

УДК 621.438-226.739.6

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ НИКЕЛЕВОГО СУПЕРСПЛАВА INCONEL-713LC

А.М. АМУИ, Г.Р. МИРХОСЕЙНИ, А. ДЖАФАРИ, В.М. САМОЙЛЕНКО

В статье рассмотрено влияние параметров процесса нанесения защитного покрытия на структуру никелевого сплава. Представлены экспериментальные данные проведенных исследований изменения микроструктуры сплава от режима нанесения покрытия. Предложены рекомендации по восстановлению структуры никелевого сплава после нанесения покрытия.

Ключевые слова: покрытие, микроструктура, отжиг, растворная термообработка, прочность.

Для повышения стойкости суперсплавов (СС) к высокотемпературному окислению на них наносят защитные покрытия, в том числе алюминидные. Целью данного исследования является изучение влияния режимов термообработки на микроструктуру низкоуглеродистого инконеля 713 в процессе нанесения алюминидно-кремниевого покрытия PWA 73 методом цементации в ящиках. Известно, что в температурном интервале 1000...1100 °С низкоуглеродистый СС инконель 713 испытывает фазовое превращение, связанное с превращением упрочняющей фазы γ' . В работе проводилось исследование влияния температурных режимов гомогенизационного отжига при температурах растворения 1180, 1190, 1210 °С после нанесения покрытия при температуре 1050 °С в течение 4 ч на микроструктуру суперсплава низкоуглеродистого инконеля 713 в состоянии литья.

СС представляют собой материалы, которые при температурах выше предела выносливости мартенситных сталей (~ 650 °С) обладают одновременно и высокой прочностью и коррозионной стойкостью. Прочность СС обычно обеспечивается жесткостью твердого раствора и наличием карбидов в СС на основе кобальта, тогда как в остальных обработанных СС, или литейных никелевых, или железных, помимо этих двух факторов, прочность достигается образованием интерметаллических фаз [1]. Для повышения стойкости к окислению и коррозии СС при повышенных температурах защищают жаростойкими покрытиями. Защитные свойства алюминидных покрытий можно улучшить легированием химического состава или изменением процесса нанесения покрытий. Изменение химического состава реализуется введением элементов, таких как хром, платина, кремний и др. Введение кремния в алюминидное покрытие приводит к значительному улучшению стойкости к окислению. Кремний в покрытие можно внести как отдельно перед, так и одновременно с алюминием. Одновременное нанесение алюминия и кремния ввиду перепада давления между парами их галогенидов затруднено. Существуют различные методы нанесения алюминидного покрытия с кремнием. Покрытие PWA 73, которое было создано предприятием «Портанд», содержит алюминий и кремний. Это покрытие получается методом цементации в ящиках с использованием порошковой смеси алюминия и кремния при температурах 700...800 или 1000...1100 °С. Целью данного исследования является изучение влияния вышеуказанных нагревов на микроструктуру малоуглеродистого инконеля 713. Изучение влияния режима нанесения покрытия на прочность вышеуказанного СС при высоких температурах является актуальным и связано с несколькими механизмами упрочнения, где механизм формирования когерентных выделений интерметаллических соединений Ni_3Al или $Ni_3(AlTi)$ является основным.

Из исследования авторами [4] обнаружено, что во время нанесения защитных покрытий на СС, таких как IN-713, MAR-M 247, Rene-80, ввиду диффузии алюминия в сплав и диффузии никеля в покрытие, под покрытием формируется плотная и кубической формы γ' фаза. При двухэтапной операции нанесения покрытий, первый этап сопровождается образованием фазы

Ni_2Al_3 при температурах 700...800 °С. Образование этой фазы в указанной зоне с кристаллографическим направлением является некогерентным с γ' .

Фаза Ni_2Al_3 является хрупкой и при термообработке при температурах 1000...1100 °С на втором этапе нанесения покрытия при диффузии алюминия внутрь и никеля наружу эта фаза превращается в насыщенную алюминием фазу NiAl.

