

ния сопла с вводом порошка в канал в 8 мм от среза сопла. Влияние других факторов — способа ввода газа или наличия конусной расточки у среза сопла — оказалось незначительным, (табл. 6).

Таким образом, стабильные свойства напыленной композиции $VN+C+Ni$ можно получить за счет четкого контроля следующих параметров: исходного химсостава шихты, ее гранулометрического состава и режима напыления — тока и напряжения дуги, расхода плазмообразующего газа. Изменение режима напыления в широком диапазоне не вызывает отклонений химсостава и твердости напыленного слоя за пределы норм технических условий. Однако следует иметь в виду, что при чрезмерном увеличении теплосодержания плазменной струи (выше $6,65 \cdot 10^6$ Дж/кг) значения твердости напыленного слоя приближаются к верхнему пределу, допустимому по ТУ. Повышенное содержание мелких фракций в шихте приводит к получению напыленного слоя с низким содержанием твердой смазки и высокой твердостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Разбери Ф. Справочник по вакуумной технике и технологии. М., «Энергия», 1972.
2. Самсонов Г. В. Неметаллические нитриды. М., Metallurgizdat, 1969.
3. Исследование процессов плазменного напыления. Отчет КуАИ, 1967.
4. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения. М., 1963.

А. Г. Цидулко, Ф. И. Китаев, Э. А. Пугач

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ЖАРОСТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЯ НА67

Покрытие НА67, полученное напылением терморезирующего никель-алюминиевого порошка, имеет прочное сцепление со сталями, сплавами меди, алюминия, титана, индия. Применение его в качестве подслоя под термозащитные покрытия из окислов позволяет существенно повысить прочность их сцепления с металлами. Однако работоспособность таких покрытий при повышенных температурах и теплосменах, при воздействии агрессивных сред (например, продуктов сгорания топлива) зависит от ряда других факторов — величины внутренних напряжений в системе «покрытие — подложка», жаростойкости покрытия, способности его защищать подложку от окисления.

Величина напряжений в системе «покрытие — подложка» при нагреве будет зависеть от многих причин, прежде всего от коэффициентов термического расширения покрытия и подложки, характера их зависимости от температуры, фазовых превращений в покрытии. С этой точки зрения оптимальной является система, в которой коэффициенты термического расширения покрытия и

подложки совпадают по величине и одинаково изменяются в зависимости от температуры. Создание такой системы практически невозможно, так как материалы покрытий и конструктивные материалы имеют, как правило, различные к. т. р. (табл. 1). Кроме того, к. т. р. компактной подложки и напыленного покрытия, различны, если они выполнены даже из одного материала, что обусловлено спецификой строения последнего.

Таблица 1

Коэффициенты термического расширения некоторых материалов [1, 2]

Материалы	Коэффициент термического расширения 10^6 град $^{-1}$ в интервале температур				
	20—100°C	100—200°C	300—400°C	500—600°C	700—800°C
ВЖ98	12,6	13,6	15,36	17,98	18,88
Х18Н9Т	15,5	18,1	19,1	20,3	20,8
ЭП435	12,8	14,22	16,95	18,7	21,0
ЕХ2НВФА	11,9	12,8	13,6	14,0	14,1
АМг6	—	24,7 (20—200°C)	25,5 (20—300°C)	26,5 (20—400°C)	—
Медь М1	16,1 (20°C)	17,5 (20—200°C)	—	—	—
ZrO ₂ (стабилизированная)	7,6 (25—300°C)	—	—	9,2 (25—600°C)	10,0 (25—900°C)
Al ₂ O ₃ (плавленая)	6,7 (24—300°C)	—	—	7,2 (25—600°C)	8,2 (25—900°C)

