

УДК 621.793.5

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-68-74

Исследование процессов диффузионного отжига сталей с многослойным Ni–Al-покрытием

© 2019 г. **А.И. Ковтунов, А.М. Острянка, О.В. Шашкин, Т.В. Семистенова**

Тольяттинский государственный университет (ТГУ), Самарская обл.

Статья поступила в редакцию 10.01.17 г., доработана 15.05.18 г., подписана в печать 30.08.18 г.

Интерметаллиды системы Ni–Al обладают высокой жаростойкостью, в связи с чем широко применяются в качестве покрытий для стальных деталей, работающих в условиях высоких температур. Для формирования таких покрытий предложен метод жидкофазного алюминирования предварительно никелированных стальных образцов с последующим диффузионным отжигом. Жидкофазное алюминирование позволяет сформировать на стали с никелевым покрытием второй алюминиевый слой, а диффузионный отжиг обеспечивает формирование покрытия на основе интерметаллидов Ni–Al. Диффузионный отжиг ($t = 650\div 850$ °C, $\tau = 1, 2$ и 5 ч) проводили на образцах, алюминированных при 750 °C. Установлено, что предлагаемая технология позволяет формировать поверхностные интерметаллидные слои, толщина которых определяется температурой и временем отжига: при $t = 650\div 800$ °C и $\tau = 1\div 5$ ч формируется в основном слой Ni_2Al_3 толщиной до $50\text{--}140$ мкм, при $t = 850$ °C и $\tau = 5$ ч образуются слои интерметаллидов NiAl и Ni_3Al , обладающих наиболее высокой жаростойкостью. Исследования жаростойкости полученных покрытий показали, что за счет формирования на поверхности жаростойкого слоя NiAl образец не разрушается при температуре испытаний 750 °C в течение 300 ч.

Ключевые слова: алюминиды никеля, алюминий, жаростойкое покрытие, диффузионный отжиг, интерметаллидные сплавы.

Ковтунов А.И. – докт. техн. наук, профессор кафедры сварки, обработки материалов давлением и родственных процессов ТГУ (445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14). E-mail: akovtunov@rambler.ru.

Острянка А.М. – магистрант кафедры сварки, обработки материалов давлением и родственных процессов ТГУ. E-mail: ostryankoam@yandex.ru.

Шашкин О.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры сварки, обработки материалов давлением и родственных процессов ТГУ. E-mail: oleg@tlt.su.ru.

Семистенова Т.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры управления промышленной и экологической безопасностью ТГУ. E-mail: tatyana_717@mail.ru.

Для цитирования: Ковтунов А.И., Острянка А.М., Шашкин О.В., Семистенова Т.В. Исследование процессов диффузионного отжига сталей с многослойным Ni–Al-покрытием. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 2. С. 68–74. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-68-74.

Kovtunov A.I., Ostryanko A.M., Shashkin O.V., Semistenova T.V.

Investigation of diffusion annealing processes of steels with multi-layer Ni–Al coating

Ni–Al intermetallics have high heat resistance and therefore they are used as coatings for steel parts running under high temperature conditions. A method for liquid-phase aluminizing of preliminary nickel-plated steel samples followed by diffusion annealing was offered to form such coatings. Liquid-phase aluminizing can form the second aluminum layer on the nickel-plated steel and diffusion annealing provides formation of a coating based on Ni–Al intermetallics. Diffusion annealing ($t = 650\div 850$ °C, $\tau = 1, 2$ and 5 hours) was done at samples coated with aluminum at 750 °C. It was found that the technology offered ensures forming surface intermetallic layers with a thickness depending on the temperature and time of annealing. Annealing at $650\div 800$ °C during $1\div 5$ hours provides forming mainly up to $50\text{--}140$ μm thick Ni_2Al_3 layer, while NiAl and Ni_3Al layers featuring the highest heat resistance are formed at 850 °C during 5 hours. The heat resistance of these coatings showed that due to refractory NiAl layer formation on the surface, the sample resists to failure at a testing temperature of 750 °C during 300 hours.

Keywords: nickel aluminides, aluminum, heat-resistant coating, diffusion annealing, intermetallics.