Вторым видом защитного покрытия является одностадийное его нанесение, которое сопровождается формированием β -фазы NiAl. В результате нанесения внутри покрытия образуется карбид типа $M_{23}C_6$, который имеет эквивалентное кристаллическое направление с фазой NiAl, что ведет к его когерентности с конструкцией покрытия и предотвращает формирование зон концентрации напряжений в покрытии. Механизм его формирования состоит в том, что при нанесении одноэтапного покрытия при температурах 1000...1100 °С или во время термообработки после нанесения покрытия, в результате диффузии никеля внутрь и алюминия наружу, в наружном слое покрытия образуется слой NiAl. В этом слое могут в незначительной степени растворяться элементы сплава, такие как хром, молибден и вольфрам, что может вести к образованию карбидов и даже TSP фаз [2–6]. Смещение числа электронной вакансии служит причиной образования TSP фазы в покрытии. Диффузия наружу никеля и элементов, склонных к образованию карбидов, находящихся в основной фазе γ в виде твердого раствора, приводит к образованию карбидов. Причиной такого явления служит нестабильность фазы γ' .

В исследованиях авторов [4, 5] отмечается частичное уменьшение объемной доли фазы γ' , обусловленное частичной ее растворимостью [2–5].

По обнаружении такого явления в исследованиях [4, 5] предложено проводить вторичную термообработку после нанесения покрытия, поскольку с проведением этой операции при температуре 845 °С в течение 24 ч микроструктура подслоя IN-738 LC улучшилась. Но данный процесс сопровождается образованием игольчатых сигма-фаз под покрытием, что в свою очередь приводит к уменьшению стойкости к высокотемпературной коррозии. Поэтому в таких случаях покрытую деталь нельзя подвергать термообработке [2].

Из-за образования игольчатых сигма-фаз под покрытием после термообработки, прочность на растяжение, в сравнении с деталью без покрытия, уменьшается. Это подтверждается исследователями [6, 7] в случае с SS Rene 80. На этот SS при температуре 1045 °С в течение 4 ч наносили защитное покрытие.

В исследованиях [3, 6, 7], хотя и указывается на уменьшение объемной доли и локальное агломерирование фазы γ' , а также уменьшение прочности подслоя на растяжение, все-таки никакого решения для предотвращения этого явления не предлагается. Данное исследование изучает это явление и анализируя старается предложить решение для его предотвращения.

ПРЕДМЕТ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

На образцы заготовок сплава IN-713 LC (табл. 1) в гомогенизированном и литейном состоянии наносили защитное покрытие. Затем рентгеновской дифракцией (XRD) и сканирующим электронным микроскопом (SEM) исследовали структуру. Образцы исследования выполнены кубическими заготовками размером 3 x 9 x 9 мм.

После нанесения алюминидно-кремневого покрытия Al_2O_3Si на сплав In-713 LC, этот сплав был подвержен термообработке в течение 4 ч при температуре 1050 °С [8].

Температуры и среды охлаждения, используемые при отжиге, представлены в табл. 2. Нужно отметить, что операция гомогенизирования произведена перед нанесением покрытия. Это делается для исследования влияния цикла нанесения покрытия на гомогенизированный образец как цикла старения. Нагрев проводили в печи с контролируемой атмосферой. Для растворения вторичной фазы в подслое произведена операция отжига.

Таблица 1

Химический состав сплава

Элемент	Ni	Cr	Al	Mo	Nb	Ti	Co	Fe	Zr	W
Весовой %	Base	12,02	5,99	3,90	1,80	0,63	0,27	0,18	0,10	0,08
Элемент	C	Ta	Si	Sb	Cu	Mg	B	As	Zn	P
Весовой %	0,07	0,06	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,06	0,01

