

УДК 620.17:669.24

Структура и свойства жаростойкого покрытия, полученного методом ионно-плазменного осаждения

© 2010 Н.И.Афанасьев, Л.С.Бушнев, А.Н.Аврамчик

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, Томск
E-mail: maks@fisman.tomsk.ru; af42@yandex.ru; aleck@dsm.tsc.ru
Поступила в редакцию 16 марта 2009 г., окончательный вариант — 5 июля 2009 г.

Исследованы кинетика коалесценции фаз и механические свойства жаростойкого сплава Ni-(19-23) Cr-(9-11) Al-(0,15-0,4) Y, полученного методом ионно-плазменного осаждения.

Ключевые слова: жаростойкий сплав, покрытие, ионно-плазменное осаждение, коалесценция фаз, миграция границ зерен, механические свойства.

Kinetics of the phase coalescence and mechanical properties of heat resistant Ni-(19-23) Cr-(9-11) Al-(0,15-0,4) Y alloy produced by a ion-plasma deposition method have been investigated.

Key words: heat resistant alloy, coating, ion-plasma deposition, phase coalescence, grain boundary migration, mechanical properties.

Введение

Для защиты жаропрочных сплавов на основе никеля широкое применение получили плазменные покрытия на основе системы Ni(Co)-Cr-Al-Y [1]. Структурные превращения в этих сплавах, происходящие в процессе высокотемпературного отжига и ползучести системы покрытие–подложка изучены в [2,3]. Влияние подложки на структурные превращения в покрытии проявляется за счет изменения его химического состава вследствие взаимной диффузии компонентов. Так, например, диффузионные потоки легирующих элементов по границам зерен сами по себе оказывают влияние на механические свойства, рекристаллизацию и коалесценцию фаз [4].

Однако структура и механические свойства материала покрытия в свободном состоянии практически не исследованы. Кроме того, существенный интерес представляет изучение механических свойств покрытия и их влияния на свойства материала жаропрочной подложки.

Методика эксперимента

Покрyтия из жаростойкого сплава Ni-(19-23) Cr-(9-11) Al-(0,15-0,4) Y наносили на подложку из полированного никеля или жаропрочного сплава ЖС6У на основе никеля методом ионного осаждения из металлической плазмы, образующейся в процессе вакуумно-дугового испарения материала катода [5]. Энергия ионов варьировалась в зависимости от напряжения на подложке. После осаждения пленку покрытия толщиной 100-150 мкм отделяли от никелевой подложки и отжигали при 1273 К. Такому же отжигу подвергались образцы для механических испытаний из жаропрочного сплава ЖС6У с покрытием и без него.

Структуру пленок исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа ЭМВ-100Л при ускоряющем напряжении 100 кВ. Образцы готовили электрополировкой (273-293 К, 15-16 В) в стоячем электролите 20% раствора HClO₄ в этиловом спирте.

Испытания на растяжение пленок покрытия и жаростойкого сплава ЖС6У с покрытием толщиной 100 мкм и без покрытия проводили на разрывной машине ПВ-3012М при 1273 К со скоростью 10^{-2} - 10^{-5} с⁻¹ в вакууме 10^{-3} Па. Образцы из жаропрочного сплава ЖС6У имели размер 2×3×20 мм, а из пленки жаростойкого покрытия — 0,1×3×20 мм.

Результаты и обсуждение

В исходном состоянии пленки покрытия из сплава Ni-(19-23) Cr-(9-11) Al-(0,15-0,4) Y имеют ультрамелкодисперсную структуру, состоящую из взаимопроникающих зерен γ-фазы Ni₃Al (55%) и γ-твердого раствора на основе никеля (45%) размером 50-100 нм (рис. 1а). По аналогии с микродуплексной, подобную структуру можно назвать нанодуплексной. Зерна различных фаз образуют конгломераты размером 0,4-0,6 мкм. В процессе отжига при 1273 К происходит рекристаллизация этих конгломератов. После отжига в течение 10-15 ч частицы γ-фазы становятся монокристаллическими и приобретают кубическую форму (рис. 1б), которая, также, характерна и для упрочняющих сплав ЖС6У частиц карбидов и γ-фазы. Нанодуплексная структура трансформируется в обычную, состоящую из твердого раствора на основе никеля и частиц γ-фазы.

