

УДК 539.62

**В.В. Широков, А.І. Білюк**

### **ФОРМУВАННЯ ТА ВПЛИВ ІНТЕРМЕТАЛІДНИХ І НІКЕЛЕВИХ ДИФУЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ХРОМОНІКЕЛЕВИХ СТАЛЕЙ І СПЛАВІВ**

*Наведено результати вивчення особливостей формування в розплавах лужних металів дифузійного нікелевого та інтерметалідних покривів на його основі та оцінено вплив обробки і деяких технологічних середовищ на механічні і корозійні властивості хромонікелевих сталі 08X16H11M3 і сплаву ЕП 202 (08X18H66M4B4T2Ю).*

*Ключові слова:* покриття, хромонікелеві сталі, сплави, нікель, металеві розплави, температура, механічні властивості, жаротривкість, структура, інтерметаліди, фазовий склад.

*Рис. 5. Табл. 1. Літ. 5.*

**В.В. Широков, А.І. Білюк**

### **ФОРМИРОВАНИЕ И ВЛИЯНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ И НИКЕЛЕВЫХ ДИФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ И СПЛАВОВ**

*Приведены результаты изучения особенностей формирования в расплавах щелочных металлов диффузионного и интерметаллического покрытий на его основе и оценено влияние обработки и некоторых технологических сред на механические и коррозионные свойства хромоникелевых сталей 08X16H11M3 и сплава ЕП 202 (08X18H66M4B4T2Ю).*

*Ключевые слова:* покрытия, хромоникелевые стали, сплавы, никель, металлические расплавы, температура, механические свойства, жаростойкость, структура, интерметаллиды, фазовый состав.

**V. Shyrokov, A. Byluk**

### **FORMATION AND INFLUENCE AND NICKEL INTERMETALLIC DIFFUSION COATINGS ON MECHANICAL PROPERTIES OF CHROMIUM - NICKEL STEELS AND ALLOYS**

*The results of the study of the features of formation in molten alkali metals and intermetallic diffusion of nickel coatings on its basis and the influence of processing and some technological environments on the mechanical and corrosion properties of chromium-nickel steel alloy 08H16N11M3 and EP 202 (08H18N66M4V4T2YU).*

*Keywords:* coatings, hromonikel steel alloys, nickel metal melts, temperature, mechanical properties, structure, intermetallics, phase composition..

Розвиток і удосконалення всіх галузей техніки неможливий без застосування нових матеріалів з відповідним комплексом властивостей. Проте, рівень їх застосування на сьогодні ще не відповідає тим потенціальним можливостям, які в них закладені і могли б ефективно реалізуватись. Аналіз умов роботи конструкційних матеріалів високотемпературного призначення свідчить про те, що вже на сучасному етапі розвитку людства, а тим більше до кінця ХХІ сторіччя, вони повинні відзначатись не лише високою температурою плавлення, а як правило бути багатофункціональними, мати сукупність певних фізичних, хімічних і механічних властивостей, їх комбінацій, бути стійкими до дії агресивних середовищ, зберігати властивості тривалий час стабільними. Яскравим прикладом цього свідчать найбільш чітко прописані вимоги до матеріалів що застосовуються в авіакосмічній, енергетичній, зокрема ядерній, та багатьох інших галузях [1].

Як свідчить практика, в усіх випадках важливу роль відіграють властивості поверхневих шарів металу, особливо стосовно тонколистового, коли незначні пошкодження можуть призводити до катастрофічного руйнування всієї конструкції. Тому зміна їх властивостей спрямована в потрібному напрямку є актуальною проблемою сьогодення. Одним із найбільш прийнятних методів – нанесення відповідних покриттів. Такі покриття формуються різними технологічними прийомами. Проте, в процесі нанесення, вплив температурно – часових факторів, супутні процеси наприклад, наводнення в електролітах, тощо, можуть призводити до недопустимих та незворотніх змін властивостей матеріалу, зокрема міцності та пластичності.

