СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 620.22:669

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-2-249-7-11

В. Г. Шморгун, А. И. Богданов, Д. В. Щербин, В. П. Кулевич

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ЗОНЫ ДИФФУЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ СВАРЕННОГО ВЗРЫВОМ КОМПОЗИТА АД1+Х20Н80 В ПРИСУТСТВИИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: mv@vstu.ru

Представлены результаты исследования структуры, химического и фазового состава диффузионного покрытия, сформированного при термообработке сваренного взрывом биметалла Х20Н80+АД1 по режиму, обеспечивающему жидкофазное взаимодействие (выше температуры плавления алюминия), на поверхности сплава Х20Н80. Показано, что его структура состоит из включений интерметаллидов NiAl_3 , CrAl_7 , Ni_2Al_3 , а также метастабильного тройного соединения – τ_2 -фазы состава $\text{Al}_{77.5}\text{Cr}_{12.5}\text{Ni}_{10}$ различной дисперсности и морфологии. Дефекты кристаллизационного характера в структуре покрытия отсутствуют.

Ключевые слова: алюминиды никеля, покрытие, жидкофазное взаимодействие, сварка взрывом, термообработка.

V. G. Shmorgun, A. I. Bogdanov, D. V. Shcherbin, V. P. Kulevich

FORMATION OF THE STRUCTURE AND COMPOSITION OF THE DIFFUSION INTERACTION ZONE DURING THE HEAT TREATMENT OF THE EXPLOSION-WELDED AD1 + Cr20Ni80 COMPOSITE IN THE PRESENCE OF A LIQUID PHASE

Volgograd State Technical University

The paper presents the study results of the structure, chemical and phase composition of the diffusion coating formed during the heat treatment of the explosion-welded Cr20Ni80 + AD1 bimetal according to the regime providing liquid-phase interaction (above the melting point of aluminum) on the surface of the Cr20Ni80 alloy. It is shown that its structure consists of inclusions of NiAl_3 , CrAl_7 , Ni_2Al_3 intermetallic compounds, as well as a metastable ternary compound - τ_2 -phase with composition of $\text{Al}_{77.5}\text{Cr}_{12.5}\text{Ni}_{10}$ of different dispersion and morphology. There are no crystallization defects in the coating structure.

Keywords: nickel aluminides, coating, liquid-phase interaction, explosion welding, heat treatment.

Для изготовления деталей, работающих при температурах 800–1150 °С, широко используются NiCr-сплавы различного состава. Чем выше температура эксплуатации таких сплавов, тем меньше срок их службы. Увеличение жаростойкости нихромов можно достичь после насыщения их поверхности Al. Последнее может быть реализовано в порошкообразных смесях [1–3], при напылении [3, 4], алитировании [5, 6] и т. д.

Нами предложена комплексная технология насыщения поверхности NiCr-сплавов Al, включающая операции сварки взрывом, обработки давлением и термической обработки (ТО) [7].

В работе [7] рассмотрен процесс насыщения поверхности сплава Х20Н80 Al при ТО сваренного взрывом композита Х20Н80 + АД1 по режиму твердофазного взаимодействия. Низкая скорость формирования интерметаллидного слоя и необходимость проведения последующей операции по отделению непрореагировавшего Al значительно усложняют процесс получения диффузионного слоя на основе алюминидов Ni и ограничивают его максимальную толщину. Известно, что значительного увеличения интенсивности диффузионных процессов можно добиться ТО сваренного взрывом компо-

зита в присутствии жидкой фазы [8–10]. Целью настоящей работы явилось исследование структуры диффузионных покрытий, сформированных на поверхности NiCr-сплава после ТО сваренного взрывом биметалла X20H80 + АД1 при температуре, превышающей температуру плавления Al.

Материалы и методика эксперимента

Исследования проводили на образцах сваренного взрывом композита сплав X20H80 + алюминий АД1 (2+1 мм). Сварку проводили на режимах, обеспечивающих минимальное количество физической и химической микроненормодности на межслойной границе. ТО проводили в печи SNOL 8.2/1100 при температуре 800 °С. Металлографические исследования выполняли на модульном металлографическом микроскопе Olympus BX-61. Состав покрытий оценивали при сопоставлении данных, полученных с помощью растрового двухлучевого электронного микроскопа системы Versa 3D

DualBeam и дифрактометра Bruker D8 Advance.

Результаты и обсуждение

Металлографический анализ сваренных взрывом образцов X20H80 + АД1 после ТО при 800 °С (рис. 1) показал, что на поверхности сплава X20H80 формируется двухслойное покрытие, состоящее из более темной тонкой прослойки (на границе со сплавом X20H80) и светлой – с большим количеством включений игольчатой и округлой формы. Дефекты кристаллизационного характера (такие, как поры и трещины) отсутствуют.