Таблица 2

Термическая обработка и цикл нанесения покрытия

№ образца	Вид производства и произведенной операции
1	После литья
2	После литья, нанесение покрытия при температуре 1050 °С в течение 4 ч
3	После литья, отжиг при температуре 1180 °С, нанесение покрытия при температуре 1050 °С в течение 4 ч
4	После литья, отжиг при температуре 1190 °С, нанесение покрытия при температуре 1050 °С в течение 4 ч
5	После литья, отжиг при температуре 1210 °С, нанесение покрытия при температуре 1050 °С в течение 4 ч

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Тенденция алюминия и титана к выпадению в междендритной зоне вызывает укрупнение упрочняющей фазы γ' . При нанесении покрытия эта фаза растет и локально агломерируется. В микроструктуре двухфазных сплавов с укрупнением фазы поверхность общей межфазной границы уменьшается, что влечет уменьшение замыкающего эффекта межзеренной границы и вследствие уменьшения механизма предотвращения диффузии. Это приведет к уменьшению прочности междендритовой зоны. Микроструктура низкоуглеродистого инконеля 713 после проведения термического цикла показана на рисунке 1а. Здесь локальное агломерирование фазы γ' явно видно. Микроструктура гомогенизированного образца, на который нанесено покрытие, показана на рисунках 1б и 1в. Подобное происходит при соединениях промежуточной фазы (TLR). Поскольку промежуточная фаза и основной металл образовали эвтектику и при высоких температурах это явление приводит к охрупчиванию. В исследованиях авторов [9] на явление охрупчивания не указано. На рисунках 1б и 1в показан путь движения первичного плавления по межзеренной границе. Очевидно, что первичное плавление по межзеренной границе является одной из основных причин уменьшения прочности СС низкоуглеродистого инконеля 713.

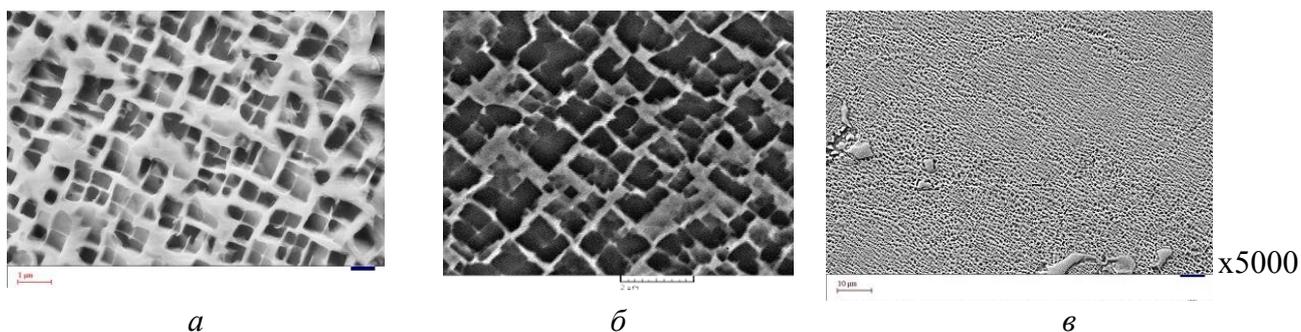


Рис. 1. Микроструктура сплава:
 а – в междендритной зоне; б – в дендритной зоне; в – после нанесения покрытия

Микроструктура отожженного образца при температуре 1190 °С в течение 4 ч представлена на рис. 2. Видна упорядоченная и вполне квадратичная микроструктура фазы γ' в центре и по границе зерна. Причиной увеличения прочности является именно эта вполне гомогенизированная микроструктура с размерами 486 ± 32 нм в подслое. Но поскольку температура покрытия намного выше температуры стандартного старения, в высокотемпературном старении получилась только квадратная форма γ' . Но ее объемная доля даже в сравнении с литейным образцом с нанесенным покрытием меньше. Уменьшение объемной доли ведет к уменьшению замыкающего эффекта межзеренной границы, и именно это служит причиной быстрого роста трещины по межзеренной границе. Второе отличие микроструктуры от литейного образца – это разница размеров γ' на границе и центре зерна. Чем больше разница размеров, тем больше разницы прочности в межзеренной границе и округности.