Відомо, що покриття на основі нікелю суттєво підвищують жаростійкість та корозійну стійкість жароміцних сплавів і сталей, які застосовуються для виготовлення атомно-енергетичного обладнання, оскільки мають високу теплопровідність, а інтерметаліди на його основі стабільні у більшості металевих теплоносіїв, але вплив процесу нанесення і середовищ в яких він реалізується, як і самих покриттів, на механічні властивості практично не описаний.

**Мета роботи** вивчити особливості формування в розплавах лужних металів дифузійного нікелевого та інтерметалідних покривів на його основі та оцінити вплив обробки на механічні і корозійні властивості хромонікелевих сталі 08X16H11M3 і сплаву ЕП 202 (08X18H66M4B4T2Ю).

© В.В. Широков, А.І. Білюк

Методика нанесення покриттів полягала ось у чому. Зразки для механічних випробувань та зразки-свідки після вакуумного відпалу промивали бензином та етиловим спиртом і вкладали в ампули (реакційні посудини), виготовлені із сталі Х18Н10Т з наважкою порошку дифузанта (1...30 мас. %). Ампули заповняли транспортним середовищем (літєм чи натрієм) й герметизували зваркою в атмосфері спектрально чистого аргону, застосовуючи спеціальну барокамеру з додатковою системою очистки. Ізотермічно витримували в електропечах типу СШОЛ. З метою пришвидшення насичення і отримання рівномірних за товщиною покриттів розплави перемішували обертанням ампул. Закінчивши дифузійне насичення, ампули вивантажували з печі, охолоджували на повітрі і відкривали. Розплав виливали в тій же камері, де заповнювали ампули. Остаточні зразки вилужували у воді і промивали етиловим спиртом.

Взаємодію реагентів зі сплавами та кінетику формування дифузійних шарів оцінювали за результатами вагового, металографічного, мікрорентгенівського аналізів, а також за профілями і числовими значеннями мікротвердості по товщині покриттів. Для встановлення оптимальних режимів нанесення проводили в діапазоні температур 923...1273 К протягом 3...110 год. Характеристики міцності й пластичності оцінювали, піддаючи розтягові плоскі зразки (перерізом  $1 \times 3$  mm) після рекристалізаційного відпалу або стандартної термообробки та нанесення покриттів для порівняння, зі швидкістю  $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Випроби покриттів на жаростійкість на повітрі проводили методом диференційного термічного аналізу на дериватографі марки "Q" фірми "Paulik" з автоматичним записом в процесі нагріву температурних і гравіметричних даних, швидкості їх змін. Нагрів проводився до температури  $1100^\circ\text{C}$  із швидкістю 10 град./хв. В якості еталону використовувався окис алюмінію, в якому відсутні поліморфні і фазові перетворення в температурному діапазоні досліджень.