С ростом времени выдержки размер темной прослойки увеличивается (рис. 1, б–е). Так, если после пятиминутной выдержки ее толщина составляла ~1 мкм, то после получасовой – 33 мкм, а после выдержки в течение 2 ч – 95 мкм (рис. 2). В структуре прослойки начинают отчетливо различаться слои с разной степенью дисперсности, растущей по мере приближения к светлому слою.

Рис. 1. Микроструктура покрытия, сформированного на поверхности сплава X20H80 после ТО при 800 °С в течение 5 мин (а, б), 30 мин (в, г) и 2 ч (д, е)

Рис. 2. Кин етика роста темной прослойки при 800 °C

Более детальное изучение структуры покрытия в отраженных электронах в режиме Z-контраста, в котором яркость изображения

увеличивается с увеличением среднего атомно-го номера, позволило условно выделить в его составе три основных зоны (рис. 3). Первые две соответствуют светлой и темной прослойкам, обнаруживаемым оптической металлографией, и представляют собой:

- матричный слой с темными и светлыми включениями состава (~ 77,5 ат. % Al, ~ 12 ат. % Ni, ~ 10,5 ат. % Cr) и (~ 74,3 ат. % Al, ~ 25,7 ат. % Ni) соответственно;

- мелкодисперсную область переменного состава на границе со сплавом X20H80.

На поверхности покрытия располагается третья зона, не визуализируемая на оптических микроструктурах, с составом, аналогичным темным включениям в первой прослойке.

а

б

в

г

Рис. 3. СЭМ-изображения различных зон покрытия, сформированного на поверхности сплава X20H80 после ТО по режиму 800 °C, 2 ч (а–в) и распределение элементов по сечению мелкодисперсной области (г).

Римскими цифрами показаны сечения покрытия, в которых проводился рентгенофазовый анализ

Рис. 4. Дифрактограммы, снятые на различной глубине (см. рис. 3, а) покрытия, сформированного на поверхности сплава X20H80 после ТО по режиму 800 °C, 2 ч

Для уточнения состава различных структурных зон в составе покрытия проводили рентгенофазовый анализ (рис. 4).

После сопоставления данных ЭДС и рентгенофазового анализа был сделан вывод о том, что сплошная прослойка на поверхности покрытия представляет собой метастабильную τ_2 -фазу состава $Al_{77.5}Cr_{12.5}Ni_{10}$ [11] (карточка базы данных PDF-2 № 00-066-0700), формирование которой, наиболее вероятно, связано с неравновесными условиями кристаллизации после ТО (рис. 5).

Рис. 5. Схема реакций в системе Ni-Al-Cr [11]

Вторая (матричная) область состоит из включений различной степени дисперсности и формы τ_2 -фазы (темные включения) и интерметаллида $NiAl_3$ (светлые включения). Стоит, однако, отметить, что согласно литературным данным при температуре 714 °C τ_2 -фаза должна претерпевать распад на Cr_7Al_{45} ($CrAl_7$) + $NiAl_3$ (фазу Cr_7Al_{45} , как и во многих других источниках [12–13], мы обозначили как $CrAl_7$). Ее наличие в составе покрытия подтверждается рентгенофазовым анализом. Ранее [7] образование двухфазного слоя $CrAl_7$ + $NiAl_3$ нами также было обнаружено и после ТО биметалла X20H80 + АД1 по режиму твердофазного взаимодействия.

Интерпретация результатов точечного ЭДС анализа состава мелкодисперсной области со стороны сплава X20H80 затруднена ввиду очень малого размера отдельных частичек (в некоторых случаях менее 1 мкм), т. к. в область генерации характеристического излучения могут вовлекаться соседние участки с другим химическим составом. Поэтому анализ химиче-

ского состава проводили в режиме сканирования по линии (рис. 4, з). Анализ полученных данных, в сочетании с результатами дифракционных исследований, позволяет заключить, что в мелкодисперсной области надежно идентифицируются алюминиды Ni_2Al_3 и $NiAl_3$, а также, возможно, присутствуют следы τ_2 -фазы.

Согласно [14] полученная многофазная структура покрытия определяется не только условиями кристаллизации, но и зависит от соотношений между коэффициентами диффузии в фазах. Из литературных данных следует, что в системе Ni-Cr-Al наиболее диффузионно-подвижным элементом является Cr. Поэтому рост образующейся на его основе сплошной прослойки τ_2 -фазы, подавляется за счет диффузии более медленного Ni. В результате формируется двухфазный слой $NiAl_3 + \tau_2$. В поверхностных слоях покрытия концентрация Ni становится слишком мала, для того чтобы он мог играть роль сдерживающего фактора. Поэтому на поверхности покрытия τ_2 -фаза существует в виде сплошного слоя.