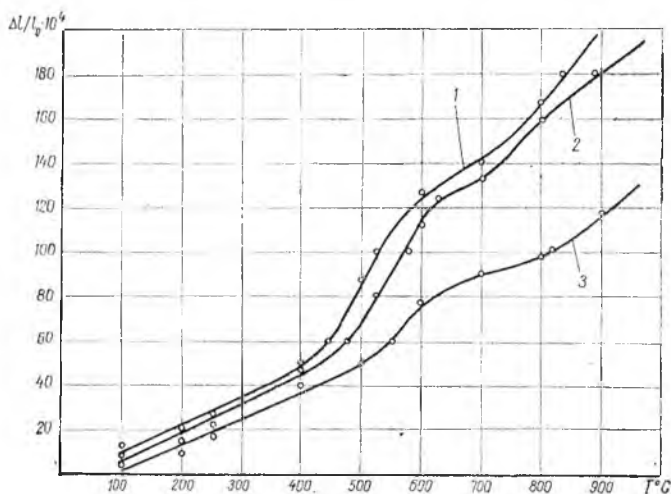
Как видно из таблицы, к. т. р. оксидов Al₂O₃ и ZrO₂, используемых для напыления термозащитных покрытий, значительно меньше, чем у металлов и сплавов, на которые они наносятся и это различие возрастает с повышением температуры. Поэтому оксиды напыляются обычно на промежуточный металлический подслои, являющийся своеобразным демпфером, сглаживающим напряжения, возникающие в системе, «подложка-подслой-покрытие». Очевидно, лучшим сочетанием является такое, когда подслои имеет значения к. т. р. средние между к. т. р. покрытия и подложки. Следует отметить, что реальное расширение покрытия при нагреве будет определяться не только к. т. р. материала, из которого оно сформировано, но и фазовыми превращениями в покрытии при нагреве и другими причинами.

Термическое расширение покрытия НА67 изучалось на образцах, полученных напылением порошка с размером частиц

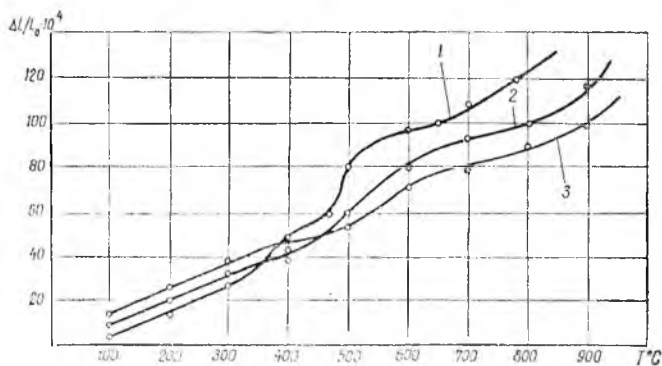
63—100 мкм аргонной и аргонводородной плазмой на дистанциях 50—60, 100 и 200—250 мм. Для исследования из слоя покрытия толщиной 2—2,5 мм вырезались образцы длиной 12—15 мм. Термическое расширение образцов исследовалось на кварцевом dilatометре с нагревом до 1000° С в среде аргона, приращение длины образца регистрировалось через 10—15° С.

Зависимость относительного удлинения образцов от температуры представлена на рис. 1а, б.

На dilatометрических кривых в интервале 400—700° выявлены характерные перегибы. Начиная с температуры 400—450° С,



а



б

Рис. 1. Изменение относительного удлинения покрытия НА67 при нагреве

Дистанция напыления: 1—50—55 мм; 2—100 мм; 3—200 мм. а — напылено аргонной плазмой; б — аргонводородной плазмой

крутизна наклона кривых возрастает, а по достижении температуры 550—600°C уменьшается. Указанные изменения более резко выражены на дилатометрических кривых образцов, напыленных аргоновой плазмой на дистанциях 50 и 100 мм, на кривых образцов, напыленных арговодородной плазмой на дистанции 200 мм, эти изменения практически отсутствуют.

Указанные изменения относительного удлинения могут быть объяснены фазовыми превращениями в покрытии, которое состоит, как установлено, из алюминидов никеля Ni_3Al и $NiAl$, оксидов $\gamma - Al_2O_3$ и $NiAl_2O_4$, никеля и небольшого количества алюминия.