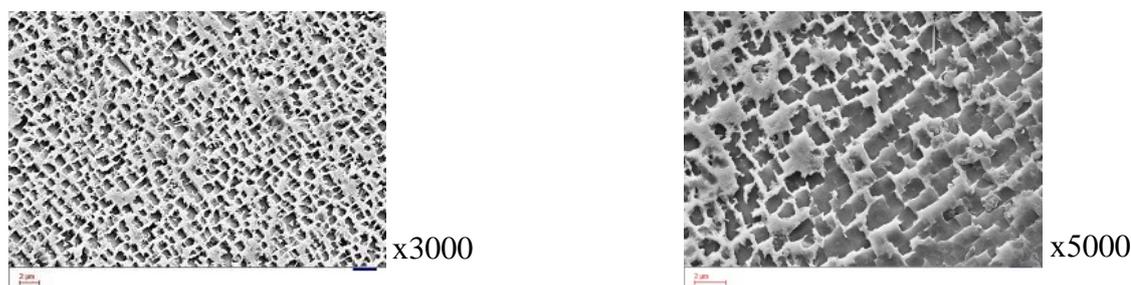


Рис. 2. Микроструктура образца после нанесения покрытия

На рис. 3 видна фаза γ' размером 340 ± 84 нм, которая имеет упорядоченную и вполне квадратическую форму. Такая форма фазы образовалась вследствие воздействия температуры в пределе 1094...1190 °С (при охлаждении в печи).

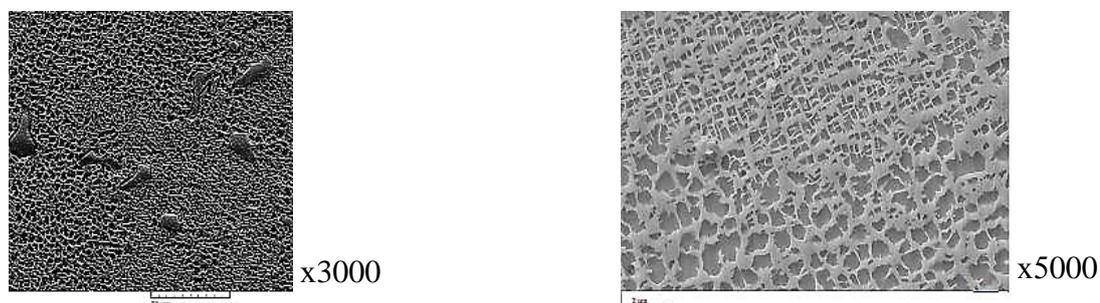


Рис. 3. Микроструктура образца после нанесения покрытия и отжига при температуре 1180 °С

Надо отметить, что авторы [10] тоже в подобной ситуации достигли агломерированной микроструктуры вторичной фазы в подслое. Эта микроструктура похожа на литейную микроструктуру, на которую наносили только алюминидное покрытие и не наносили покрытие алюминидного кремния Al_2O_3Si . Надо контролировать скорость охлаждения так, чтобы не было агломерации в течение охлаждения.

Далее были исследованы образцы после отжига.

Как видно из рисунка 4а, после охлаждения образца, частично растворенного в воздухе, наряду с крупной микроструктурой первичной фазы γ' в размере 502 ± 75 нм, в микроструктуре появляется вторичная фаза γ' . Ее размер составляет 105 ± 44 нм. Это вторичная γ' после нанесения покрытия, постоянно и квадратично растет и наряду с первичной γ' , в междендритовых зонах создает упорядоченную двумерную микроструктуру (рисунок 4б). Разумеется, что при таком росте видно явление Гиббса – Томсона. После нанесения покрытия размер γ' становится более крупным, а их число меньше. Увеличение температуры покрытия ведет к быстрому росту вторичной фазы γ' на подслое.

