УДК 621.793.6

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-4-239-14-18

*В. Г. Шморгун, А. И. Богданов, В. П. Кулевич, Р. Д. Евчиц***ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ
НА ПОВЕРХНОСТИ СЛОИСТОГО ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ Al-Ni*****Волгоградский государственный технический университет**

e-mail: bogdanov@vstu.ru

Работа посвящена исследованию структуры и фазового состава оксидной пленки, формирующейся на поверхности слоистого покрытия системы Al-Ni при высокотемпературных нагревах. Экспериментально установлено, что на начальных этапах термообработки в результате взаимодействия слоистого покрытия системы Al-Ni с кислородом воздуха на его поверхности образуются отдельные участки оксида Al_2O_3 , представляющие собой агломераты из пластинчатых кристаллов α -модификации нанометровой толщины, которые с ростом времени выдержки увеличиваются и срастаются в сплошную защитную оксидную пленку. Увеличение температуры нагрева приводит к интенсификации процессов окисления и формированию комплексной оксидной пленки из Al_2O_3 и шпинели $NiAl_2O_4$.

Ключевые слова: алюминиды никеля, покрытия, высокотемпературные нагревы, оксидообразование.

*V. G. Shmorgun, A. I. Bogdanov, V. P. Kulevich, R. D. Evchits***STUDY OF THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF THE OXIDE FILM
ON THE SURFACE OF A LAYERED COATING OF THE Al-Ni SYSTEM****Volgograd State Technical University**

This work is aimed to the study of the structure and phase composition of the oxide film formed on the surface of the layered coating of the Al-Ni system during high-temperature heating. It was experimentally established that at the initial stages of heat treatment, as a result of the interaction of the Al-Ni system layered coating with atmospheric oxygen, separate sections of Al_2O_3 oxide are formed on its surface, which are agglomerates of plate crystals of α -modification of nanometer thickness, which increase and grow together with increasing exposure time continuous protective oxide film. An increase in the heating temperature leads to an intensification of oxidation processes and the formation of a complex oxide film of Al_2O_3 and spinel $NiAl_2O_4$.

Keywords: nickel aluminides, coatings, high-temperature heating, oxide formation.

Бинарные алюминиды никеля обладают высоким сопротивлением к окислению (до 1300 °C) [1]. Высокая жаростойкость алюминидов никеля обусловлена образованием на их поверхности тонкой защитной пленки на основе Al_2O_3 , которая прочно связана с основным материалом. Недостатком бинарных алюминидов никеля является ограниченная пластичность при нормальных температурах и недостаточная высокотемпературная прочность. Улучшение механических характеристик сплавов на основе хрупкой интерметаллидной матрицы из алюминидов никеля может быть достигнуто путем легирования алюминидов никеля такими тугоплавкими элементами, как Cr, W, Mo, Re и V [2–5]. Однако, вследствие высокой температуры плавления и высокой активности компонентов получение таких материалов является сложной технической задачей. Представляется более перспективным использование бинарных алюминидов никеля в составе слоистых жаростойких покрытий системы Al-Ni [6]. В слоистых Ni-алюминид никеля покрытиях каждый

отдельный слой несет определенную функциональную нагрузку: слой никеля предотвращает проникновение атомов алюминия в основу, а алюминид никеля защищает основу от окисления за счет образования на его поверхности плотной оксидной пленки Al_2O_3 [7–9]. Эксплуатационная надежность слоистых Ni-алюминид никеля покрытий во многом определяется структурой поверхностного оксидного слоя, а также его механическими свойствами.

В связи с изложенным, целью данной работы явилось исследование структуры и фазового состава оксидной пленки на поверхности слоистого покрытия системы Al-Ni.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили на образцах – никель НП2 (2 мм) + алюминид никеля Al_3Ni_2 (~100 мкм), полученных по технологии, изложенной в работах [6, 10].

Микроструктура и распределение химических элементов по толщине исходного образца представлены на рис. 1.

