

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт машиностроения

(наименование института полностью)

Кафедра «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы»

(наименование)

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

(код и наименование направления подготовки)

Сварка и пайка новых металлических и неметаллических неорганических материалов

(направленность (профиль))

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)**

на тему «Формирование на сталях жаростойких покрытий на основе  
интерметаллидных сплавов системы никель-алюминий»

Обучающийся

В.Е. Русскова

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Научный  
руководитель

д.т.н., доцент А.И. Ковтунов

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2025

## Содержание

Введение.....	3
1 Анализ способов повышения жаростойкости стальных.....	5
1.1 Анализ материалов для покрытий стали.....	5
1.2 Свойства системы Ni-Al.....	13
1.3 Способы формирования интерметаллидных покрытий Ni-Al.....	18
1.3.1 Механические методы нанесения покрытий.....	22
1.3.2 Погружение в расплав.....	22
1.3.3. Плакирование.....	24
1.3.4 Химическое осаждение покрытий.....	25
1.3.5 Гальваническое покрытие.....	26
1.3.6 Электрохимическое осаждение покрытий.....	27
1.3.7 Композиционные электрохимические покрытия.....	28
1.3.8 Газотермические покрытия.....	29
1.3.9 Вакуумно-конденсационные покрытия.....	33
2 Методика проведения исследований.....	35
2.1 Методика проведения исследований процессов формирования покрытий.....	35
2.1.1 Этап первый. Алюминирование.....	36
2.1.2 Этап второй. Нанесение покрытия метод №1.....	44
2.1.3 Этап второй. Нанесение покрытия метод №2.....	50
2.1.4 Этап третий. Отжиг.....	51
2.2 Методика проведения исследований химических свойств.....	52
3 Результаты исследования.....	55
3.1 Визуально измерительный контроль образцов.....	55
3.2 Формирование интерметаллидов в диапазоне 400-620 °С.....	57
3.3 Формирование интерметаллидов в диапазоне 700-900 °С.....	66
Список используемой литературы и используемых источников.....	83

## Введение

Большинство стальных изделий в процессе эксплуатации находятся под воздействием постоянной агрессивной среды, высокого давления и переменных нагрузок, тем самым подвергаясь воздействию сверхвысоких температур.

Агрессивное воздействие высоких температур способно нанести ущерб и снизить качество стальных деталей – это серьезная проблема для индустрии, поскольку замена таких компонентов может потребовать значительных экономических затрат. Было принято решение изучить методы восстановления и усиления жаростойкости стальных изделий. Анализ износа эксплуатируемых деталей показывает, что в 90% случаях основной износ приходится на контактную часть, при этом основная же часть поврежденной не является.

В следствии чего был сделан вывод – чтобы существенно увеличить срок эксплуатации деталей, нужно что бы детали были изготовлены из более качественных жаростойких материалов. Однако, полностью переходить на производство из дорогих материалов не является экономически целесообразным. Учитывая все аспекты были предложены 2 варианта решения этой задачи:

1. Улучшить существующие конструкционные материалы через добавление легирующих элементов, настройку микроструктуры и создание многокомпонентных композиций;

2. Применить на поверхности материалы, работающих при высоких температурах, защитных покрытий, обеспечивающих повышенную стойкость к нагреву.

В этом исследовании мы решили более детально проанализировать именно 2 метод решения проблемы жаростойкости стальных деталей.

Основная идея ремонта стальных изделий заключается в наложении нового слоя на изношенные участки с последующим формированием надежного биметаллического соединения.

Наиболее перспективными покрытиями с хорошими жаростойкими характеристиками являются интерметаллиды.

«Интерметаллид представляет собой соединение, созданное из двух и более металлов. Применение таких сплавов распространяется на различные сферы, включая детали для газотурбинных двигателей с высокой рабочей температурой, крепежные элементы, предназначенные для эксплуатации при повышенных температурах, а также компоненты литейных установок, насосов, штампов и оборудования для литья алюминия, подшипники, нагревательные элементы и прочее» [33].