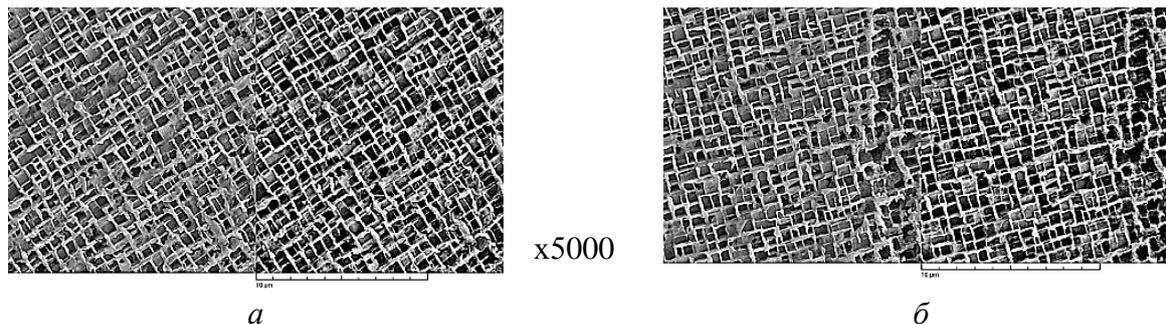


Рис. 4. Микроструктура образца после нанесения покрытия и отжига при температуре 1190 °С:
 а – в центре зерна; б – на границе

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Нанесение покрытия на литейный подслои методом однократного нанесения покрытия ведет к локальному агломерированию упрочняющей фазы γ' в крупных и междендритовых зонах.

2. Нанесение покрытия на литейный подслои методом однократного нанесения ведет к уменьшению объемной доли фазы γ' , что приводит к относительному уменьшению пластичности сплава.

3. Проведение термообработки при температурах выше 1200 °С ведет к эвтектическому плавлению в сплаве, что приводит к уменьшению его прочности.

4. Проведение термического отжига при температуре 1190 °С, а затем нанесение покрытия ведет к гомогенному упорядочению и квадратуре фазы γ' во всех микроструктурах сплава. Но ввиду разности размеров γ' на границе и внутри зерна ведет к уменьшению процента изменения длины по сравнению с литейным образцом, на который нанесено покрытие.

5. Проведение термического отжига при температуре 1180 °С и нанесение покрытия ведет к созданию мелкой и крупной двумерной микроструктуры фазы γ' , что влечет восстановление высокотемпературной прочности сплава по сравнению с литейным образцом. Но ввиду меньшей объемной доли упрочняющей фазы γ' , по сравнению с литейным образцом, его прочность ниже прочности литейного образца без покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sims C.T., Stoloff N.S. Super alloys II. John Willy & Sons, 1987. Pp. 101–151.
2. Behrouzghaemi S., Mitchell R.J. Morphological changes of γ' precipitates in super alloy IN738LC at various cooling rates. Materials Science and Engineering A 498. 2008. Pp. 266–271.
3. Kim G.Y., Lee W.Y., Haynes J.A., Watkins T.R. Morphological Evolution during the Early Stages of Aluminide Coating Growth on a Single-Crystal Nickel Super alloy Surface. Metallurgical and materials transactions A. Vol. 32. 2001. Pp. 615–624.
4. Liao F.S., Gan D., Shen P. Microstructure of first stage aluminized coating on Nickel base super alloys. Materials Science and Engineering, A125. 1990. Pp. 215–221.
5. Itoh Y., Saitoh M., Ishivata Y. Influence of high-temperature protective coatings on the mechanical properties of nickel-based super alloys. Journal of Materials Science. Vol. 34. 1999. Pp. 3957–3966.
6. Rahmani Kh., Nategh S. Influence of aluminide diffusion coating on the tensile properties of the Ni-base super alloy René 80. Surface & Coatings Technology. Vol. 202. 2008. Pp. 1385–1391.
7. Arabi H., Rastegari S., Salehpour Z., Bakhshi A. Formation mechanism of silicon modified aluminide coating on a Ni-base super alloy. IUST International Journal of Engineering Science. Vol. 19. 2008. Pp. 39–44.
8. Mihalisin J.R., Pasquine D.L. Super alloys-Phase transformations in nickel base superalloys. TMT. 1968. Pp. 134–170.