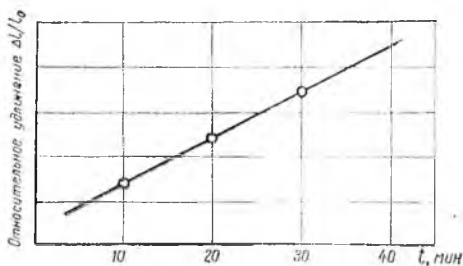


Рис. 2. Расширение образца покрытия НА67 при постоянной температуре (415°C)

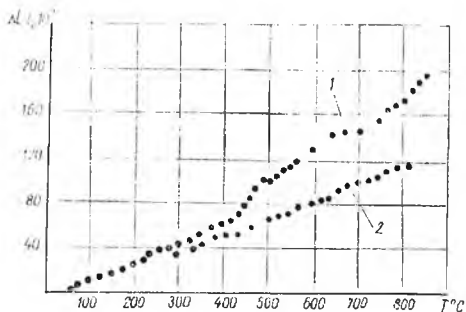


Рис. 3. Изменение относительного удлинения образца покрытия НА67:
1— в исходном состоянии; 2— при повторном нагреве

При температуре 450—460°C начинается взаимодействие Al и Ni, причем при этой относительно невысокой температуре оно протекает за счет диффузии алюминия в никель, что и должно сопровождаться расширением образца. Можно ожидать, что такое расширение образца, в отличие от чисто термического, будет происходить и при неизменной температуре (рис. 2).

Уменьшение наклона дилатометрических кривых по достижении температуры 550—650°C связано, видимо, с некоторой усадкой образцов в результате расплавления свободного алюминия,

а также с затуханием процесса взаимодействия никеля и алюминия по мере израсходования последнего.

Резкие изменения относительного удлинения образцов покрытий, напыленных на дистанциях 50—60 и 100 мм аргоновой струей, в интервале температур 400—700°С объясняются наличием большого количества свободного алюминия в указанных покрытиях, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

При повторном измерении термического расширения образцов зависимость относительного удлинения от температуры носит линейный характер (рис. 3). Это подтверждает вывод о том, что отмеченные ранее аномальные изменения термического расширения образцов в интервале 400—700°С связаны с фазовыми превращениями в покрытиях.

По результатам измерений коэффициент термического расширения покрытия НА67 составляет $(10—12) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Полученные значения к. т. р. покрытия находятся между значениями к. т. р. NiAl и Ni₃Al, которые соответственно равны $15,1 \cdot 10^{-6}$ и $8,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ [S]. К. т. р. покрытия НА67 имеет среднее значение между к. т. р. большинства подложек и окислов (табл. 1), поэтому его применение в качестве подслоя под термозащитные покрытия из окислов взамен сплавов на никелевой основе будет способствовать повышению работоспособности системы «подложка-подслой-покрытие» при повышенных температурах.

Важными характеристиками напыленного покрытия являются его жаростойкость и способность защищать подложку от окисления. Эти свойства определяются не только свойствами образующейся окисной пленки, но и характером изменения пористости покрытия в процессе окисления. Эффективная защита подложки напыленным покрытием обеспечивается в случае образования плотной, прочно связанной с покрытием окисной пленки и заполнения его пор продуктами окисления.

Для оценки защитных свойств покрытия НА67 изучалась кинетика окисления образцов покрытия, а также образцов из титанового сплава ВТЗ-1 и бронзы БрХ08 с покрытием. Испытания проводились на воздухе в интервале 600—1000°С при непрерывном взвешивании образцов на весах АДВ—200 в течение 7—8 час. Производился металлографический анализ образцов до и после испытания.

