

Л и т е р а т у р а

1. Кудин В.В. Плазменные покрытия. М., "Наука", 1977, с. 184.
2. Сивиркин В.Ф., Китаев Ф.И., Лекарев Ю.Г. Исследование начального участка турбулентной плазменной струи с примесью твердых частиц. Газодинамика, междувузовский сборник, вып. 3. Куйбышев, 1976, с. 58-66.
3. Горбис З.Р. Теплообмен и гидромеханика дисперсных сквозных потоков. М., "Энергия", 1970, с. 424.
4. Китаев Ф.И. Основы теории теплообмена. Новосибирск, "Наука", 1970, с. 660.
5. Физика и техника низкотемпературной плазмы. По ред. Дресвиной, С.В. М., Атомиздат, 1972, с. 372.

УДК 621.793.7

Ф.И.Китаев, А.Г.Цидулко, В.Н.Литвиненко, В.М.Русанов,
А.В.Шавкунов, С.С.Димиков, В.М.Сергеев

ПОКРЫТИЕ ИЗ ТЕРМОРЕАГИРУЮЩЕГО $Ni-Ar$ ПОРОШКА, ЛЕГИРОВАННОГО ТУГОПЛАВКИМИ МЕТАЛЛАМИ

Применение покрытия НА67 на основе алуминидов никеля, получаемого плазменным напылением терморезирующего $Ni-Ar$ порошка, позволило успешно решить задачу защиты и восстановления ряда деталей ГТД, изготовленных из жаропрочных никелевых сплавов. В то же время, анализ условий эксплуатации деталей ГТД показывает, что долговечность покрытия во многих случаях зависит от диффузионных процессов на границе покрытие - подложка и в слое покрытия. Подобно процессам, происходящим при работе алитированных слоев, диффузия алюминия на внешнюю границу покрытия, его окисление и унос, а также через границу покрытие - подложка в массу подложки (детали) приводит к обеднению покрытия алюминием, к потере его жаростойкости и снижению защитных функций [1]. С другой стороны, встречная диффузия легирующих примесей из подложки в покрытие обуславливает снижение прочностных характеристик поверхностного слоя подложки и снижение ее жаропрочности [2]. Таким образом, необходимость торможения диффузионных процессов при длительной службе и высокой температуре эксплуатации плазменных покрытий очевидна, несмотря на их большую толщину по сравнению с алитированными слоями и наличие окисных включений, тормозящих диффузионные процессы

Известен опыт торможения диффузионных процессов при использовании напыленных покрытий на основе алюминидов никеля за счет введения в них фосфора [3]. Однако использование фосфора в составе покрытий на высокожаропрочных сплавах следует признать нежелательным. На наш взгляд, более перспективно введение в покрытие тугоплавких металлов, применяемых в составе жаропрочных никелевых сплавов.

В связи с этим была поставлена и успешно решена задача осаждения многокомпонентного никелевого покрытия на частицы алюминиевого порошка АСД-ІН (ТУ48-ОІО7-І7-76).^ж В состав оболочки частиц были введены кобальт, хром, молибден, вольфрам. Термореагирующий многокомпонентный $Ni - Al$ порошок и покрытие, получаемое при его напылении, условное было обозначено НА67Л.

Торможение диффузионных процессов при комплексном легировании общеизвестно, однако отсутствуют данные о возможном влиянии легирования на кинетику реакции Ni и Al , т.е. на основной процесс, который происходит в частицах порошка и определяет состав и свойства покрытия. В связи с этим изучались: прочность сцепления с подложкой, структура, фазовый состав, микротвердость и твердость, жаростойкость, термическое расширение покрытия НА67Л. Сравнивались свойства покрытий НА67Л и ВКНА.

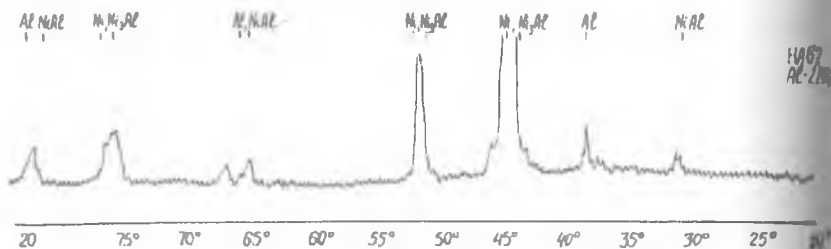
Особый интерес представляла возможность сравнения покрытий из термореагирующего композитного порошка НА67Л и из порошка готового интерметаллидного сплава (близкого по составу), и соответственно вклада теплоты реакции в частицы порошка НА67Л, в образование прочных связей покрытия с подложкой. Для напыления использовались порошок НА67Л дисперсностью 63...100 мкм и порошок ВКНА дисперсностью 20...50 мкм (производства НПО "Тулачермет").

