УДК 621.762

В.М. КИСЕЛЬ, Ю.И. ЕВДОКИМЕНКО, Г.А. ФРОЛОВ, С.В. БУЧАКОВ

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫХ Ni-Al СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ВОЗДУШНО-ТОПЛИВНОГО НАПЫЛЕНИЯ

Представлены свойства интерметаллидов NiAl и Ni_3Al, показывающие перспективность использования этих материалов для работы в агрессивных условиях. Рассмотрены методы нанесения покрытий из интерметаллидов и композиций на их основе. Отмечено, что в литературе нет упоминаний о нанесении интерметаллидных покрытий методом высокоскоростного воздушно-топливного напыления (ВВТН). Рассмотрены условия формирования ВВТН-покрытий. Приведены результаты расчетов энергетического состояния частиц интерметаллидных порошков для горелки ВВТН двухкамерной схемы и определен оптимальный гранулометрический состав порошков. Произведено нанесение покрытий из промышленных порошков Ni-Al интерметаллидов на подложки из конструкционных и легированных сталей, меди и алюминия. Исследованы свойства полученных покрытий, приведены структуры покрытий. Показана перспективность метода высокоскоростного воздушно-топливного напыления для нанесения покрытий из интерметаллидов и композиций из них.

Ключевые слова: *интерметаллиды, высокоскоростное воздушно-топливное напыление, покрытия, свойства интерметаллидных покрытий.*

Введение

Интерметаллиды системы Ni-Al – алюминиды никеля NiAl и Ni_3Al – находят широкое применение в качестве материалов защитных покрытий на деталях высокотехнологичных изделий аэрокосмической техники и энергетического машиностроения, в том числе на элементах газотурбинных установок и ракетных двигателей различного назначения. Достоинствами этих материалов являются их невысокая плотность (7,3 и 5,9 г/см^3, соответственно), высокая температура плавления (1911°К и 1668°К), высокие механические свойства при высоких температурах, химическая и эрозионная стойкость в широком диапазоне температур. При 900°С предел текучести интерметаллида NiAl составляет 78 МПа, предел прочности – 141 МПа, модуль упругости – 157 ГПа, тогда как значения этих свойств сплава NiCrAlY состава Ni – 17 (масс.%) Cr – 6 % Al – 0,5 % Y, широко применяемого в авиадвигателестроении, составляют соответственно 49 и 69 МПа; 135 ГПа [1]. Предельная температура применения в воздушной среде порошковых сплавов на основе NiAl достигает 1600°С, на основе Ni_3Al – 1300 °С [2].

Алюминиды никеля в газотермическом напылении применяют главным образом для:

– нанесения защитных покрытий на изделия из высоколегированных сталей, никелевых и медных сплавов, работающие при повышенных температурах в условиях агрессивных – химически активных и эрозионных – сред;

– создание на их основе композиционных покрытий с тугоплавкими фазами из оксидов, карбидов, нитридов и других тугоплавких соединений;

– получения подслоев на никелевых суперсплавах при нанесении термобарьерных покрытий из оксидной керамики.

Естественным критерием при выборе той или иной технологии нанесения покрытий является достижение максимальной экономичности процесса при обеспечении заданного уровня качества покрытия. Основными технологиями нанесения газотермических покрытий из алюминидов никеля в промышленности являются плазменное напыление в защитной атмосфере или в динамическом вакууме, газодетонационное напыление и высокоскоростное газопламенное напыление (ВГПН) в виде высокоскоростного кислородно-топливного напыления (ВКТН, HVOF-Spraying). В настоящее время ВКТН является основным методом нанесения покрытий из интерметаллидов на относительно крупные изделия, обеспечивая сочетание высокого качества покрытий с экономической эффективностью технологического процесса и его оперативной гибкостью. Лучшие промышленные покрытия из материалов на основе алюминидов никеля имеют пористость на уровне 0,5 – 1,5 %, адгезионную прочность – до 60 МПа, содержание оксидов – не более 1% [3, 4]. Все они

© В.М. Кисель, Ю.И. Евдокименко, Г.А. Фролов, С.В. Бучаков

имеют явно выраженную ламельную микроструктуру, что указывает на ее формирование из частиц, находящихся в жидком состоянии.