Kovtunov A.I. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department «Welding, metal forming and related processes», Togliatti State University (445020, Russia, Togliatti, Belorusskaya str., 14). E-mail: akovtunov@rambler.ru.

Ostryanko A.M. – Master's student, Department «Welding, metal forming and related processes», Togliatti State University. E-mail: ostryankoam@yandex.ru.

Shashkin O.V. – Cand. Sci. (Tech.), Prof., Department «Welding, metal forming and related processes», Togliatti State University. E-mail: oleg@tlt.su.ru.

Semistenova T.V. – Cand. Sci. (Tech.), Prof., Department «Management of industrial and environmental safety», Togliatti State University. E-mail: tatyana_717@mail.ru.

Citation: Kovtunov A.I., Ostryanko A.M., Shashkin O.V., Semistenova T.V. Investigation of diffusion annealing processes of steels with multi-layer Ni–Al coating. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 2. P. 68–74 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-2-68-74.

Введение

Интерметаллидные сплавы системы никель—алюминий широко применяются в промышленности благодаря высокой жаро- и износостойкости [1–5]. Наиболее перспективны сплавы на основе фаз Ni_3Al , NiAl [6–9], которые успешно применяются в качестве покрытий стальных изделий, работающих при повышенных температурах [10–12]. Для получения таких покрытий широко используются методы, основанные на формировании на изделиях сваркой взрывом слоистых Ni—Al -композиций и образовании алюминидов никеля путем последующей термической обработки [13]. Однако применение данной технологии не всегда целесообразно из-за ряда особенностей процесса сварки взрывом: необходимости хранения и использования взрывчатых веществ, оборудования специальных полигонов и т.д.

В качестве альтернативы может быть использован метод жидкофазного алюминирования предварительно никелированных стальных образцов с последующим диффузионным отжигом. Жидкофазное алюминирование позволяет сформировать на стали с никелевым покрытием алюминиевый слой, а диффузионный отжиг обеспечивает формирование интерметаллидного покрытия за счет реакционной диффузии алюминия и никеля.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния режимов диффузионного отжига никелированной стали с алюминиевым слоем на структуру формируемого интерметаллидного покрытия.

Методика проведения исследований

Исследования процессов формирования покрытий на основе алюминидов никеля на стали выполняли в два этапа: на первом — проведена серия экспериментов по изучению процессов алюминирования стали с никелевым покрытием, на втором — рассмотрены процессы диффузионного отжига сталей с двухслойным (никелевым и алюминиевым) покрытием.

Для алюминирования использовали образцы из стали 20 размером 50×20 мм и толщиной 2 мм с предварительно нанесенным гальваническим $\text{Ni—5\%P}$ -покрытием толщиной ~ 24 мкм (рис. 1) в условиях ОАО «СамараВолгаМаш».

Перед жидкофазным алюминированием поверхность образцов предварительно обезжировали

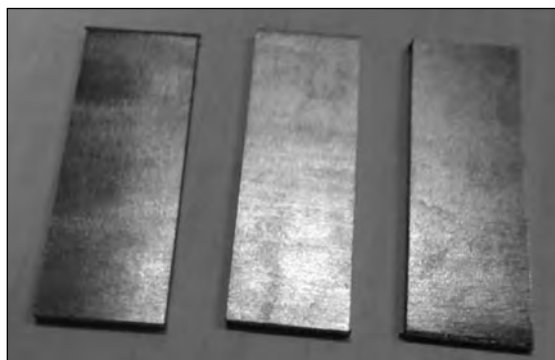


Рис. 1. Внешний вид образцов с гальваническим Ni—P -покрытием (1:1)

в 20 %-ном растворе едкого натрия, затем промывали в горячей и холодной воде, покрывали водным раствором флюса KF—AlF_3 , который обеспечивает хорошую адгезионную связь никеля и алюминия, и сушили при температуре $140\text{—}150$ °C [14, 15]. После сушки образцы окунали в расплав алюминия $\text{Al—20\%Ni}$ и выдерживали при различных температурах в диапазоне $750\text{—}950$ °C в течение 3–5 с.