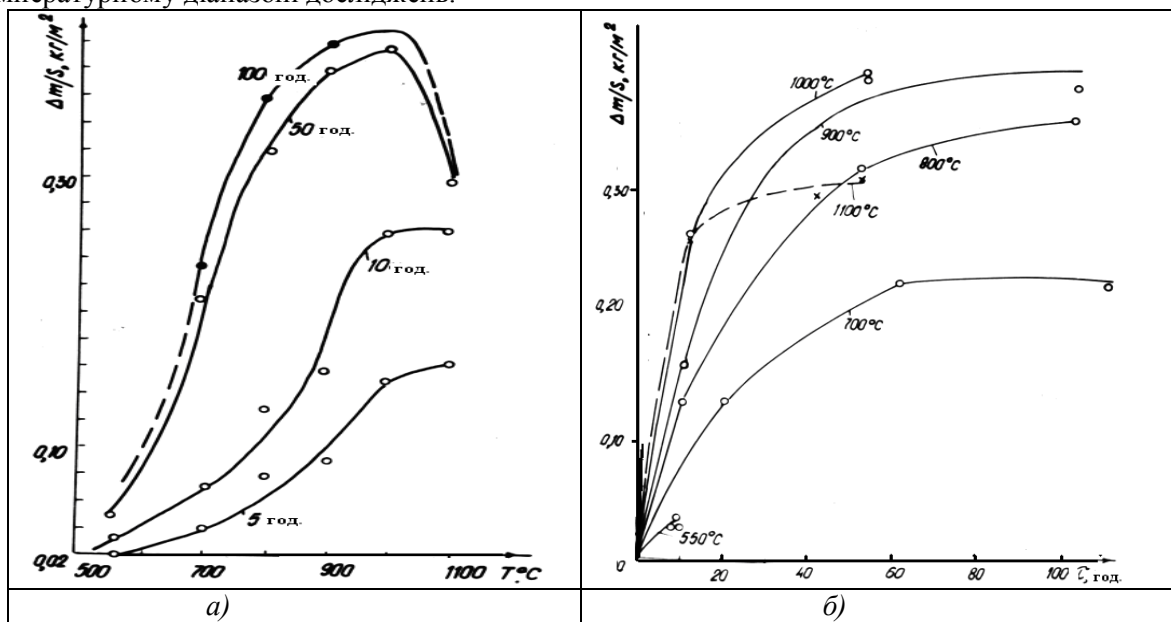


Рис. 1. Вплив часу експозиції (а) та температури (б) процесу нанесення нікелю у розплаві Li-Ni на відносні зміни маси сплаву EP202

На рис.1. наведено ізотерми відносної зміни маси зразків із сплаву EP202 з часом, згідно з яким за всіх температур нанесення максимальний приріст відбувається в початковий період, тривалістю 60 год. при  $700^\circ\text{C}$ . З підвищенням температури до  $1100^\circ\text{C}$  він зменшується і відповідає такому як після 10 год. експозиції. Максимальну привагу зафіксовано за  $1000^\circ\text{C}$ .

Температурна залежність приросту маси має максимум на базисах  $\sim 10$  год. Гравіметричні дані узгоджуються з дюрOMETричним аналізом і металографічними спостереженнями. Привага зразків після експозиції при  $550^\circ\text{C}$  протягом 10 год. складає всього  $0,0286...0,0374 \text{ kg/m}^2$ . Змін мікроструктури у поверхневих шарах металу не вичлено. Після обробки протягом такого ж часу за  $700^\circ\text{C}$  на поверхні формується тонкий шар із зниженою мікротвердістю. З тривалістю відбувається потовщення цього шару та утворення дрібнозернистої структури зі сторони матриці. При  $800^\circ\text{C}$  формується рівномірне суцільне покриття. Після 5 і 10 год. покриття одношарове (рис.2 А), в подальшому утворюється проміжковий шар з відмінною від матриці структурою.

Підвищення температури обробки до  $1000^{\circ}\text{C}$  мало впливає на структуру шарів. На загал їх товщина зростає (рис.2 Б).

