAl, полученные методом металлотермии из оксидных систем, легированные (Cr, Mo, W) по отдельности и в комплексе, опробованы и рекомендованы к использованию в качестве анодных материалов для получения жаростойких покрытий на стали 30 методом ЭИЛ.

2. Максимальный коэффициент массопереноса при формировании покрытий сплавами NiAl-Cr объясняется повышенным содержанием Cr (до масс.% 80) и хромсодержащими включениями (до масс.% 93) по границам зерен.

3. В процессе выдержки при 900 °С максимальную жаростойкость показали образцы стали с покрытиями, сформированными анодными сложнелегированными интерметаллидными сплавами NiAl-Cr-Mo-W.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химухин, С. Н. Структура и свойства металлов и сплавов при электроискровом воздействии: моногр. / С. Н. Химухин, Хосен Ри, Э. Х. Ри. – Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2015. – 127 с.
2. Химухин, С. Н. Условия возникновения искрового процесса при низковольтной электроискровой обработке / С. Н. Химухин // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2007. – № 1. – С. 12-15.
3. Кондратьев, А. И. Влияние исходной структуры электродов на параметры процесса электроискрового легирования / А. И. Кондратьев, Е. В. Муромцева, С. Н. Химухин // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2007. – № 6. – С. 26-30.
4. Структура и свойства интерметаллидных материалов с нанозернистым упрочнением: моногр. / Ю. Р. Колобов [и др.]; под науч. ред. Е. Н. Каблова и Ю. Р. Колобова. – М.: МИСиС, 2008. – 326 с.

5. Фаткулин, О. Х. Модифицирование жаропрочных никелевых сплавов дисперсными частицами тугоплавких соединений / О. Х. Фаткулин, А. А. Офицеров // Литейное производство. – 1993. – № 4. – С. 13-14.
6. Высокотемпературный синтез композитов на основе алюминидов никеля / В. В. Гостищев, И. А. Астапов, А. В. Середюк [и др.] // Неорганические материалы. – Т. 52. – № 4. – 2016. – С. 464-467.
7. Гиль, А. В. Влияние нагрева электродов на изменение их массы при электроискровой обработке / А. В. Гиль, С. Н. Химухин [и др.] // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2010. – № 3. – С. 26-30.
8. Кудряков, О. В. Структурный критерий коррозионной стойкости «белых слоев» / О. В. Кудряков, В. Н. Пустовойт // Материаловедение. – 1998. – № 7. – С. 33-39.
9. Безбах, Н. В. Влияние температуры стальной подложки при электроискровом легировании хромом на изменение структуры и усталостной прочности / Н. В. Безбах, Н. Н. Дубовицкая, Л. Д. Коленченко // Электронная обработка материалов. – 1981. – № 1. – С. 20-24.