Легирование алюминиевого расплава никелем проводили с целью снижения скорости растворения никелевого слоя в жидком алюминии, которое активно протекает при температурах процесса выше 750 °C. Концентрацию никеля в Al -расплаве выбирали, исходя из температуры алюминирования и плавления сплавов системы Ni—Al .

Диффузионный отжиг осуществляли на образцах, алюминированных при $t = 750$ °C. Температуру отжига изменяли в диапазоне $t_{\text{отж}} = 650\text{—}850$ °C, а его продолжительность составляла 1, 2 и 5 ч для каждой исследуемой температуры процесса.

Металлографический анализ и определение химического состава покрытия выполнены методами растровой электронной микроскопии на комплексе сканирующего электронного микроскопа LEO 1455 VP («Zeiss», Германия) с блоками рентгеновского энергетического спектрометра INCA Energy-300 и рентгеновского волнового спектрометра INCA Wave-500.

Исследования жаростойкости образцов проводили при температуре 750 °C и времени выдержки в печи 100, 200 и 300 ч.

Результаты исследований и их обсуждение

Исследования процессов жидкофазного алюминирования показали, что в изученном интер-

вале температур формируется равномерный алюминированный слой. Между ним и слоем никеля в результате диффузионных процессов образуется переходный интерметаллидный слой (рис. 2).

Толщина (h) каждого слоя покрытия, формирующегося при жидкофазном алюминировании, определяется температурой алюминиевого расплава: с ее повышением толщина алюминированного слоя уменьшается, что вызвано снижением вязкости расплава. Так, при $t = 750$ °С толщина слоя алюминия составляет 85–90 мкм, а при

950 °С — не более 15 мкм (рис. 3). При этом толщина никелевого слоя практически не изменяется в интервале температур расплава 750–850 °С. Однако резкое ее снижение наблюдалось при $t > 900$ °С, что обусловлено интенсивным растворением никеля в жидком алюминии и ростом переходного слоя (см. рис. 3).

Толщина интерметаллидного слоя увеличивается с повышением температуры расплава, особенно интенсивно при $t > 850$ °С. При $t > 900$ °С покрытие практически полностью представлено