В последние годы все большее развитие получает другой метод ВГПН – высокоскоростное воздушно-топливное напыление (ВВТН, HVAF-Spraying) [5]. Разработка новых схем организации рабочих процессов в камерах сгорания горелок [6, 7] позволила получать этим методом покрытия из порошков большинства металлов и сплавов с температурой плавления до 1800°К и композиционных материалов с металлической связкой из них, которые по своему качеству превосходят полученные традиционными методами, или, по крайней мере, не уступают им [8]. При этом ВВТН превосходит остальные методы газотермического напыления по производительности и экономичности.

В то же время, авторам не удалось найти в зарубежных и отечественных источниках информации о нанесении покрытий из материалов на основе интерметаллидов этим методом.

Задачей представленной работы было определение возможности получения покрытий из интерметаллидных Ni-Al соединений методом ВВТН, исследование структуры и свойств полученных покрытий с целью дальнейшей разработки конкурентоспособной технологии напыления интерметаллидов.

1. Обоснование работы

Формирование покрытий в процессе ВВТН может происходить как из частиц, находящихся в расплавленном (полностью или частично) состоянии, так и из твердых частиц. В первом случае реализуется традиционный для газотермических методов механизм образования покрытий, во втором – формирование покрытий происходит по характерному для «холодного» и «теплого» газодинамического напыления механизму (Solid Spraying), когда налетающие с высокой скоростью (превышающей некую критическую скорость, присущую каждому пластичному материалу и зависящую от температуры) частицы в процессе ударного нагружения претерпевают значительное пластическое деформирование и закрепляются на подложке или нижележащих слоях покрытия за счет металлургических связей подобных образующимся при кузнечной сварке или сварке взрывом. Нагрев частиц в этом случае оказывается лишь средством повышения их пластичности и снижения критической скорости соударения. Для таких покрытий характерна вполне определенная микроструктура, состоящая из плотно упакованных блоков, сплюснутых в направлении соударения. Они имеют повышенную твердость и другие изменения механических свойств, сопутствующие интенсивной деформационной обработке. Очевидно, что существуют условия, когда оба механизма образования покрытия реализуются одновременно. Так, при гранулометрической неоднородности напыляемого порошка мелкие частицы могут быть расплавлены, а крупные – наноситься в твердом состоянии (или наоборот, когда мелкие частицы усевают кристаллизоваться в струе на дистанции напыления). Также существенно может разниться тепловое состояние частиц в центральной (приосевой) и периферийной зонах струи, особенно при большой дистанции напыления. Таким образом, обеспечение соответствующего энергетического состояния частиц, т.е. их скорости и теплового состояния, определяет реализацию того или иного механизма формирования покрытия с образованием заданной его структуры и набором присущих ей физико-механических свойств.

При осуществлении ВГПН плавление частиц в стволе горелки должно происходить не ранее, чем на участке, прилегающем к его выходному сечению, т.к. преждевременное появление расплавленных частиц в потоке приводит к отложению их на стенках газодинамического тракта. С другой стороны, частицы с температурой, не обеспечивающей необходимой для образования покрытия пластичности, оказывают разрушающее абразивное воздействие на формирующееся покрытие. Таким образом, эффективность процесса напыления и качество покрытия в значительной степени определяется долей частиц напыляемого материала, имеющих оптимальное тепловое состояние и необходимую скорость.

Факторами, определяющими тепловое состояние частиц на выходе из горелки, имеющей определенные геометрические и режимные параметры, являются теплофизические свойства материала и их размер. При этом гранулометрический состав порошка оказывается основным регулируемым параметром, обеспечивающим возможность образования покрытия и его качество.

Для оптимизация дисперсности порошков интерметаллидов системы Ni-Al был проведен расчет энергетических параметров частиц в выходных сечениях разгонных каналов горелок ГВО-2М и «Град-ВМ». Расчет проводили по методике [9] с использованием программного комплекса «Two-Phase» разработки ИТМ НАНУ и НКАУ.