9. **Jonsta Z., Jonsta P.** Structural phase analysis of nickel super alloy IN713 LC", *Acta Metallurgica Slovaca*. Vol. 12. 2006. Pp. 436–442.

10. **Shengyu Zh., Qinling B., Yang J., Wei min L.** Ni₃Al matrix high temperature self-lubricating composites. *Tribology International*. Vol. 44, 2011. Pp. 445–453.

THE INFLUENCE OF PROCESS PARAMETERS AND APPLICATION OF PROTECTIVE COATING ON MICRO-STRUCTURE NICKEL SUPER-ALLOY INCONEL-713LC

Amouei A.M., Mirhosseini G.R., Jafari A., Samoilenko V.M.

The article considers the influence of the parameters of protective coating application process on the structure of the Nickel alloy. Experimental data of the conducted research of the microstructure alloy changes depending on the coating application process are presented. Recommendations on the Nickel alloy structure restoration after coating are proposed.

Key words: coating, microstructure, annealing, tempering mortar, strength.

REFERENCES

1. **Sims C.T., Stoloff N.S.** Super alloys II. John willy & Sons, 1987. Pp. 101–151.

2. **Behrouzghaemi S., Mitchell R.J.** Morphological changes of γ' precipitates in super alloy IN738LC at various cooling rates. *Materials Science and Engineering A* 498. 2008. Pp. 266–271.

3. **Kim G.Y., Lee W.Y., Haynes J.A., Watkins T.R.** Morphological Evolution during the Early Stages of Aluminide Coating Growth on a Single-Crystal Nickel Super alloy Surface. *Metallurgical and materials transactions A*. Vol. 32. 2001. Pp. 615–624.

4. **Liao F.S., Gan D., Shen P.** Microstructure of first stage aluminized coating on Nickel base super alloys. *Materials Science and Engineering, A125*. 1990. Pp. 215–221.

5. **Itoh Y., Saitoh M., Ishivata Y.** Influence of high-temperature protective coatings on the mechanical properties of nickel-based super alloys. *Journal of Materials Science*. Vol. 34. 1999. Pp. 3957–3966.

6. **Rahmani Kh., Nategh S.** Influence of aluminide diffusion coating on the tensile properties of the Ni-base super alloy René 80. *Surface & Coatings Technology*. Vol. 202. 2008. Pp. 1385–1391.

7. **Arabi H., Rastegari S., Salehpour Z., Bakhshi A.** Formation mechanism of silicon modified aluminide coating on a Ni-base super alloy. *IUST International Journal of Engineering Science*. Vol. 19. 2008. Pp. 39–44.

8. **Mihalisin J.R., Pasquine D.L.** Super alloys-Phase transformations in nickel base superalloys. *TMT*. 1968. Pp. 134–170.

9. **Jonsta Z., Jonsta P.** Structural phase analysis of nickel super alloy IN713 LC", *Acta Metallurgica Slovaca*. Vol. 12. 2006. Pp. 436–442.

10. **Shengyu Zh., Qinling B., Yang J., Wei min L.** Ni₃Al matrix high temperature self-lubricating composites. *Tribology International*. Vol. 44, 2011. Pp. 445–453.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Самойленко Василий Михайлович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой АТО и РЛА МГТУ ГА. Samoilenko@mstuca.aero.

Амуи, АлиМохаммад (Amouei A.M.), окончил МАТИ в 2000 г., область научных интересов – технология газотурбинных двигателей.

Мирхосейни, ГоламРеза (Mirhosseini G.R.), окончил МАТИ в 2000 г., область научных интересов – технология газотурбинных двигателей.

Джафари, Абед (Jafari A.), окончил ИИМ Иран в 2011 г., область научных интересов – технология газотурбинных двигателей.