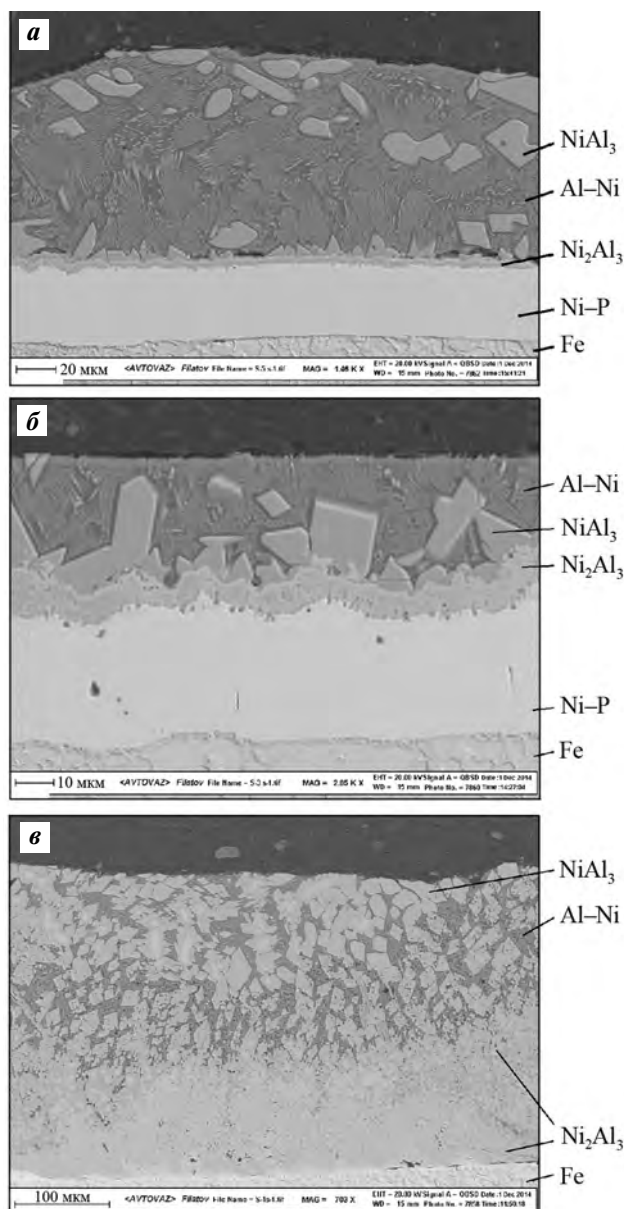


Рис. 2. Структура покрытий стальных никелированных образцов после жидкофазного алитирования при температурах алюминиевого расплава 750 °С (а), 850 °С (б), 950 °С (в)

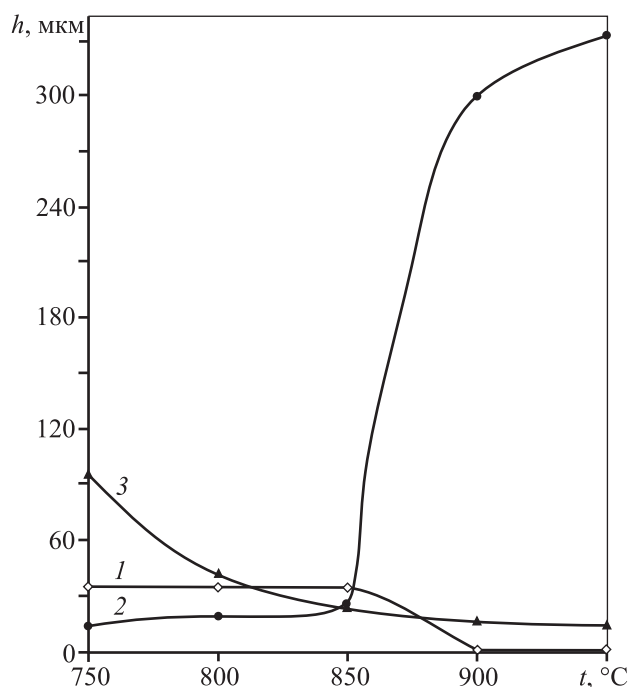


Рис. 3. Зависимость толщины слоев покрытия от температуры алитирования
1 — слой Ni-5%P, 2 — интерметаллид, 3 — алюминий