Горелка ГВО-2М имеет традиционную газодинамическую схему с осевой подачей порошка и комбинированным разгонным каналом общей длиной до- и сверхзвукового участков 150 мм и диаметром критического сечения 10 мм. Горелка работает на топливе керосин-воздух при давлении в камере сгорания 1 МПа.

Двухкамерная горелка «Град-ВМ» реализует разработанную в ИПМ НАНУ схему генератора

двухфазного потока с расходным управлением его параметрами [10], имеет общую длину газового тракта 420 мм при диаметре критического сечения 8 мм. Горелка работает на топливе водород-воздух при давлении в камере сгорания 1 МПа.

На рис. 1 представлены результаты расчета значений скорости V_p (а), температуры T_p (б) и критерия энергетического состояния η_e (в) частиц интерметаллидов Ni_3Al и NiAl в зависимости от их дисперсности в диапазоне 5 – 80 мкм. Для интерметаллида Ni_3Al расчет в тракте ГУ «Град-ВМ» был проведен при двух значениях коэффициента избытка окислителя – $\alpha = 1{,}0$ и $\alpha = 1{,}5$.

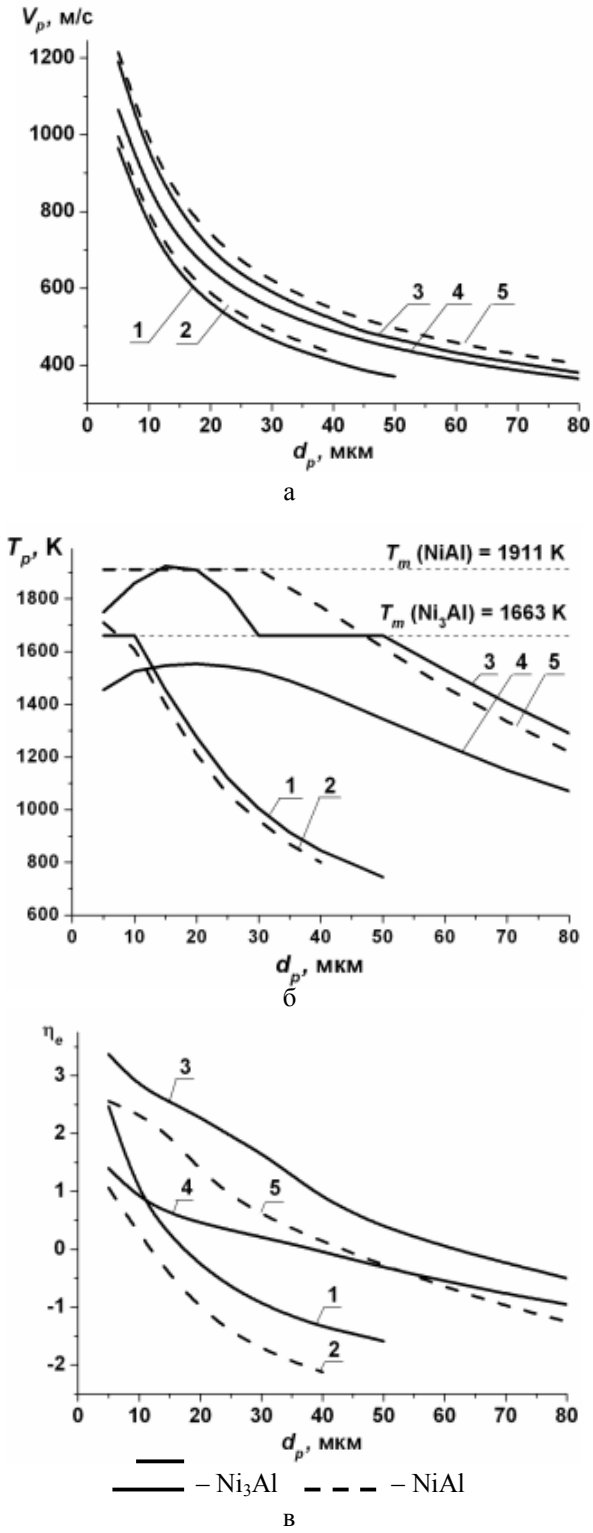
Критерий энергетического состояния частиц η_e характеризует энтальпию материала частиц при условии перехода всей ее кинетической энергии в тепловую при соударении с поверхностью, нормированную относительно теплофизических констант материала – энтальпии при температуры плавления $\Delta H_p(T_m)$ и теплоты плавления Q_m – таким образом, что его значение $\eta_e = 0$ соответствует величине $\Delta H_p(T_m)$, а $\eta_e = 1 - \Delta H_p(T_m) + Q_m$. Тогда в приближении указанного условия в диапазоне значений $0 \le \eta_e \le 1$ критерий численно равен доле расплава в массе частицы после соударения.