Рис. 1. СЭМ изображение слоистого $\text{Ni}/\text{Al}_3\text{Ni}_2$ образца (а) и распределение химических элементов в его поперечном сечении (б). Линией указана область анализа химического состава

Для формирования на поверхности алюминид никеля оксидной пленки проводили высокотемпературные нагревы экспериментальных образцов до 900 и 1100 °С с выдержкой 1–500 ч в воздушной атмосфере печи SNOL 8,2/1100. Образцы охлаждались на воздухе. Химический состав структурных составляющих диффузионной зоны определяли энергодисперсионным анализом на растровом двухлучевом электронном микроскопе системы Versa 3D. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ECO в излучении медного анода ($\lambda=1,5418\text{\AA}$). Образцы исследовали на отражение, интенсивность дифракционной картины регистрировали с помощью позиционно-чувствительного детектора SSD160 линейного типа с числом каналов 160. Фазы иден-

тифицировали с использованием порошковой базы ICDD PDF-2 (2016).

Результаты и их обсуждение

Анализ результатов исследований на электронном микроскопе в режиме Z-контраста показал, что образование оксида алюминия на поверхности покрытия начинается после термообработки (ТО) по режиму 900 °С, 1 ч. Отдельные участки очень тонкой пленки оксида имеют микронные размеры. Оксид алюминия представляет собой агломераты из пластинчатых кристаллов нанометровой толщины. На дифрактограмме, снятой с поверхности покрытия, наблюдается только набор рефлексов, соответствующий Al_3Ni_2 (рис. 2).

Рис. 2. Дифрактограмма с поверхности покрытия после ТО 900 °С, 1 ч

С увеличением времени ТО площадь пленки на поверхности покрытия увеличивается. Так, при ТО по режиму 900 °С, 100 ч большая часть поверхности покрытия занята пленкой оксида (рис. 3), а в самой оксидной пленке увеличива-

ются размеры составляющих ее кристаллов. Меняется и фазовый состав покрытия. На дифрактограмме, снятой с поверхности покрытия, присутствуют рефлексы NiAl и Al_2O_3 в α -модификации (рис. 4).

Рис. 3. СЭМ-изображение оксидной пленки на поверхности покрытия с включениями фазы AlNi после ТО 900 °С, 100 ч

Рис. 4. Дифрактограмма с поверхности покрытия после ТО 900 °С, 100 ч

Рис. 5. Дифрактограмма с поверхности покрытия после ТО 900 °С, 500 ч

Рис. 6. Дифрактограмма с поверхности покрытия после ТО 1100 °С, 1 ч

Увеличение времени выдержки до 500 ч не приводит к изменению, как фазового состава покрытия, так и состава оксидной пленки на его поверхности (рис. 5).

При нагреве до 1100 °С появление первых рефлексов оксида Al_2O_3 на дифрактограмме, снятой с поверхности покрытия, наблюдается

также после часовой выдержки (рис. 6). Однако с ростом времени выдержки происходит значительное увеличение скорости фазовых переходов $Al_3Ni_2 \rightarrow NiAl \rightarrow Ni_3Al$ и процесса окисления. При выдержке свыше 200 ч на поверхности покрытий образуется комплексная оксидная пленка из Al_2O_3 и шпинели $NiAl_2O_4$ (рис. 7).

Рис. 7. Дифрактограмма с поверхности покрытия после ТО 1100 °С, 200 ч

Обобщенные результаты рентгеноструктурного анализа фазового состава приповерхностных слоев покрытий приведены в таблице.

Сопоставление литературных данных по высокотемпературному окислению промышленных никелевых сплавов [11] с полученными экспериментальными данными по фазовому составу оксидной пленки на поверхности слоистых покрытий системы Al-Ni позволяет прогнозировать высокую эксплуатационную надежность и жаростойкость последних.