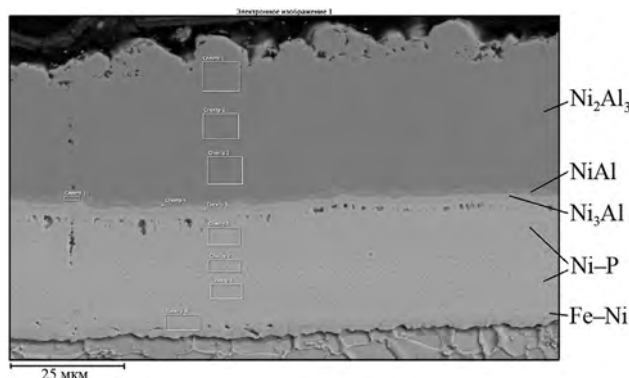


Рис. 4. Структура образца после отжига
 $t_{отж} = 650$ °С, $\tau = 5$ ч

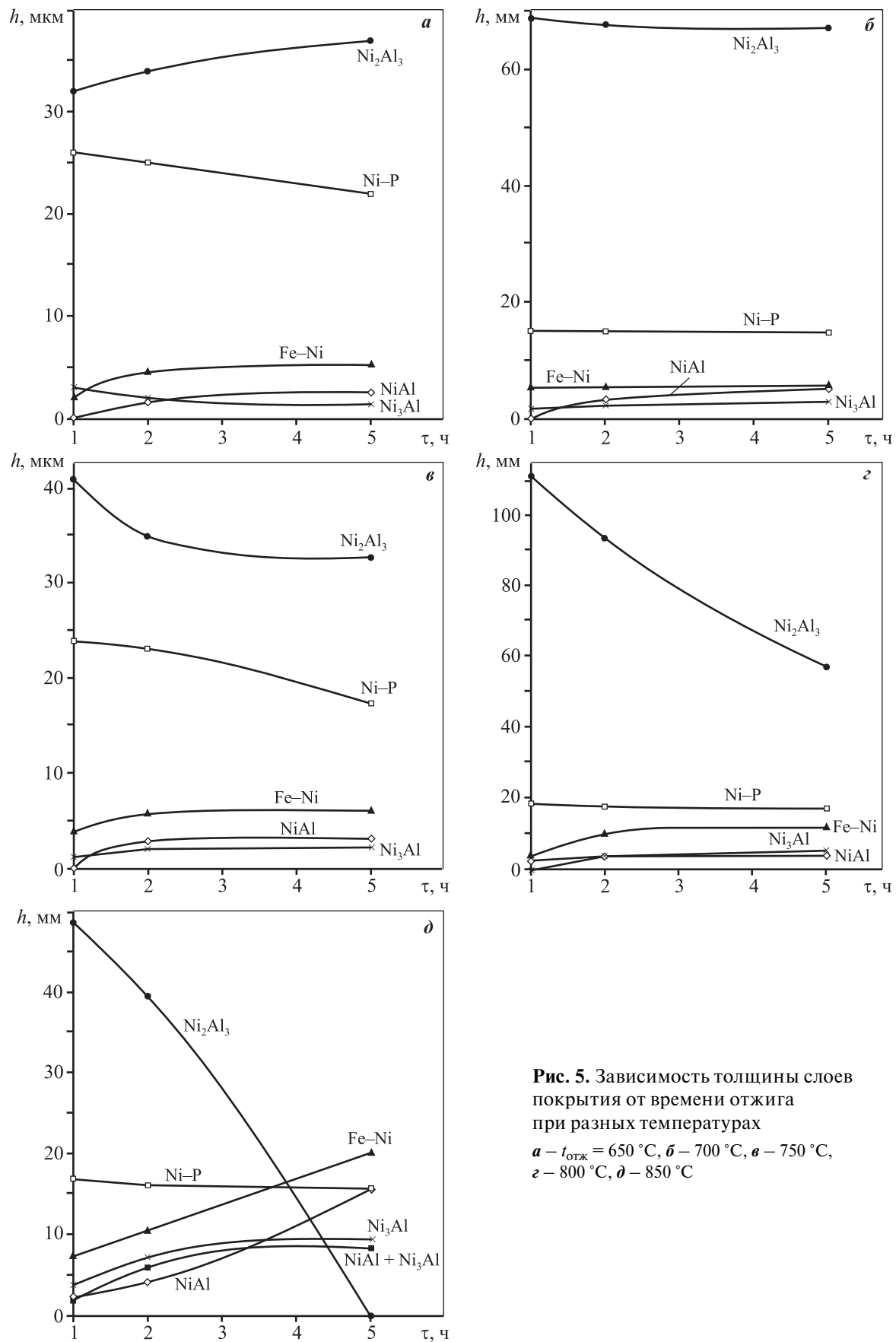


Рис. 5. Зависимость толщины слоев покрытия от времени отжига при разных температурах
a – $t_{\text{отж}} = 650^\circ\text{C}$, *б* – 700°C , *в* – 750°C ,
г – 800°C , *д* – 850°C

интерметаллидными фазами с небольшим включением алюминия. Толщина слоя составляет 340—345 мкм (см. рис. 3).

Как показали исследования химического состава и структуры покрытия, переходный слой состоит из различных фаз (см. рис. 2). На границе с Ni-слоем содержание алюминия доходит до 40—42 мас.%, что соответствует фазе Ni_2Al_3 [16, 17]. Толщина слоя этой фазы достигает 140 мкм при температуре расплава 950 °C.

По направлению к алюминированному покрытию концентрация алюминия в переходном слое увеличивается, и формируется фаза NiAl_3 (см. рис. 2). Ее включения обнаруживаются также и в алюминированном слое, причем их количество возрастает по мере повышения температуры расплава.

Для диффузионного отжига использовали алюминированные образцы с максимальной толщиной алюминиевого слоя, полученные при температуре расплава 750 °C.