Так как для образования интерметаллидов необходимы разные количества Cr и Ni, то и исходный сплав X20H80 истощается Cr и Ni в разной степени. Это приводит к нарушению однородности исходного сплава X20H80, что, с учетом притока атомов Al, объясняет структуру мелкодисперсной прослойки, сформировавшейся на границе со сплавом X20H80.

Изменение морфологии включений τ_2 -фазы в структуре матричного слоя может быть связано с ее частичным растворением в процессе ТО. 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.

Из сопоставления литературных данных по высокотемпературному окислению промышленных никелевых сплавов с изложенными экспериментальными данными следует ожидать высокую эксплуатационную надежность и жаростойкость полученных покрытий, обусловленные их высокой адгезией к подложке (на уровне прочности металла основы), а также высоким содержанием Al в поверхностном слое. Последнее, в свою очередь, при высокотемпературных нагревах обеспечивает формирование на поверхности покрытия защитной оксидной пленки на основе Al_2O_3 .

Выводы

Термообработка сваренного взрывом композита X20H80 + АД1 по режиму, обеспечивающему жидкофазное взаимодействие, в результате полной трансформации алюминиевого слоя приводит к формированию на поверхности сплава X20H80 интерметаллидного покрытия толщиной ~1 мм, состоящего из включений интерметаллидов $NiAl_3$, $CrAl_7$, Ni_2Al_3 , а также метастабильного тройного соединения - τ_2 -фазы состава $Al_{77.5}Cr_{12.5}Ni_{10}$ различной дисперсности и морфологии. Дефекты кристаллизационного характера в его структуре отсутствуют.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Naji, A.* Design model for diffusion coatings formed via pack cementation / A. Naji, M. C. Galetz, M. Schütze // *Materials and corrosion*. – 2014. – Т. 65. – №. 3. – С. 312-318.
2. Deposition of Ni-Al coatings by pack cementation and corrosion resistance in high temperature and marine environments / D. Kourtidou [et al.] // *Corrosion Science*. – 2019. – Т. 148. – С. 12-23.
3. High temperature molten salt corrosion behavior of aluminide and nickel-aluminide coatings for heat storage in concentrated solar power plants / P. Audigé [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Т. 349. – С. 1148-1157.
4. Thermal barrier stability and wear behavior of CVD deposited aluminide coatings for MAR 247 nickel superalloy / D. Kukla [et al.] // *Materials*. – 2020. – Т. 13. – №. 17. – С. 3863.
5. Microstructure and hot corrosion behavior of hot dip siliconized coating on Ni-base superalloy IN738LC / V. T. Targhi [et al.] // *Materials Research Express*. – 2020. – Т. 7. – №. 5. – С. 056527.
6. Алитирование поверхности сплава X15Ю5 погружением в расплав / В. Г. Шморгун [и др.] // *Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2019. – С. 88–91.
7. Phase Composition of Heat-Resistant Layered Coatings of the Al-Cr-Ni System / V.G. Shmorgun [et al.] // *Metallurgist*. – 2017. – Т. 60. – №. 9-10. – С. 1113-1119.
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. О взаимодействии компонентов при твердо- и жидкофазном взаимодействии на межслойной границе композита алюминий АД1 + сталь 12Х18Н10Т / В.Г. Шморгун, Д. В. Проничев, В. П. Кулевич, О. В. Слаутин, Н. А. Артемьев // *Известия ВолгГТУ : научный журнал № 2 / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2019. – С. 14–17.
10. Формирование диффузионной зоны на границе сваренного взрывом композита сталь 20880 + АД1 при жидкофазном взаимодействии / В. Г. Шморгун, А. И. Богданов, В. П. Кулевич // *Известия ВолгГТУ : научный журнал № 9 / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2018. – С. 26–29.
11. Reaction scheme and liquidus surface in the Al-rich section of the Al-Cr-Ni system / F. Weitzer [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2008. – Т. 39. – №. 10. – С. 2363-2369.
12. *Raghavan, V.* Al-Cr-Ni (aluminum-chromium-nickel) / V. Raghavan // *Journal of phase equilibria and diffusion*. – 2009. – Т. 30. – №. 1. – С. 61-63.
13. *Yeh, C. L.* Combustion synthesis of Cr-Al and Cr-Si intermetallics with Al_2O_3 additions from Cr_2O_3 -Al and Cr_2O_3 -Al-Si reaction systems / C. L. Yeh, J. Z. Lin // *Intermetallics*. – 2013. – Т. 33. – С. 126-133.
14. 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*. – Trans Tech Publications Ltd, 1997. – Т. 143. – С. 683-688.