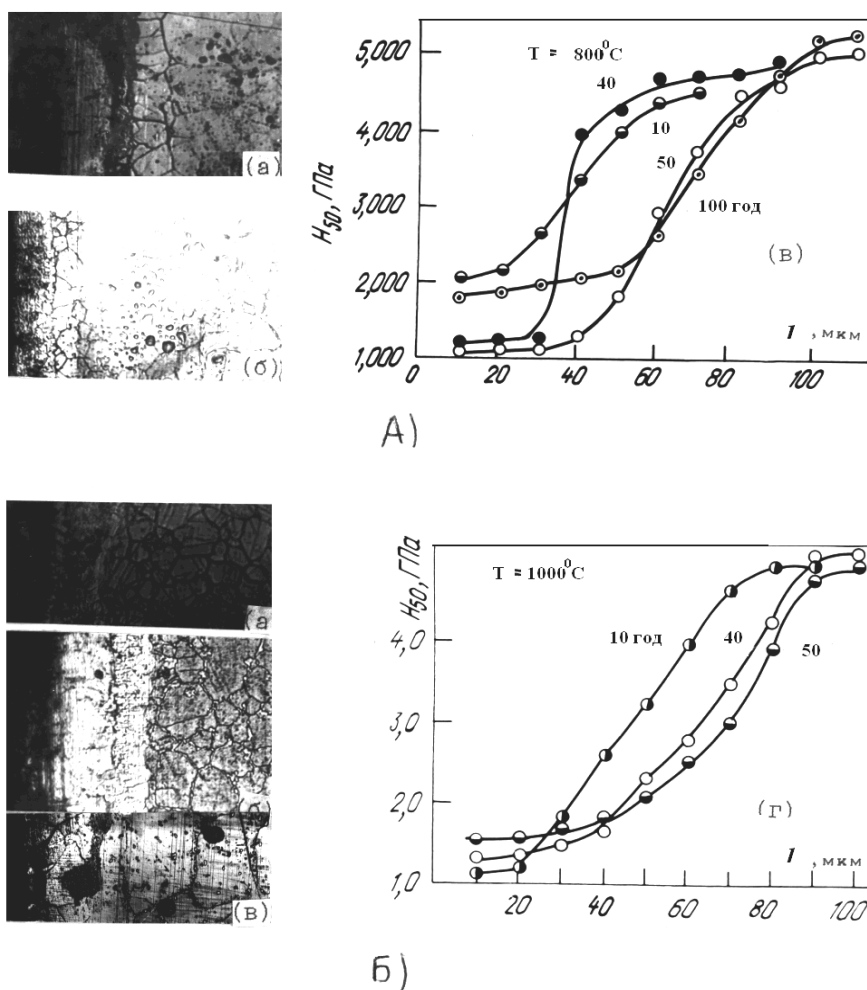


Рис. 2. Структура ( $\times 250$ ) покриттів, отриманих із розплаву Li-Ni при  $750^{\circ}\text{C}$  (А) протягом 5 (а), 50 год (б) і їх мікротвердість (в) та при  $1000^{\circ}\text{C}$  (Б) протягом 1 (а), 50 (б), 100 год. (в) і їх мікротвердість (г)

За  $1100^{\circ}\text{C}$  час отримання задовільних покриттів досягає лише 100 год. Згідно з температурними і кінетичними залежностями зміни маси сплаву ЕП202 вони узгоджуються з результатами металографічних спостережень динаміки структурних змін і дозволяють встановити кінетику змін геометричних параметрів покриттів (рис.3).

Слід зауважити, що результати щодо визначення товщини покриттів металографічним методом не завжди співпадають із змінами профілів мікротвердості по перерізу зразків. Так згідно рис. 3 максимальна товщина покриття складає 60 мкм після обробки протягом 100 год. при  $1000^{\circ}\text{C}$ , а за кривими змін мікротвердості вона повинна бути значно більшою - 90...100 мкм. Така невідповідність свідчить про характер протікання дифузійних процесів у матриці. Аналіз кривих мікротвердості по перерізу зразків дозволив виявити ділянки (починаючи від поверхні), які характеризуються наступними її значеннями: 1...3 ГПа (1), 2...5 ГПа (2-проміжковий) і 5...5,25 ГПа (3-відповідає твердості матриці). Перша ділянка у більшості випадків дуже тонка і не має структурних деталей. Друга - відповідає проміжковому шару (рис.2) і має дрібнозеренну структуру. Значення мікротвердості першої ділянки близькі до таких для нікелю [2]. Випробування на жаростійкість (рис.4) показали у температурному діапазоні  $300\text{...}600^{\circ}\text{C}$  і вище  $600^{\circ}\text{C}$  зміни у ході кривих ДТА. Згідно [3] при окисленні нікелю, а також сплавів з його високим вмістом, на поверхні металу повинна утворюватись плівка NiO, закон утворення якої має параболічну залежність від часу в області  $600\text{...}1400^{\circ}\text{C}$  і логарифмічну для інтервалу  $300\text{...}570^{\circ}\text{C}$ . Ці температурні діапазони добре співпадають із відповідними змінами в ході кривих на рис.4. Характерно, що реакція окислення йде із значним виділенням тепла.