Исходя из имеющегося опыта, полагаем, что ВВТН-покрытия образуют частицы, для которых $\eta_e \ge -0{,}2$, а частицы, достигающие температуры плавления, склонны к оседанию на стенках тракта.

Анализ результатов расчетов показывает, что при ВВТН горелкой традиционной схемы (ГВО-2М) нанесение покрытий из интерметаллидов системы Ni-Al возможно лишь в очень узких диапазонах дисперсности порошков: 10 – 20 мкм для Ni_3Al (кривая 1) и 5 – 15 мкм для NiAl (2). Получение порошков столь прецизионного гранулометрического состава представляет определенную сложность, что делает их применение при ВВТН экономически нецелесообразным. Очевидно, что ВВТН порошков на основе Ni-Al интерметаллидов с дисперсностью более 20 мкм горелками традиционной схемы возможно лишь на установках большей мощности.

В то же время напыление горелкой «Град-ВМ» при $\alpha = 1{,}0$ обеспечивает необходимые значения параметров частиц Ni_3Al (3) и NiAl (5) в диапазоне размеров 45 – 65 мкм и 20 – 45 мкм соответственно.

Снижение температуры газовой фазы в тракте устройства «Град-ВМ» при режиме с избытком окислителя $\alpha = 1{,}5$ (кривая 4) позволяет уменьшить дисперсность порошка Ni_3Al и одновременно расширить диапазон оптимального гранулометрического состава до 10 - 45 мкм. Напыление более мелкими частицами, обладающими существенно большими скоростями (500 – 1000 м/с в сравнении с 450 – 600 м/с, достигаемыми в предыдущем случае), предполагает получение более плотной и однородной структуры покрытий.



1, 2 – ГВО-2М ($\alpha = 1{,}0$); 3, 5 – «Град-ВМ» ($\alpha = 1{,}0$); 4 –«Град-ВМ» ($\alpha = 1{,}5$).

Рис. 1. Расчетные зависимости параметров частиц Ni-Al интерметаллидов в выходном сечении горелок ГВО-2М и «Град-ВМ» от их дисперсности d_p.

1. Экспериментальная часть

Напыляли промышленные порошки ПН85Ю15 (состав: Ni – 14,2 % Al – 0,18 % O), термореагирующий ПТЮ5Н (Ni – 5,3% Al – 0,9% O) и порошок НАС (Ni – 18,1 % Al – 5,2 % Si – 0,35% O) разработки ИПМ НАНУ, все с дисперсностью менее 40 мкм.

Подложки для напыления представляли собой плоские пластины 12 × 70 мм из сталей 12Х18Н10Т (толщиной 3 мм) и Ст3 (5 мм), меди (4 мм), алюминия (10 мм) и образцы для измерения адгезионной прочности штифтовым методом.

При напылении горелкой ГВО-2М покрытия из порошков ПН85Ю15 и НАС не образовывались, из ПТЮ5Н – имели низкое качество.

При напылении горелкой «Град-ВМ» на расчетном режиме при $\alpha \approx 1{,}25$ были получены покрытия из всех трех порошков на подложках всех видов. Скорость перемещения подложек составляла 45 мм/с. Толщина покрытия, наносимого за один проход, составляла 80…130 мкм, общая – до 1 мм.