Обобщенные результаты рентгеноструктурного анализа фазового состава оксидной пленки на поверхности слоистого покрытия

Время, ч	Температура, °С	
	900	1100
1	-	$\alpha-Al_2O_3$
5	-	$\alpha-Al_2O_3$
10	-	$\alpha-Al_2O_3$
25	-	$\alpha-Al_2O_3$
50	-	$\alpha-Al_2O_3$
75	$\alpha-Al_2O_3$	$\alpha-Al_2O_3$
100	$\alpha-Al_2O_3$	$\alpha-Al_2O_3$
200	$\alpha-Al_2O_3$	$\alpha-Al_2O_3$, $NiAl_2O_4$
300	$\alpha-Al_2O_3$	$\alpha-Al_2O_3$, $NiAl_2O_4$
400	$\alpha-Al_2O_3$	$\alpha-Al_2O_3$, $NiAl_2O_4$
500	$\alpha-Al_2O_3$	$\alpha-Al_2O_3$, $NiAl_2O_4$

Выводы

1. В результате взаимодействия слоистого покрытия системы Al-Ni с кислородом воздуха на его поверхности образуются отдельные участки оксида Al_2O_3 , представляющие собой агломераты из пластинчатых кристаллов α -модификации нанометровой толщины, которые с ростом времени выдержки увеличиваются и срастаются в сплошную защитную оксидную пленку.

2. Установлено, что увеличение температуры нагрева приводит к интенсификации процессов окисления и формированию комплексной оксидной пленки из Al_2O_3 и шпинели $NiAl_2O_4$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Банных, О. А. Интерметаллиды – новый класс легких жаропрочных и жаростойких материалов / О. А. Банных, К. Б. Поварова // Технология легких сплавов. – М. : ВИЛС, 1992. – № 5. – С. 2–32.
2. Frommeyer G., Rablbauer R. High Temperature Materials Based on the Intermetallic Compound NiAl Reinforced by Refractory Metals for Advanced Energy Conversion Technologies // Steel Res. Int. 2008. – Vol. 79, № 7. – P. 507.
3. Sheng L., Zhang W., Guo J., Ye H. Microstructure and mechanical properties of Hf and Ho doped NiAl–Cr(Mo) near eutectic alloy prepared by suction casting // Materials Characterization. – 2009. – Vol. 60. – P. 1311.
4. González-Carrasco, J.L., Adeva, P., Aballe, M. Effect of refractory elements on the evolution of the NiAl intermetallic phase in NiCrAl alloys // Materials Science and Engineering A. – 1990. – 128 (2), P. 231–240.
5. Sheng L., Guo J., Ye H. Microstructure and mechanical properties of NiAl–Cr(Mo)/Nb eutectic alloy prepared by injection-casting // Mater. and Design. 2009 Vol. 30. P. 964.

6. Комплексная технология получения покрытий из алюминидов никеля на поверхности стальных изделий / В. Г. Шморгун, А. И. Богданов, А. О. Таубе // Известия вузов. Черная металлургия. – 2014. – № 5. – С. 64–65.

7. *Shmorgun, V., Gurevich, L., Bogdanov, A., Trunov, M.* The evolution of phase transformation in Ni/Ni₃Al laminated composite under high temperature treatments (2016) IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 116 (1), № 012015

8. A Phenomenological model for lifetime design of Ni₂Al₃/Ni hybrid coating formed on creep resistant ferritic

steels / Z. D. Xiang [et al] // Journal of Materials Science. – 2011. – V. 47. – № 1. – P. 257–266.

9. Degradation kinetics at 650°C and lifetime prediction of Ni₂Al₃/Ni hybrid coating for protection against high temperature oxidation of creep resistant ferritic steels / Z. D. Xiang [et al] // Corrosion Science. – 2011. – № 53. – P. 3426–3434.

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

11. Высокотемпературные защитные покрытия для никелевых сплавов / П. Т. Коломыцев. – М. : Металлургия, 1991. – 239 с.