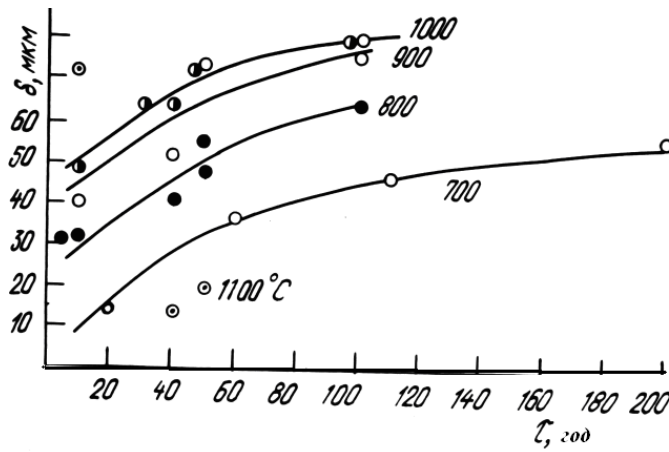


Рис. 3. Зміна товщини шару покриття на ЕП202 з часом нанесення

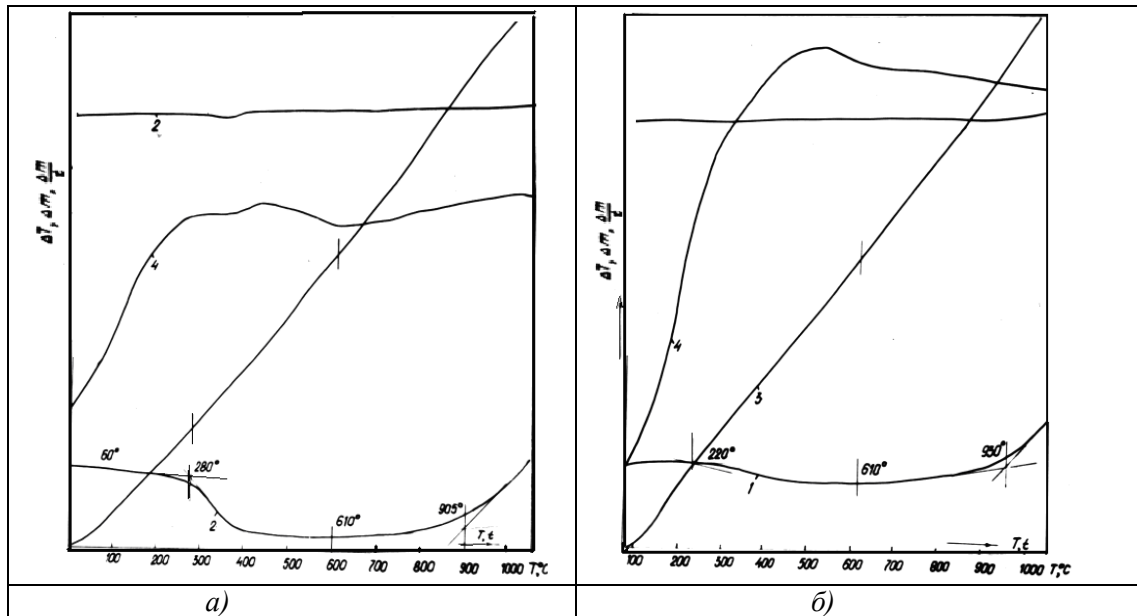


Рис. 4. Комплексні дериватограми сплаву ЕП202 з нікелевим покриттям, отриманим при 1000 К на протязі 30 (а) і 50 год. (б)

Тепловиділення також зафіксовано авторами [3], які показали, що залежно від складу сплавів на основі нікелю, на їх поверхні можливе утворення летких складних окисних сполук. Згідно з рис.4 за швидкого нагріву на повітрі, в певних температурних інтервалах, можливі як втрати маси металу з нікелевим покриттям на поверхні, так і її збільшення. Це свідчить про те, що при взаємодії з повітрям протікають конкуруючі процеси: формування оксидної плівки і її випаровування.