При исследовании покрытий использовали общепринятые методы микроструктурного и рентгенофазного анализов, измерения микротвердости и адгезионной прочности [11].

2. Анализ полученных результатов

В таблице 1 приведены свойства полученных покрытий из интерметаллидов системы Ni-Al.

Таблица 1

Свойства интерметаллидных ВВТН-покрытий

Марка порошка	Пористость покрытия, %	Прочность сцепления, МПа	Микро-твердость, ГПа
ПН85Ю15	0,6	48…57	7 ± 0,4
ПТЮ5Н	< 1	40…52	3,25 ± 0,4
НАС	0,8	51…54	7,2…11,5

Внешне полученные покрытия имели однородную, практически бездефектную поверхность с шероховатостью в пределах *Rz* 40…*Rz*80.

Покрытия имеют однородную структуру и плотно прилегают к подложке. Дефекты структуры в виде крупных пор, расслоений и трещин – малочисленны, а на многих образцах – отсутствуют. На поверхностях шлифов до травления микроструктура покрытий проявляется в виде слабо различимых контуров блоков, их образующих. Пористость, определенная методом количественного анализа изображений, на многих полях не превышает 0,5 %, что сопоставимо с точностью измерений.

На травленых шлифах выявляется характерная для ВВТН-покрытий блоковая микроструктура, изображение которой при различном увеличении показано на рис. 2 на примере покрытия из порошка ПН85Ю15 на подложке из стали 12Х18Н10Т.

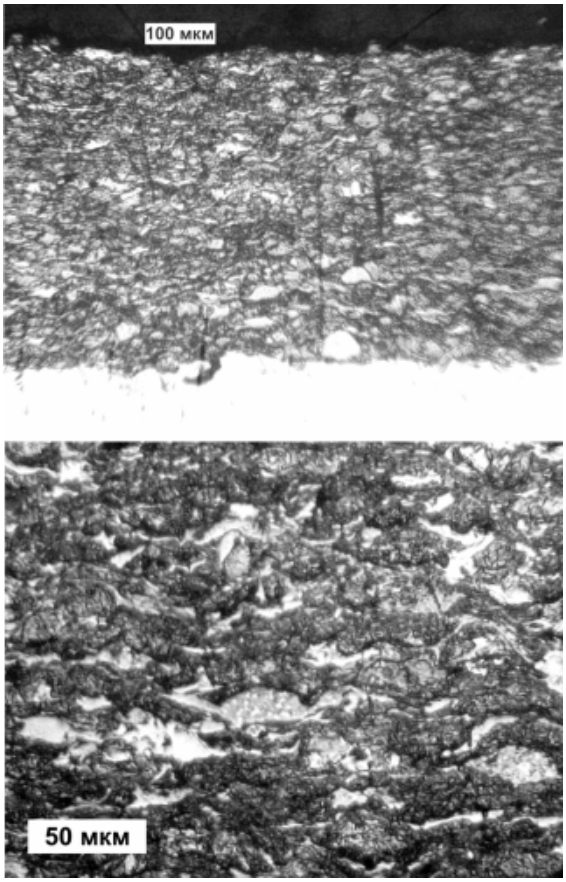


Рис. 2. Микроструктура покрытия ПН85Ю15 при различном увеличении (травленый шлиф)

Покрытие имеет явно выраженную гетерофазную беспористую микроструктуру, образованную блоками размером 10 – 50 мкм с многочисленными включениями в виде ламелей между ними. Блоки очевидно идентифицируются как сильно деформированные в направлении удара частицы напыляемого порошка. Характер микроструктуры покрытия указывает, что оно формировалось по смешанному механизму из крупных твердых частиц, образующих блоки, и жидких мелких, образующих ламели.