Образцы покрытия для изучения жаростойкости изготавливались из отделенного от подложки слоя, полученного напылением аргоновой и аргоноводородной плазмой на дистанциях 50—60, 100, 200—215 мм. На образцы из ВТЗ—1 и БрХ08 покрытие толщиной 0,3—0,4 мм напылялось аргоноводородной плазмой на дистанциях 60 и 160 мм. Размер частиц порошка во всех случаях составлял 63—100 мкм.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о высокой стойкости покрытия при окислении на воздухе. Окисление

носит затухающий характер, протекает монотонно. Ход кинетических кривых окисления подчиняется параболическому закону, что свидетельствует о диффузионном механизме окисления. Скорости окисления при температурах 800 и 1000°C в начале различны, а к концу испытания практически выравниваются (рис. 4а). Испытания не выявили заметного влияния дистанции напыления и состава плазмы на кинетику окисления покрытий. Это объясняется, очевидно тем, что в процессе нагрева различия в фазовом составе покрытий снижаются в результате взаимодействия фазовых составляющих. Для покрытий, напыленных аргоново-водородной плазмой, отмечается тенденция к снижению величины привеса образцов при окислении.

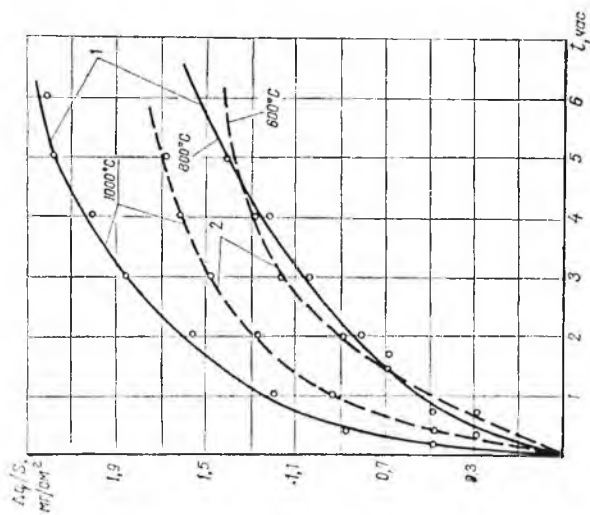
При микросследовании образцов покрытия установлено следующее. Окисная фаза в исходных образцах, состоящая из Al_2O_3 и шпиннели $NiAl_2O_4$, располагается главным образом в порах и на границах частиц, из которых сформировано покрытие. Окисление образцов сопровождается дальнейшим образованием шпиннели, появляется NiO , образуются сложные окисные фазы типа твердых растворов Al_2O_3 и $NiAl_2O_4$. Продукты окисления заполняют поры покрытия, дополнительно уплотняя его. Образующаяся на поверхности образцов окисная пленка прочно связана с ней. После испытания при 600°C пленка окислов не сплошная. При нагревании на 800 и 1000°C на поверхности образцов формируется сплошной слой шпиннели, между ним и поверхностью образцов располагается своеобразный подслои, прочно связывающий его с поверхностью образца.

Как известно [3], плотно упакованные решетки шпинельных фаз представляют наибольшую трудность для диффузии кислорода и металла навстречу друг другу в процессе окисления. Шпинель $NiAl_2O_4$ обладает минимальным параметром решетки по сравнению с другими [4].

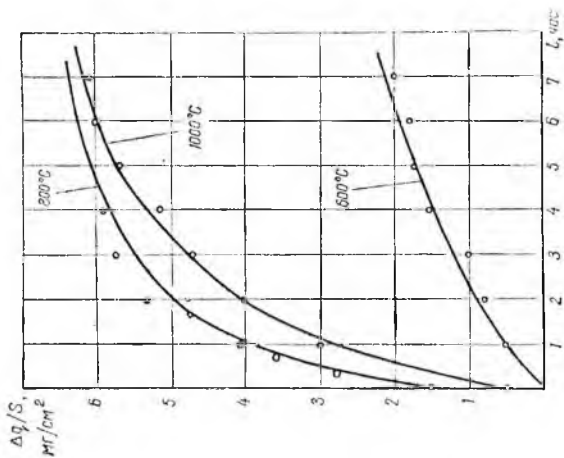
Таким образом, высокая стойкость покрытия HA67 объясняется образованием слоя окислов, обладающих высоким сопротивлением взаимной диффузии кислорода и металлов. Уплотнение покрытия HA67 образующимися продуктами окисления способствует дополнительному улучшению его защитных свойств.