З метою встановлення зміни механічних властивостей хромонікелевих сплавів внаслідок ХТО в розплаві літію, були проведені випробування розтягом після їх обробки у чотирьох середовищах за одним температурно-часовим режимом: у вакуумі ( $10^{-5}$  мм рт. ст.), розплаві літію, розплаві літій-нікель та на повітрі. Температура і час обробок співпадали із стандартними - нагрів до  $1100^{\circ}\text{C}$  і експозиція протягом 3,5 год. з наступним охолодженням до  $1000^{\circ}\text{C}$  та витримкою при цій температурі протягом 5,5 год. Після обробок у вакуумі і розплавах охолодження проводилося разом з піччю.

Після контакту з літієм поверхня металу набуває характерного сірого кольору, а сплав втрачає масу. Втрати складають 0,047...0,055 кг/м. Металографічним аналізом встановлено, що відбувається інтеркристалідна корозія поверхневих шарів металу на глибину 30...40 мкм. Випробування статичним розтягом за кімнатної температури свідчать, що відносне видовження зразків після термообробки у розплавах літію та літій нікелю складає 20...25% і близьке для металу після стандартної термообробки (25...28%). Деяко підвищена пластичність у зразках після вакуумної обробки (33%).

У таблиці наведено дані щодо механічних властивостей хромонікелевого сплаву ЕП202 після обробок. Встановлено, що  $\sigma_B$ ,  $\sigma_T$  практично не залежать від природи середовища, в якому проводилась операція термообробки. Незначне падіння пластичності зразків з покриттям, очевидно, пов'язане з утворенням проміжкового інтерметалідного шару між покриттям і матрицею.

Таблиця 1. Механічні властивості сплаву ЕП202 після термообробки за режимом 1100<sup>0</sup>С, 3,5 год. + 1000<sup>0</sup>С, 5 год. у різних середовищах

Температура випробувань, °С	Середовище							
	повітря		розплав Li		розплав Li+Ni		вакуум	
	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
25	1200	28	1190	23	1210	22	1190	33
600	1100	18	1100	-	1190	11	1080	-
700	1050	15	1030	15	1060	14	1050	15

Відомо [4], що інтерметаліди, особливо нікель-алюмінієві, - корозійностійкі в рідких лужноземельних металах і можуть використовуватись як захисні покриття. У зв'язку з цим досліджувалась можливість формування на поверхні сталі 08Х16Н11М3 дифузійного інтерметалідного нікель-алюмінієвого покриття, вивчались його структура і корозійні властивості. Покриття отримували рідко фазним способом, поетапно. Алітували за температури 1000<sup>0</sup>С у розплаві Na-Al. Алітовані зразки нікелювали у розплаві Li-Ni (за 900<sup>0</sup>С).

Внаслідок алітування сформувалось суцільне, нерівномірне за товщиною (150...200 мкм), пористе, у приповерхневих шарах, покриття (рис.5 а). У покритті металографічно виявлено не менше 4 структурних шарів з різним ступенем розтравлюваності. За даними фазового і дюрOMETричного аналізів, алюміній в покритті знаходиться, переважно, у складі інтерметалідів NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub> Al<sub>5</sub>, NiAl, FeAl, Fe<sub>2</sub> Al<sub>5</sub>, FeAl<sub>2</sub>, FeAl<sub>3</sub>, крім того виявлено карбіди типу Me<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Поширені ітерметаліди типу CrAl<sub>7</sub>, Cr<sub>2</sub> Al<sub>11</sub> ідентифікувати не вдалося.