Рентгенофазовый анализ показывает постоянство фазового состава покрытий по его глубине. Основными фазами в покрытии из порошка ПН85Ю15 являются Ni_3Al и Ni_5Al_3, в значительном количестве присутствуют Ni и NiAl, также имеется небольшое количество $NiAl_3$. В покрытии из порошка НАС основные фазы – Ni и NiAl, имеются слабые следы Ni_3Al. В покрытии из термореагирующего порошка ПТЮ5Н, представляющем собой механи-

ческий сплав никеля с алюминием, основной фазой является Ni, а интерметаллидная фаза присутствует в виде слабых следов Ni_3Al. Очевидно, что ВВТН, при котором основная масса частиц не достигает температуры плавления, не обеспечивает необходимых условий для синтеза интерметаллидных фаз непосредственно в процессе напыления. Увеличение содержания интерметаллидов в покрытии в этом случае может быть достигнуто последующим диффузионным отжигом.

Микротвердость покрытий остается постоянной по их глубине, при этом микротвердость полученных ВВТН-покрытий из порошков ПН85Ю15 и НАС заметно выше, чем у покрытий из этих порошков, полученных другими газотермическими методами.

Выводы

1. Методом ВВТН горелкой с расходным управлением параметрами двухфазного потока нанесены высококачественные покрытия из промышленных порошков интерметаллидов системы Ni-Al.

2. Полученные покрытия имеют пористость менее 1 %, адгезионную прочность более 50 МПа, что соответствует качеству лучших образцов покрытий, нанесенных другими газотермическими методами, в том числе, ВКТН.

3. ВВТН-покрытия из Ni-Al интерметаллидов имеют характерную блочно-ламельную микроструктуру, указывающую, что их формирование происходит в основном из крупных твердых частиц и, отчасти, из мелких жидких.

4. При ВВТН термореагирующего никель-алюминиевого порошка содержание интерметаллидных фаз в покрытии незначительно, для увеличения содержания интерметаллидов в покрытии требуется его дальнейший диффузионный отжиг.

5. Оптимальный для ВВТН покрытий из материалов на основе интерметаллидов NiAl и Ni_3Al гранулометрический состав порошка составляет 20…45 мкм.

6. Подтверждена повышенная эффективность горелок с расходным управлением параметрами двухфазного потока по сравнению с горелками традиционной схемы.

7. Программный комплекс «TwoPhase» обеспечивает точность оптимизации гранулометрического состава порошкового материала для ВГПН горелками с заданными геометрическими и режимными параметрами, необходимую для инженерно-технологической отработки процесса.

Литература

1. *Ghosn Louis J., Raj Sai V. Residual Stresses in Thermal Barrier Coatings for a Cu-8Cr-4Nb Substrate System // NASA/TM—2002-211561.*

2. *Сайт chermet.net [Электронный ресурс]. – Режим доступа к сайту: www.chermet.net/ipm.htm.*

3. *Threadgill P. The remarkable properties of intermetallic alloys / P. Threadgill// Materials World. – Vol. 3. – 1995. – С. 187–88.*

4. *Wang Y. Microstructures, properties and high-temperature carburization resistances of HVOF thermal sprayed NiAl intermetallic-based alloy coatings / Y. Wang., W. Chen // Surface and coatings technology. – 2004. – Vol. 183. – №°1. – С. 18-28.*

5. *Кисель В.М., Евдокименко Ю.И., Кадыров В.Х., Фролов Г.А. Высокоскоростное воздушно-топливное напыление – современный метод нанесения жаро- и износостойких металлических и композиционных покрытий / В.М. Кисель, Ю.И. Евдокименко, В.Х. Кадыров, Г.А. Фролов // Авиационно-космическая техника и технология. – 2007. – № 8 (44). – С. 31-35.*

6. *Патент США № 6245390. High-velocity thermal spray apparatus and method of forming materials. Baranovski V., Verstak A. Publication Date: 06.12.2001.*

7. *Патент 57147 UA. Спосіб газотермічного напилення порошкових матеріалів // Євдокименко Ю.І., Кисіль В.М., Кадиров В.Х., Тимошенко В.І., Галинський В.П., Білоцерковець І.С. Промислова власність. – 2003. – № 6.*

8. *Verstak A. AC-HVAF sprayed Tungsten Carbide: Properties and Applications [Электронный ресурс]/ A. Verstak, V. Baranovski // IEEE ITSC (2006, September 17-20). – Toronto, Canada. – Режим доступа к ресурсу: www.uniquecoat.com/PDF/Articles/ITSC_2006.pdf.*