Увеличение времени отжига приводит к коалесценции частиц γ-фазы. За 100 ч отжига их размер увеличивается до 2,2 мкм (табл. 1), что свидетельствует о высокой термической стабильности структуры, обусловленной протеканием гораздо более медленного, чем контролируемая миграцией границ зерен рекристаллизация, процесса коалесценции.

Коалесценция фаз может контролироваться как объемной, так и зернограничной диффузией. В первом случае, согласно модели Лифшица-Слезова [6], размер частиц изменяется как

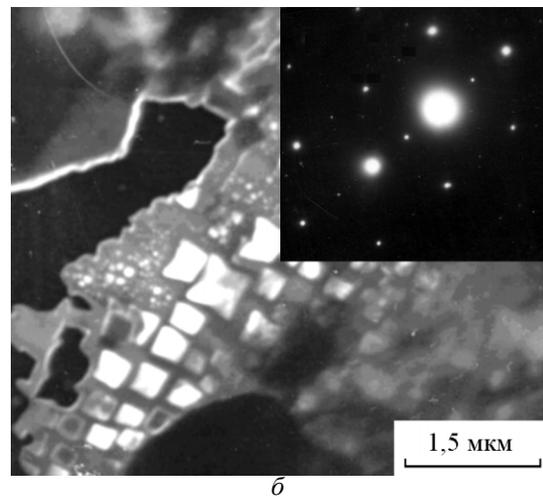
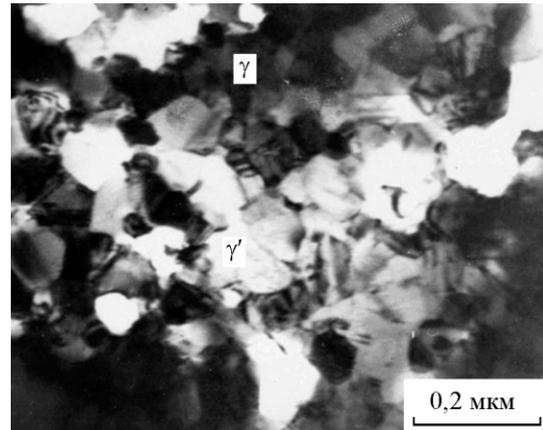


Рис.1. Структура сплава Ni-(19-23) Cr-(9-11) Al-(0,15-0,4) Y: а — в исходном состоянии; б — после отжига 15 ч при 1273 К.

$$r^3 - r_0^3 = 0,89 \frac{\sigma V_c D_V t}{RT}, \tag{1}$$

где r_0 — начальный размер частицы фазы или зерна; σ — удельная поверхностная энергия межфазных или

Таблица 1

Зависимость размера зерна и механических свойств сплава Ni-(19-23) Cr-(9-11) Al-(0,15-0,4) Y и жаропрочного сплава ЖС6У от времени отжига.

Время отжига при 1273 К, ч	Размер зерен (частиц) γ-фазы в покрытии, мкм	Относительное удлинение, %		σ _{0,2} , МПа		
		Сплав покрытия	Сплав ЖС6У	Сплав покрытия	ЖС6У с покрытием	ЖС6У без покрытия
0	0,08	20	---	36	---	---
2	0,13		---	33	---	---
4	0,25	45	6	32	280	302
10	0,60	51	5,5	30	270	291
15	0,80	54	4,6	30	270	290
25	1,10	58	4,5	28	255	275
35	1,25	58	4,5	27	255	274
50	1,50	59	4,3	25	250	269
100	2,20	59	3,9	25	245	268

межзеренных границ; V — объем моля сплава; c — равновесная концентрация твердого раствора; D_V — коэффициент объемной диффузии; t — время отжига; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Во втором случае [4]

$$r^4 - r_0^4 = 0,84 \frac{\sigma V c D_b t}{RT}, \quad (2)$$

где δ — ширина границы; D_b — коэффициент зернограницной диффузии.