Твердість усіх шарів покриття приблизно однакова і на багато перевищує мікротвердість матриці (рис. 5г). Середнє значення мікротвердості покриття складає ~ 6 ГПа, що відповідає табличному значенню для сполук NiAl<sub>3</sub> і FeAl. Визначення точного фазового складу ускладнене у зв'язку із частковою заміною заліза в інтерметаліді FeAl нікелем і хромом.

Корозійна стійкість в літій алюмінієвого покриття низька. Так, після витримки у розплаві при 973 К протягом 100 год. воно повністю розчиняється (рис.5 б). Нікелювання у розплаві Li-10% мас. Ni за 900<sup>0</sup>С протягом 10 год. дозволяє отримати рівномірне, суцільне по всій поверхні покриття товщиною 60 мкм. Його мікротвердість зменшується від границі розділу матриця-покриття в напрямі поверхні і становить 0,15...0,20 ГПа (рис.5 в, г). Це свідчить про високу концентрацію нікелю у покритті.

Після нікелювання витримка у розплаві Na-5%масAl дає можливість отримати багатокомпонентне покриття. Металографічним і дюрOMETричним аналізами встановлено, що воно також складається з 4-ох шарів. Вони відрізняються фазовим складом і твердістю. Шар покриття товщиною ≤15 мкм на межі з матрицею має твердість 7,5...8,0 ГПа, що відповідає табличним даним для фаз NiAl<sub>3</sub>, NiAl, FeAl. Його структура складається з витягнутих у напрямі до поверхні стовпчатих зерен. Другий шар, товщиною від 20 до 25 мкм складається з більших зерен неправильної форми. Його мікротвердість 9,5...11,0 ГПа. До його складу входять NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub> Al<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub> Al<sub>5</sub>, FeAl<sub>2</sub>, FeAl<sub>3</sub>. Максимальна мікротвердість (до 13 ГПа) наступного тонкого (10...15 мкм) шару зумовлена присутністю у покритті карбідних і нітридних фаз, зокрема нітридів алюмінію. Поверхневий шар покриття має найнижчу мікротвердість - 8,5 ГПа. Його структура формується внаслідок дифузійного насичення Al збагаченого нікелем шару і складається з інтерметалідів нікелю і заліза з підвищеним вмістом алюмінію. Мікрорентгеноспектральний аналіз показав аномалії у розподілі нікелю і хрому по перерізу покриття (рис.5). Зокрема вміст нікелю в напрямі від межі розділу матриця - покриття до поверхні збільшується, досягаючи максимуму (~ 48%мас.) на глибині ~ 30 мкм. Очевидно такий характер розподілу нікелю у покритті зумовлений поетапністю його формування. Під час дифузійного насичення нікельованих зразків алюмінієм останній як би відтісняє концентраційний максимум нікелю вглиб покриття.