Решающее влияние на состав и свойства покрытия при напылении термореагирующих порошков оказывает дистанция напыления [4]. Поэтому прочность сцепления, структура и фазовый состав покрытия определялись при напылении на дистанциях 100-130-160-190-220 мм. Модельным материалом служил медный сплав БрХ08, поскольку с медными сплавами напыленные покрытия соединяются с меньшей прочностью. Кроме того, высокая теплопроводность медных сплавов позволяет уменьшить нагрев осажденного слоя в процессе напыления и его влияние на фазовый состав покрытия.

^жВ работе принимали участие В.В.Ващенко, О.Н.Голубев, Г.А.Алемаскина.

Как показали исследования, покрытие формируется из сильно деформированных частиц, плотно связанных между собой и с подложкой, частицы хорошо заполняют микронеровности подложки, поры носят в основном замкнутый характер. Строение покрытия свидетельствует о том, что оно формируется из эффективно нагретых частиц, что характерно для покрытий из терморреагирующих материалов.

По данным рентгенофазового анализа, покрытие НА67Л представляет собой сложную композицию на основе $NiAl$, Ni_3Al , твердого раствора алюминия в никеле, содержащую также Ni и Al (рис. 1). Химический анализ показал, что в покрытии присутствуют окисные фазы. Микротвердость составляющих матрицы покрытия находится в основном в пределах от 200 до 900 кгс/мм², характерных для $NiAl$ стехиометрического и обогащенного Ni (500...900 кгс/мм²), Ni_3Al (400...500 кгс/мм²) и твердого раствора алюминия в никеле (200...320 кгс/мм²) [4].



Р и с. 1. Дифрактограмма напыленного покрытия НА67Л (ДРОН-1, SiK_2)

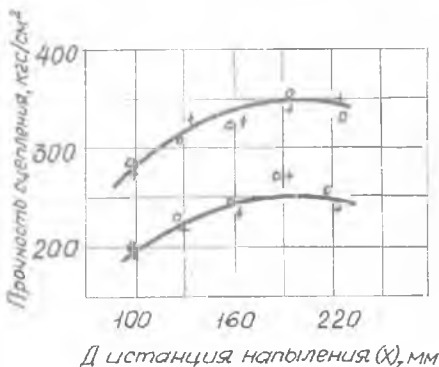
С целью оценки количества интерметаллидных фаз проводилось измерение микротвердости в 100 точках на длине 10 мм (через 80...100 мкм), полученное число отпечатков с определенной уверенностью позволило судить о содержании в покрытии соответствующих фаз. Результаты измерений показали, что с увеличением дистанции напыления содержание $NiAl$ и Ni_3Al при микротвердости свыше 400 кгс/мм² возрастает приблизительно с 30 до 70%. Следует отметить, что содержание фаз с микротвердостью свыше 400 кгс/мм² в покрытии НА67 (без легирующих примесей) меньше, чем в покрытии НА67Л (50 и 70% соответственно).

Зависимость прочности сцепления σ покрытия НА67Л от дистанции напыления X имеет вид, присущий покрытиям из термореагирующих материалов: с увеличением дистанции увеличивается σ , достигая максимальных значений 300–320 кгс/см² при $x = 180$ –190 мм (рис.2). Испытания проводились по "клеевой" методике, покрытие напылялось на опескоструенную подложку.

Прочность сцепления покрытия ВКНА с опескоструенной поверхностью БрХ08 оказалась значительно ниже – 137–161 кгс/см².

Таким образом, формирование покрытия из Ni-Al порошка, легированного Co, Cr, Mo, W, подчиняется основным закономерностям, установленным ранее для терморегулирующего нелегированного Ni-Al порошка НА67 [4], [5]. Значительная прочность сцепления покрытия НА67Л по сравнению с близким по составу ВКНА убедительно свидетельствует о вкладе теплоты реакции синтеза алюминидов в образование прочных связей между покрытием и подложкой. Характерно, что в отдельных случаях при напылении ВКНА на БрХ08 отмечалось самопроизвольное отслоение покрытия от подложки.