Для коалесценции зерен, контролируемой миграцией большеугловых границ зерен, можно записать

$$v = \frac{dr}{dt} = \frac{M V b \sigma}{r}, \quad (3)$$

где v — скорость миграции границ; M — подвижность границ; b — коэффициент, зависящий от формы зерен. Величина $b\sigma/r$ представляет собой движущую силу рекристаллизации и имеет размерность давления. После интегрирования (3) получаем

$$r^2 - r_0^2 = 2VMb\sigma(t - t_0), \quad (4)$$

где r_0 и t_0 — постоянные интегрирования (начальные значения).

На рис.2 представлена зависимость размера зерен от времени отжига. Как видно, при малых (до 15-25 ч) временах отжига выполняется зависимость $r \sim t^{1/2}$, при больших временах $r \sim t^{1/3}$. Очевидно, что первая стадия связана с рекристаллизацией зерен γ' -фазы в конгломератах, а вторая — с коалесценцией частиц по механизму объемной диффузии.

Подстановка в (1) и (4) значений $V=6,9 \text{ см}^3/\text{моль}$, $c=0,1$, $RT=10560 \text{ Дж/моль}$, $\sigma=0,8 \text{ Дж/м}^2$ для некогерентных и $0,2 \text{ Дж/м}^2$ для когерентных границ и $b=3$ для равноосных зерен дает значения коэффициента объемной диффузии алюминия в матричном твердом

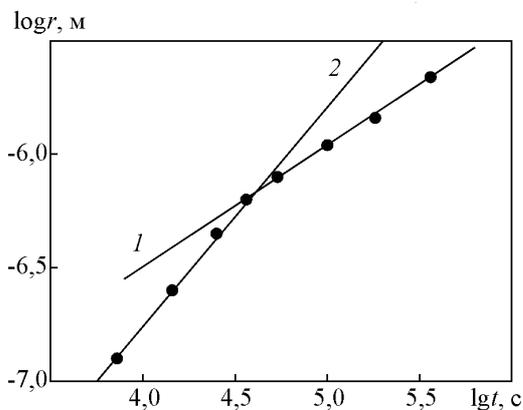


Рис.2. Зависимость размера частиц (кристаллитов) γ' -фазы от времени отжига: 1 — $r \sim t^{1/3}$; 2 — $r \sim t^{1/2}$. Точки — эксперимент.

растворе и подвижности границ зерен при 1273 К $D_V=2 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ и $M=1,9 \cdot 10^{-14} \text{ м/Дж} \cdot \text{с}$ соответственно. По литературным данным [7], параметры диффузии Al в никеле равны $D_V^0=1,1 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{с}$, энергия активации 249,11 кДж/моль. Для 1273 К это дает величину коэффициента диффузии $D_V=2,2 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$. Как видно, рассчитанное по кинетике роста частиц γ' -фазы значение коэффициента объемной диффузии Al в твердом растворе на основе никеля вполне удовлетворительно согласуется с литературными данными по диффузии Al в чистом Ni.

Контролируемая зернограницной диффузией стадия коалесценции частиц γ' -фазы в наших экспериментах не наблюдается. Как известно, рост частиц контролируется объемной диффузией, если $D_b/r < D_V/\delta$. Из эксперимента известно, что максимальный размер кристаллитов после рекристаллизации зерен в конгломератах составляет 0,8 мкм (точка пересечения прямых 1 и 2 на рис.2), ширина границы $\delta=0,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. В точке пересечения выполняется равенства $D_b < D_V r/\delta$, и можно оценить максимальное значение коэффициента зернограницной диффузии $D_b=5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

Из теории миграции границ зерен [8] следует, что

$$M = \frac{\delta v \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{RT}, \quad (5)$$

где $v=kT/h=2,7 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ — частота колебаний атомов; k — постоянная Больцмана; h — постоянная Планка, E — энергия активации миграции границ. Оценки по (5) дают значение $E=310 \text{ кДж/моль}$, что много больше энергии активации объемной диффузии. Известно, что энергия активации миграции границ зерен может не совпадать с энергией активации объемной и зернограницной диффузии. В нашем случае, по-видимому, это связано с примесным торможением границ зерен вследствие сегрегации иттрия по границам.