Как показали эксперименты, во всем исследуемом диапазоне температурно-временных параметров отжига образуются покрытия, состоящие из последовательно расположенных алюминидных слоев (см. рис. 4).

На поверхности отожженных образцов формируется слой фазы Ni_2Al_3 с содержанием алюминия до 40—42 мас.%. Его толщина составляет от 32 до 110 мкм в зависимости от температуры отжига ($t_{\text{отж}}$) и времени выдержки (τ). Наиболее заметное влияние на рост этого слоя оказывает повышение $t_{\text{отж}}$ с 650 до 800 °C при $\tau = 1$ ч (см. рис. 5). Увеличение τ с 1 до 5 ч практически не влияет на толщину слоя при $t_{\text{отж}} = 650$ и 700 °C: в первом случае наблюдается небольшой ее рост (рис. 5, а), а во втором — ее снижение (рис. 5, б). Однако при $t_{\text{отж}} \geq 750$ °C отмечается резкое уменьшение толщины слоя Ni_2Al_3 за счет роста других фаз с большим содержанием никеля (рис. 5, в).

Между никелевым покрытием и слоем фазы Ni_2Al_3 образуются тонкие прослойки фаз NiAl и Ni_3Al , содержащие 70—72 и 88—90 % Ni соответственно. Их толщина при $t_{\text{отж}} = 650\div 800$ °C незначительна — не более 5—10 мкм (см. рис. 5, а—в). При этом увеличение времени выдержки практически не влияет на их толщину. Однако при $t_{\text{отж}} = 850$ °C с повышением τ толщина слоев NiAl и Ni_3Al возрастает. Поверхностный слой представлен соединением NiAl , его толщина при $\tau = 5$ ч достигает 15—23 мкм (рис. 5, д).

После отжига на границах интерметаллидных

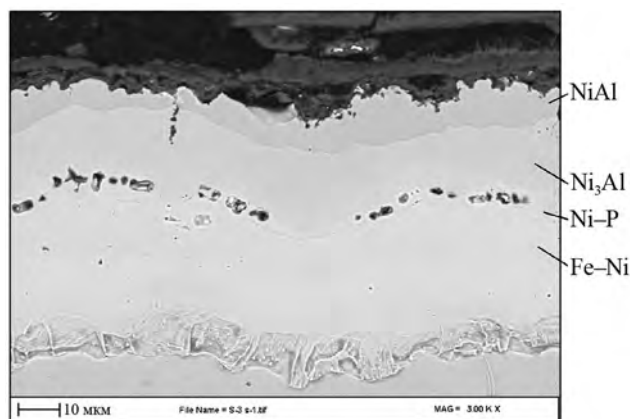


Рис. 6. Структура образца покрытия после испытания на жаростойкость при $t_{\text{отж}} = 750$ °C, $\tau = 300$ ч

слоев наблюдается цепочка пор (см. рис. 4), что может быть связано с возникновением избыточных вакансий в одном из слоев твердой фазы, вызванных неравенством коэффициентов взаимной диффузии в результате эффекта Френкеля [18, 19].

Интерметаллиды NiAl и Ni_3Al обладают наиболее высокой жаростойкостью [20—23], в связи с чем имеют наибольшую практическую значимость. Исследования этого показателя и рентгеноспектральный анализ структуры образца после испытаний показали, что покрытие практически полностью сохранилось (рис. 6) благодаря наличию поверхностного слоя на основе интерметаллидной фазы NiAl .

Выводы

1. Жидкофазное алюминирование никелированной стали при температурах алюминиевого расплава 750—950 °C, содержащего 20 % Ni, позволяет формировать сплошное алюминированное покрытие с переходным слоем Ni_2Al_3 . При этом повышение температуры расплава до 900 °C приводит к уменьшению толщин алюминированного и никелевого слоев, что обуславливается снижением вязкости расплава алюминия и увеличением растворимости в нем никеля, и к увеличению толщины переходного слоя до 120—140 мкм.

2. Диффузионный отжиг образцов никелированной стали с предварительным алюминированием позволяет получить поверхностные интерметаллидные слои, толщина которых определяется температурой процесса и временем выдержки.