Для оценки прочности сцепления с хромоникелевыми сплавами покрытие НА67Л напылялось на сплав ЭИ437Б. При испытаниях по "клеевой" методике образцы разрушались по клеевому соединению, покрытие от подложки не отделялось. Поэтому была применена методика отрыва штифта из ЭИ437Б от слоя покрытия. Для испытания использовались штифты диаметром 2 мм с толщиной покрытия не менее 0,4 мм, так как при меньшей толщине покрытие при испытаниях прорывалось по окружности штифта. В табл. I приведены результаты сравнительных испытаний прочности сцепления покрытий НА 67Л и ВКНА. В целях получения более полного представления об уровне прочности сцепле-



Р и с.2. Зависимость прочности сцепления покрытия НА67Л с подложкой БрХ08 от дистанции напыления

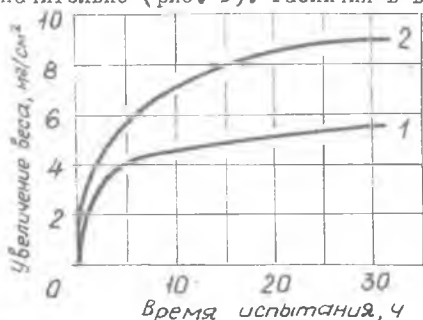
ния покрытий опескоструивание образцов не проводилось, их поверхности обрабатывались чистовым точением и шлифованием.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что прочность сцепления НА67Л со сплавом ЭИ437Б значительно выше, чем с ВКНА. О менее прочной связи с подложкой покрытия ВКНА свидетельствует и факт отделения его от образцов при напылении.

Определенное представление о прочности соединения покрытия с подложкой может быть получено при испытаниях образцов с покрытием на загиб. Испытания образцов при изгибе на оправке радиусом 2 мм показали, что угол загиба, при котором появляются первые трещины, для покрытия НА67Л значительно больше, чем для покрытия ВКНА; при изгибе на 90° покрытие НА67Л, в отличие от ВКНА, не отделяется от подложки (табл. 2). Необходимо отметить, что напыление подслоя НА67Л под ВКНА позволило повысить прочность соединения покрытия с БрХ08 до 234 - 260 кгс/см².

С целью оценки защитных свойств покрытия НА67Л изучалась кинетика окисления на воздухе образцов, изготовленных из напыленного слоя НА67Л. Испытания проводились при нагреве в печи с периодическим взвешиванием на весах АДВ-200 и температуре испытаний -950° и 1050°C . Параллельно испытывались образцы из ВКНА.

Полученные данные свидетельствуют о высокой жаростойкости покрытия НА67Л. Кинетические кривые окисления подчиняются параболическому закону, что указывает на диффузионный механизм окисления. Величина привеса стабилизируется в течение первых 10-14 ч. испытаний. При испытаниях не выявлены существенные различия в кинетике окисления НА67Л по сравнению с ВКНА. В начальной стадии окисления покрытие НА67Л имеет большие величины привеса, однако после стабилизации процесса скорости окисления этих покрытий различаются незначительно (рис. 3). Различия в величине привесов в начальном



периоде окисления связаны, с одной стороны, с присутствием в покрытии НА67Л некоторого количества свободных металлов, с другой стороны - с

Р и с. 3. Кинетика окисления покрытия НА67Л на воздухе при температурах 950°C (1) и 1050°C (2) (порошок НА67Л дисперсностью 60-100 мкм)

Результаты сравнительных испытаний прочности сцепления покрытий НА67Д и ВКНА со слезовом ЭИ437Б

Материал покрытия	Толщина слоя, мм	Обработка поверхности	Дистанция напыления, мм	Прочность сцепления, кгс/см ²
НА67Д	0,46	токарная ▽ 6	190	$\frac{392 - 477}{425}$
НА67Д	0,4	шлифовка ▽ 7	190	$\frac{411 - 487}{451}$
ВКНА	0,41	токарная ▽ 6	120	$\frac{248 - 290}{269}$
ВКНА	0,5	шлифовка ▽ 7	1200	отслоение покрытия при напылении

Т а б л и ц а 2

Результаты испытания на угол загиба образцов из сплава ЭИ437Б
с покрытиями НА67Д, ВКНА и НА67Д+ВКНА

Материал покрытия	Толщина слоя, мм	Подготовка поверхности образцов	Угол загиба, град.	
			при появлении трещины	при отслоении
НА67Д	0,2	П	$\frac{50 - 60}{55}$	При загибе на 90° не отслаивается
НА67Д	0,2	Г	$\frac{45 - 50}{47}$	- " -
ВКНА	0,2	П	$\frac{15 - 20}{17}$	$\frac{35 - 40}{37}$
ВКНА	0,2	Г	$\frac{9 - 12}{10}$	$\frac{20 - 25}{22}$
НА67Д+ВКНА	0,12+0,2	П	$\frac{15 - 20}{17}$	$\frac{45 - 50}{47}$
НА67Д+ВКНА	0,12+0,2	Г	$\frac{10 - 25}{17}$	$\frac{35 - 55}{45}$