Анализ кинетики окисления образцов из титанового сплава BT3-1 и бронзы БрХ08 с покрытием HA67 подтвердил эффективность защитных свойств покрытия. Привес образцов с покрытием на порядок ниже привеса незащищенных образцов (рис. 4б), уменьшение дистанции напыления не оказывает влияния на ход кинетических кривых окисления.

При металлографическом анализе образцов установлено следующее. После испытания при температуре 800°C на поверхности сплава BT3-1 нет видимых изменений. Повышение температуры до 1000°C не приводит к значительному окислению сплава, отмечается появление окислов сложного состава на границе сплава с покрытием.



б



а

Рис. 4. Кинетика окисления образцов на воздухе:
 а — покрытие HA67; б — сплав ВТЗ-1(1) и ВрХ08 (2) с покрытием HA67. Привес образцов без по-
 крытия при 1000°C за 7 часов: ВрХ08 — 22мг/см², ВТЗ-1 — 35 мг/см²

Прочность сцепления системы подслоя + ZrO₂ с БрХ08 после термиспытаний

Система	Толщина, мм		Режим испытания			Число теплосмен	Прочность сцепления σ, кг/см ²	Характер разрушения
	подслоя	покрытие	способ нагрева и охлаждения	Т, °С	время нагрева, сек			
Нихром + ZrO ₂	0,08	0,16		800—860	25—30	9—10		Отделение покрытия в процессе испытаний в результате окисления подложки
НА67 + ZrO ₂	0,07	0,18	Пламенем C ₂ H ₂ + O ₂	800—860	25—30	7—10	св. 230	По клею
НА67 + ZrO ₂	0,11	0,32	Сжатым воздухом	800	25—30	30	124—195 163	Подложка—подслоя
НА67 + ZrO ₂	0,06	0,16		800	25—30	30	92—139 119	Подложка—подслоя

На поверхности образцов из БрХО8 после испытания при 600°C появляются фазы окислов меди, располагающиеся по границам зерен. На нетравленных шлифах включения окислов имеют серо-голубой, а в поляризованном свете красный цвет. С повышением температуры до 1000°C на границе между подложкой и покрытием образуется переходный слой, состоящий из сложных соединений, возможно, типа $NiCr_2O_4$ и $SiO \cdot NiO$. Следует отметить, что слой окислов, образующийся между подложкой и покрытием, благодаря сложному составу обладает лучшими защитными свойствами и более прочно связан с подложкой, чем слой окислов, образующийся на незащищенном образце.

Эффективность защитных свойств покрытия НА67 при окислении подтверждается результатами сравнительных испытаний термостойкости покрытия из ZrO_2 с подслоем из нихрома и НА67 на сплаве БрХО8 (табл. 2). При нагреве ацетиленокислородным пламенем покрытие с подслоем из нихрома отделяется от подложки после 9—10 теплосмен в результате окисления последней. После аналогичных испытаний прочность сцепления с подложкой системы НА67+ ZrO_2 не снижается по сравнению с исходной, после 30 теплосмен система НА67+ ZrO_2 прочно связана с подложкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по авиационным материалам. М., Изд. оборонной промышленности, 1958.
2. Черепанов А. М., Тресвятский С. Г. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. М., «Металлургия», 1964.
3. Игнатов Д. В., Шамгунова Р. Д. О механизме окисления сплавов на основе никеля и хрома. М., Изд. АН СССР, 1960.
4. Андреева А. Г., Терехова В. В., Фоменко Г. Д. Жаростойкие покрытия на никелевых сплавах. Сб. «Высокотемпературные покрытия». М., «Наука», 1967.
5. Синельникова В. С., Подергив В. А., Речкин В. И. Аллюминиды. Киев, «Наукова думка», 1965.

Г. Л. Зубриенко, В. М. Петрованов, Л. М. Петрованова,
Ф. З. Тэненбаум

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

Работоспособность сварных соединений из нержавеющей стали в контакте с агрессивными средами в условиях вибрационных нагрузок, а также при отрицательных температурах во многом определяется напряженным состоянием сварных швов. Поэтому изучение остаточных напряжений представляет значительный практический интерес.