3. При $t_{\text{отж}} = 650\div 800$ °C и $\tau = 1\div 5$ ч формирует-

ся покрытие, состоящее в основном из слоя Ni_2Al_3 толщиной до 50–140 мкм.

4. При $t_{\text{отж}} = 850^\circ\text{C}$ и $\tau = 5$ ч формируются слои интерметаллидов NiAl и Ni_3Al , обладающие наиболее высокой жаростойкостью.

5. Исследования жаростойкости покрытий, полученных последовательным никелированием и жидкофазным алюминированием стальных образцов, показали, что за счет формирования на поверхности жаростойкого слоя NiAl образец не разрушается при температуре испытаний 750°C в течение 300 ч.

Работа выполнена при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
в рамках реализации проекта № 17-48-630361.

Литература/References

1. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСиС, 1999.
Kolachev B.A. Metallurgy and heat treatment of non-ferrous metals and alloys. Moscow: MISIS, 1999 (In Russ.).
2. Конокотин С.П., Моисеева Н.С. Влияние метода кристаллизации на структуру сплава системы $\text{Ni}-\text{Al}$ после высокотемпературного нагрева. *Металлургия машиностроения*. 2013. No. 4. С. 27–31.
*Konokotin S.P., Moiseeva N.S. Effect crystallization method of the alloy structure of $\text{Ni}-\text{Al}$ system after high-temperature heating. *Metallurgiya mashinostroeniya*. 2013. No. 4. P. 27–31.*
3. Susan D.F., Marder A.R. $\text{Ni}-\text{Al}$ composite coatings: Diffusion analysis and coating lifetime estimation. *Acta Mater.* 2001. Vol. 49. No. 7. P. 1153–1163. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00022-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00022-2).
4. Chen S.D., Zhao J. Preparation of protective $\text{Ni}-\text{Al}$ coating on low carbon steel by pulsed composite electrodeposition. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. Vol. 8. P. 678–688.
5. Zadorozhnyy V.Yu., Shahzad A., Pavlov M.D., Kozak D.S., Chirkov A.M., Zagrebina D.S., Khasanova R.S., Komarov S.V., Kaloshkin S.D. Synthesis of the $\text{Ni}-\text{Al}$ coatings on different metallic substrates by mechanical alloying and subsequent laser treatment. *J. Alloys and Compd.* 2017. Vol. 707. P. 351–357. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.189>.
6. Lin T., Ahn K.Y., Harper J.M.E., Madakson P.V., Fryer P.M. Relationship between substrate bias and microstructure in magnetron-sputtered $\text{Al}-\text{Cu}$ films. *Thin Solid Films*. 1987. Vol. 154. P. 81–89.
7. Stoloff N.S. Physical and mechanical metallurgy of Ni_3Al and its alloys. *Int. Mater. Rev.* 1989. Vol. 34. No. 4. P. 153–184.
8. Czepe T., Wierzbinski S. Structure and mechanical properties of NiAl and Ni_3Al -based alloys. *Int. J. Mech. Sci.* 2000. Vol. 42. P. 1499–1518. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0020-7403\(99\)00087-9](https://doi.org/10.1016/S0020-7403(99)00087-9).
9. Sierra C., Vazquez A. NiAl coating on carbon steel with an intermediate Ni gradient layer. *J. Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 200. P. 4383–4388. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.176>.
10. Ковтунов А.И., Чермашенцева Т.В., Мямин С.В. Исследование процессов жидкофазного формирования покрытий на основе алюминидов никеля. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2013. No. 4. С. 24–28.
*Kovtunov A.I., Chermashentseva T.V., Myamin S.V. Investigation of the processes of formation of a liquid phase based on nickel aluminide coatings. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2013. No. 4. P. 24–28 (In Russ.).*
11. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Воронов А.В., Сергеев О.В., Попова Н.А., Козлов Э.В. Влияние структуры на механические свойства нанокристаллических интерметаллидных покрытий на основе $\text{Ni}-\text{Al}$. *Физическая мезомеханика*. 2013. No. 7. С. 325–328.
*Sergeev V.P., Fedorishcheva M.V., Voronov A.V., Sergeev O.V., Popova N.A., Kozlov E.V. Effect of structure on the mechanical properties of nanocrystalline intermetallic coatings based on $\text{Ni}-\text{Al}$. *Fizicheskaya mezomekhanika*. 2013. No. 7. P. 325–328 (In Russ.).*
12. Deevi S.C., Sikka V.K. Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications. *Intermetallics*. 1996. Vol. 4. P. 357–375. DOI: [https://doi.org/10.1016/0966-9795\(95\)00056-9](https://doi.org/10.1016/0966-9795(95)00056-9).
13. Богданов А.И. Формирование структуры и свойств слоистых покрытий системы $\text{Ni}-\text{Al}$ на поверхности стальных изделий машиностроения: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Волгоград: ВолГТУ, 2012.
Bogdanov A.I. Formation of structure and properties of laminated coatings $\text{Ni}-\text{Al}$ on the surface of steel products in mechanical engineering: Abstr. Diss. of PhD. Volgograd: Volgogradskii gosudarstvennyi tekhnologicheskii universitet, 2012 (In Russ.).
14. Ковтунов А.И., Мямин С.В., Плахотный Д.И. Получение слоистых композиционных материалов никель-алюминий жидкофазным способом. *Перспективные материалы*. 2013. No. 11. С. 71–74.
*Kovtunov A.I., Myamin S.V., Plakhotnyi D.I. Preparation of layered composite materials of nickel-aluminum liquid phase method. *Perspektivnye materialy*. 2013. No. 11. P. 71–74 (In Russ.).*
15. Ковтунов А.И., Ерофеев Я.В., Плахотный Д.И. Форми-