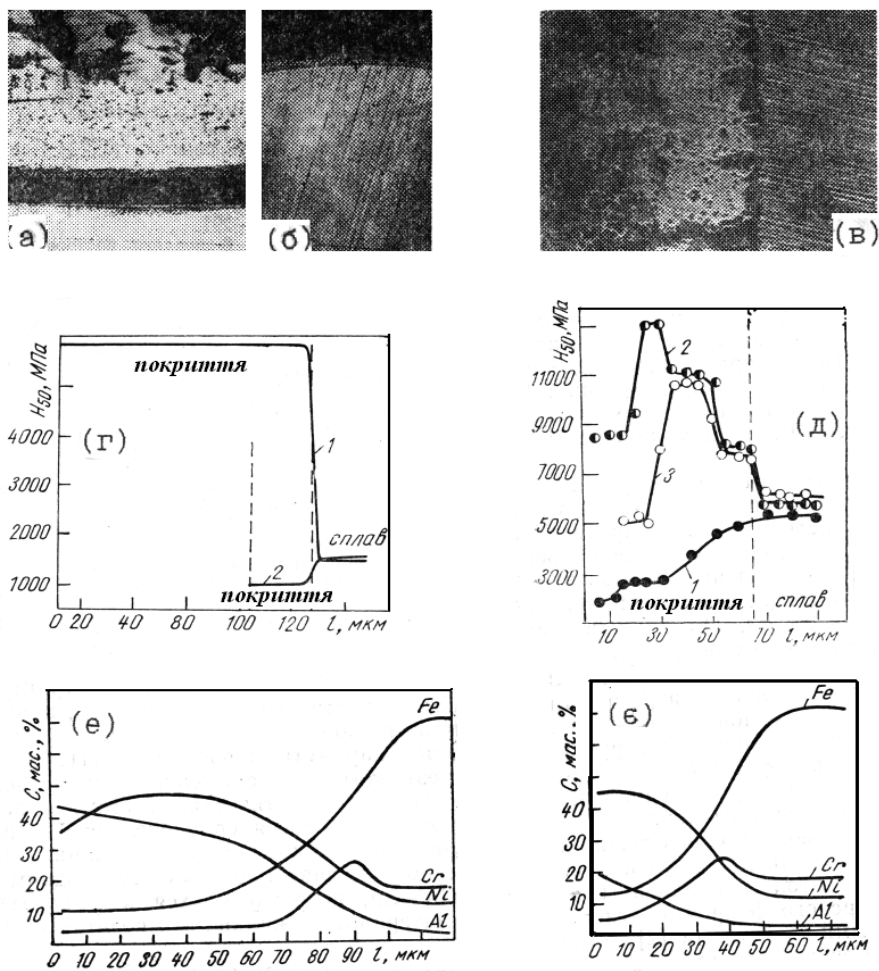


Рис. 5. Мікроструктура сталі 08X16N11M3 після алітування

Витримка зразків з нікель-алюмінієвим покриттям у розплаві літію при  $700^{\circ}\text{C}$  протягом 100 год. приводить до розчинення поверхневого шару покриття. Його твердість стає сумірною з твердістю матриці (рис.5 д). У напрямі від поверхні характер зміни мікротвердості покриття такий, як і до корозійних випробувань. По даних мікрорентгеноспектрального аналізу вміст алюмінію у покритті падає до 15 %мас (рис.5 е). Концентрація нікелю в покритті і матриці близька. Дещо підвищується (на 3...4%) у покритті вміст хрому.

Отримані результати свідчать про те, що у процесі випробувань в літії, відбувається переважне розчинення алюмінію з покриття даного типу. В цілому, покриття з інтерметалідною складовою здатні суттєво знижувати розчинність в літії нікелю та інших компонентів залізохромонікелевих сплавів, підвищуючи їх корозійну стійкість. На високонікелевих сплавах типу ЕП202 інтерметалідне покриття можна отримати в процесі лише одного етапу обробки - алітування з натрію [ 5].

1. Земсков. Г.В., Коган Р.А. Многокомпонентное диффузионное насыщение металлов и сплавов.-М.:Металлургия, 1978. – 208 с.
2. Іванько А.А. Твердость. Справочник. – Киев: Наук. думка, 1968. – 127 с.
3. Фромм Е., Гейхарт Е. Газы и углерод в металлах. - М.: Металлургия, 1980. – 711 с.
4. Шатинский В.Ф., Збожняя О.Н., Максимович Г.Г. Получение диффузионных покрытий в среде легкоплавких металлов. – Киев: Наук. думка, 1976. – 97 с.
5. Chogn W. Strengthening of refractory metals // Refractory Metals and Alloys. AIME Met. Soc. Conf. - N.Y., 1961. – V.11. – P. 83-117.

Стаття надійшла до редакції 24.04.2013.