Ni-Cr-Al-Y сплав покрытия имеет более низкие прочностные свойства, чем жаропрочный сплав ЖС6У (табл.1). При увеличении времени отжига оба сплава разупрочняются вследствие коалесценции зерен и фазовых выделений. В то же время, сплав Ni-Cr-Al-Y обладает высокой пластичностью, и при увеличении времени отжига до 25 ч относительное удлинение сплава, несмотря на огрубление его структуры, увеличивается почти на 30%. Возможно, это связано с формированием более однородной структуры в процессе отжига и с залечиванием микропор. После длительных отжигов относительное удлинение достигает 59%.

Известно, что для свехпластичных материалов характерны низкие значения деформирующего напряжения и высокая чувствительность к скорости деформации, которая характеризуется параметром m в эмпирическом уравнении $\sigma = a\epsilon^n \dot{\epsilon}^m$ [9], где ϵ — степень деформации; $\dot{\epsilon}$ — скорость деформации; a — постоянная. Экспериментальные значения параметра m для сплава Ni-Cr-Al-Y представлены в табл.2.

Таблица 2

Зависимость параметра m чувствительности к скорости деформации от скорости деформации для жаростойкого сплава Ni-(19-23) Cr-(9-11) Al-(0,15-0,4) Y

Скорость деформации, с ⁻¹	2·10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²
Параметр m	0,35	0,5	0,6	0,3

Выводы

Жаростойкое покрытие Ni-(19-23) Cr-(9-11) Al-(0,15-0,4) Y, полученное методом ионно-плазменного осаждения, имеет нанодуплексную структуру, состоящую из конгломератов зерен γ' - и γ -фаз.

Отжиг при 1273 К в течение 15 ч приводит к коалесценции зерен за счет миграции большеугловых границ, при более длительных отжигах коалесценция частиц γ' -фазы контролируется объемной диффузией. При малых временах отжига размер зерен пропорционален корню квадратному от времени отжига, а при больших — корню кубическому.

При деформировании при 1273 К со скоростью 10⁻³ с⁻¹ сплав Ni-Cr-Al-Y обладает высокой пластичностью, а его предел текучести почти на порядок ниже, чем у жаропрочного сплава ЖС6У.

Литература

1. Жаропрочные сплавы для газовых турбин. Ред. Р.Е.Шалин. М.: Металлургия, 1981, 480 с.
2. Афанасьев Н.И., ЛепакOVA О.К., Китлер В.Д., Иванов М.Б. Структурные превращения в двухслойных плазменных покрытиях и поверхностных слоях жаропрочного сплава. ФХОМ, 2008, №4, с.18-25.
3. Афанасьев Н. И., Бушнев Л. С., Колобов Ю. Р. и др. Влияние жаростойкого покрытия на деградацию микроструктуры сплава ЖС6У. Изв.ВУЗов, Физика, 1986, №12, с.109-111.
4. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. Ред. Ю.Р.Колобов, Р.З.Валиев. Новосибирск: Наука, 2001, 232 с.
5. Обработка поверхности и надежность материалов. Ред. Дж.Бурке, Ф.Вайс. М.: Мир, 1985, 190 с.
6. Лифшиц И.М., Слезов В.В. О кинетике распада пересыщенных твердых растворов. ЖЭТФ, 1958, т.35, вып.2, с.479-487.
7. Свойства элементов. Ред. Г.В.Самсонов. М.: Металлургия, ч.II, 1976, 568 с.
8. Бокштейн Б.С., Копецкий Ч.В., Швиндлерман Л.С. Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. М.: Металлургия, 1986, 224 с.
9. Грабский М.В. Структурная сверхпластичность металлов. М.: Металлургия, 1975, 272 с.