П - пескоструйная обработка карбидом кремния

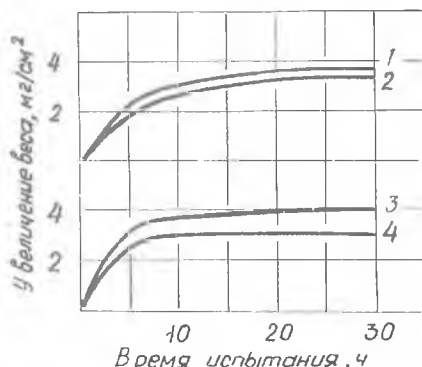
Г - гладкая поверхность листового образца в состоянии поставки

несколько большей сплошностью в исходном состоянии покрытия ВКНА, что обусловлено более мелким фракционным составом порошка ВКНА (20...50 мкм), использованного для напыления покрытия. Испытание покрытия НА67Л, напыленного из порошка дисперсностью 50-60 мкм (т.е. более мелкого), показало, что его окисление в начальной стадии не отличается от окисления ВКНА (рис. 4).

При окислении на поверхности образцов НА67Л образуется плотная прочно сцепленная с поверхностью образцов пленка окислов серо-зеленого цвета. При исследовании структуры покрытия НА67Л установлено, что степень его окисленности после испытания при 1050⁰С несколько меньше, чем при 950⁰С. По-видимому, при температуре 1050⁰С в результате более интенсивного образования пленки окислов на поверхности образцов, герметизации пор, фазовых превращений снижается объемное окисление слоя.

Отмеченные различия в исходной структуре покрытий НА67Л и ВКНА практически сглаживаются после испытаний. Несмотря на большую сплошность покрытия ВКНА в исходном состоянии в его структуре после испытаний отмечаются более заметные изменения, чем в покрытии НА67Л.

Уровень напряжений в системе покрытие-подложка при высоких температурах эксплуатации в значительной мере определяется величиной КТР материалов покрытия и подложки. Коэффициент термического расширения покрытия НА67Л измерялся на кварцевом dilatометре в интервале 20-1000⁰С на образцах размером 2x2x15 мм, вырезанных из напыленного слоя. Измерения показали, что величина КТР в указанном интервале температур составляет (13-15) 10⁻⁶град⁻¹ и близка к значениям КТР жаропрочных никелевых сплавов.



Р и с. 4. Кинетика окисления покрытий НА67Л (2,4) и ВКНА (1,3) при температурах испытания 950⁰С (1,2) и 1050⁰С (3,4) (дисперсность напыляемых порошков: НА67 - 50...60 мкм, ВКНА - 20...50 мкм)

В ы в о д ы

На основании проведенных исследований разработан $Ni-Al$ порошок, легированный Co , Ce , Mo , W , предназначенный для напыления покрытия НА67Л на жаропрочные никелевые сплавы.

Показано, что формирование покрытия подчиняется основным закономерностям, характерным для терморреагирующих материалов.

Покрытие представляет собой композицию на основе $NiAl$, Ni_3Al , твердого раствора алюминия в никеле.

Установлено, что покрытие НА67Л имеет более высокую прочность сцепления с конструкционными материалами, чем покрытие ВКНА, и практически не отличается от него по жаростойкости.

Л и т е р а т у р а

1. Мороз В.И., Буйанова Л.П., Шур Н.Ф. К вопросу об оптимальном содержании алюминия в алитированном слое.-В сб.: Защитные покрытия на металлах, вып. 8. Киев, "Наукова думка", 1974, с. 66-69.

2. Лозницкий Л.П., Мусиенко Б.И. и др. Влияние диффузионных покрытий на повреждаемость лопаток турбины ГТД при теплосменах.-В сб.: Защитные покрытия на металлах, вып. 8. Киев, "Наукова думка", 1974, с. 134-136.

3. Борисов Ю.С., Фишман С.Л. Диффузионные процессы при службе защитного покрытия из алюминидов никеля.-В сб.: Защитные покрытия на металлах, вып. 5, Киев, "Наукова думка", 1971, с. 150-154.

4. Китаев Ф.И., Цидулко А.Г., Никифоров Г.Д. и др. Свойства покрытий при плазменном напылении терморреагирующего никель-алюминиевого порошка.-В сб.: Защитные покрытия на металлах, вып. 8. Киев, "Наукова думка", 1974, с. 167-172.

5. Кудин В.В., Китаев Ф.И., Цидулко А.Г. Прочностные характеристики плазменного покрытия из никель-алюминиевого порошка. "Порошковая металлургия", № 8, 1975, с. 38-44.