9. *Тимошенко В.И. Исследование процессов в горелочных устройствах для высокоскоростного газопламенного напыления порошковых материалов с использованием расходного способа воздействия на поток / В.И. Тимошенко, И.С. Белоцерковец и др. // Инженерно-физический журнал. –2002.– № 2.– С. 36-41.*

10. *Евдокименко Ю.И. Исследование газодинамических трактов генераторов двухфазных потоков с расходным управлением их параметрами / Ю.И. Евдокименко, В.М. Кисель, В.И. Тимошенко // Авиационно-космическая техника и технология. – 2003. – № 6 (41). – С. 69-73.*

11. *Евдокименко Ю.И. Высокоскоростное газопламенное напыление двухкамерными горелочными устройствами / Ю.И. Евдокименко, В.М. Кисель и др. // Порошковая металлургия. – 2003. – № 11-12. – С. 45-54.*

Поступила в редакцию 8.04.2009

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Б.А. Урюков, Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ, Киев, Украина.

НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ З ІНТЕРМЕТАЛИДНИХ Ni-Al СПОЛУК МЕТОДОМ ВИСОКОШВИДКІСНОГО ПОВІТРЯНО-ПАЛИВНОГО НАПИЛЕННЯ

В.М. Кисіль, Ю.І. Євдокименко, Г.О. Фролов, С.В. Бучаков

Представлені властивості інтерметалідів NiAl та Ni_3Al, які вказують на перспективність використання цих матеріалів для роботи в агресивних умовах. Розглянуті методи нанесення покриттів з інтерметалідів і композицій на їх основі. Відмічено, що в литературі немає згадувань про нанесення інтерметалідних покриттів методом високошвидкісного повітряно-паливного напилення (ВППН). Розглянуто умови формування ВППН-покриттів. Наведені результати розрахунків енергетичного стану частинок інтерметалідних порошків для пальника ВППН двокамерної схеми та визначений оптимальний гранулометричний склад порошків. Проведено нанесення покриттів з промислових порошків Ni-Al інтерметалідів на підкладки з конструкційних та легованих сталей, міді та алюмінію. Досліджені властивості отриманих покриттів, приведені структури покриттів. Показана перспективність методу високошвидкісного повітряно-паливного напилення для нанесення покриттів з інтерметалідів і композицій з них.

Ключові слова: інтерметаліди, високошвидкісне повітряно-паливного напилення, властивості інтерметалідних покриттів.

INTERMETALLIC Ni-Al COMPOUNDS COATING BY METHOD OF HIGH VELOCITY AIR-FUEL SPRAYING

V.M. Kysil, Yu.I. Yevdokimenko, G.A. Frolov, S.V. Buchakov

Represented properties of the intermetallic NiAl and Ni_3Al compounds are shown to be promising for these materials employing under aggressive conditions. The methods of the intermetallics coating are examined. Notably, no data about intermetallics coating employing high velocity air-fuel spraying (HVAF) have been reported in the literature to date. Conditions of HVAF-coating formation are evaluated. Calculation results of the energy state of intermetallics powder particles for HVAF burner of two-chamber scheme are given, and the optimum granulometric composition (gradation) of powders has been determined. Coating of structural and alloy steel, copper and of aluminum surfaces have been applied employing commercially available Ni-Al intermetallics powders. The properties of the obtained coatings have been investigated; the structures of coatings are reported. Perspectives of HVAF coating with intermetallics and based on them compositions have been outlined.

Key words: intermetallic, high velocity air-fuel spraying, intermetallic coatings qualities.

Кисель Вячеслав Михайлович – научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: vyacheslav.kysil@gmail.com.

Евдокименко Юрий Игоревич – научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: yevd@meta.ua.

Фролов Геннадий Александрович – д-р техн. наук, заведующий отделом Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: g_frolov@nbi.com.ua.

Бучаков Сергей Васильевич – младший научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: buch@meta.ua.