- рование на стали жаростойких покрытий системы никель–алюминий. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2014. No. 9. С. 31–34.
- Kovtunov A.I., Erofeev Ya.V., Plakhotnyi D.I. Formation of coatings on steel heat-resistant nickel-aluminum system. *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. 2014. No. 9. P. 31–34 (In Russ.).
16. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под общ. ред. Лякишева Н.П. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996.
Lyakishev N.P. (Ed.). The diagrams of binary metallic systems. Vol. 1. Moscow: Mashinostroyeniye, 1996 (In Russ.).
 17. Robertson I.M., Wayman C.M. Ni₃Al₃ and the nickel-aluminum binary phase diagram. *Metallography*. 1984. Vol. 17. P. 43–55.
 18. Даненко В.Ф., Гуревич Л.М., Понкратова Г.В. О влиянии алитирования на структуру и свойства стали Ст3. *Изв. ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении*. 2014. No. 9 (136). С. 30–34.
Danenko V.F., Gurevich L.M., Ponkratova G.V. About the influence of aluminizing on the structure and properties of steel St3. *Izv. VolgGTU. Problemy materialovedeniya, svarki i prochnosti v mashinostroyenii*. 2014. No. 9 (136). P. 30–34 (In Russ.).
 19. Гегузин Я.Е. Диффузионная пористость в металлах и сплавах. *Успехи физ. наук*. 1957. Т. 61. No. 2. С. 217–239.
Geguzin J.E. Diffusion porosity in metal and alloys. *Uspekni phys. nauk*. 1957. Vol. 61. No. 2. P. 217–239 (In Russ.).
 20. Mohammadnezhad M., Shamanian M., Enayati M.H. Formation of nanostructured NiAl coating on carbon steel by using mechanical alloying. *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 263. P. 730–736. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.151>.
 21. Mohammadnezhad M., Shamanian M., Enayati M.H., Salehi M. Influence of annealing temperature on the structure and properties of the nanograined Ni–Al intermetallic coatings produced by using mechanical alloying. *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 217. P. 64–69. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.073>.
 22. Yu Y., Zhou J., Chen J., Zhou H., Guo C., Wang L., Yang L. Preparation, microstructure and tribological behavior of laser cladding NiAl intermetallic compound coatings. *Wear*. 2012. Vol. 274–275. P. 298–305.
 23. Darolia R. NiAl alloys for high-temperature structural applications. *JOM*. 1991. Vol. 43. P. 44–49.