Интерметаллиды отличаются высокой температурой плавления и стойкостью к окислению. Они обладают большей пластичностью по сравнению с керамическими материалами, проявляют отличные технологические качества при их получении и плавлении в вакууме, а также имеют широкий спектр гомогенности, что открывает возможности для целенаправленного легирования для достижения нужных характеристик.

В современной России применение интерметаллидных соединений в различных отраслях промышленности встречается довольно редко. Эта ситуация обусловлена целым рядом факторов, среди которых на первом месте стоит недостаточное количество информации о специфических свойствах этих уникальных материалов. Кроме того, существует определённый пробел в знаниях о методах легирования интерметаллидов, что существенно ограничивает возможности их применения. Не менее важным аспектом является и недостаток данных о микроструктуре интерметаллидных соединений, что делает их изучение и внедрение в промышленность ещё более сложным и многогранным процессом.

**Целью данной работы** является повышение срока эксплуатации стальных изделий за счет формирования на поверхности интерметаллидных покрытий.

## 1 Анализ способов повышения жаростойкости стальных

### 1.1 Анализ материалов для покрытий стали

«Материалами высокотемпературных покрытий являются окислы, твердые соединения: карбиды, бориды, нитриды, силициды. Тугоплавкие окислы. Альфа-окись алюминия ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) характеризуется высокой механической прочностью, имеет несколько модификаций, температура плавления  $2050\text{ }^\circ\text{C}$ » [20].

«Окись бериллия ( $\text{BeO}$ ) является стабильным, мало летучим соединением с температурой плавления  $2570\text{ }^\circ\text{C}$ . Ее температура плавления выше, чем у окиси алюминия, а механическая прочность несколько ниже, чем окиси алюминия. Благодаря высокому электросопротивлению, малыми электрическими потерями и низкой плотностью она является лучшим изолятором, нежели окись алюминия, особенно при высоких температурах ( $1700\text{-}2000\text{ }^\circ\text{C}$ ). Окись церия существует в двух видах:  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2$ . Последний более устойчив и плавится при температуре  $2593\text{-}2737\text{ }^\circ\text{C}$ . Хотя окись церия считается редкоземельным материалом, практически она встречается в земной коре чаще, чем цинк или олово. Окись гафния  $\text{HfO}_2$  обычно присутствует в цирконий содержащих минералах (2-7 %); как правило, окись гафния не отделяют от окиси циркония. Поскольку температура плавления  $\text{HfO}_2$  равна  $2810\text{ }^\circ\text{C}$ , и она образует твердый раствор с окисью циркония ( $\text{ZrO}_2$ ), ее присутствие не ухудшает свойств  $\text{ZrO}_2$ . Чистая окись гафния - редкий и дорогой материал. Окись никеля ( $\text{NiO}$ ) легко восстанавливаемый окисел. Его температура плавления  $1949\text{ }^\circ\text{C}$ . Окись никеля является единственным тугоплавким материалом, способным восстанавливаться до металлического состояния в атмосфере водорода. Объемные изменения, сопровождающие эту реакцию, столь велики, что вызывают разрушения изделий из  $\text{NiO}$ » [23].

«Окись тория ( $\text{ThO}_2$ ) наиболее тугоплавкий, характеризуемый температурой плавления  $3200\text{ }^\circ\text{C}$ . Ограниченность её применения определяется большой плотностью, высокой стоимостью, слабым сопротивлением тепловому удару.

Окись титана ( $\text{TiO}_2$ ) представляет собой химически стабильное кристаллическое вещество, плавящееся при  $1840\text{ }^\circ\text{C}$ . Она ценится как диэлектрик. Твердые соединения - карбиды, нитриды, бориды и силициды-имеют сходные структуры, поскольку атомы азота и углерода находятся в позициях внедрения в решетке металла. Эти материалы обладают низким электросопротивлением; при этом большинство карбидов, боридов, нитридов отличаются высокой теплопроводностью и большой твердостью.

Карбиды являются самыми тугоплавкими веществами:  $4\text{ TaC}^* \text{ ZrC}$  ( $t_{\text{пл}}=3918\text{ }^\circ\text{C}$ ),  $4\text{ TaC}^*\text{HfC}$  ( $t_{\text{пл}}=3928\text{ }^\circ\text{C}$ ). Карбид кремния ( $\text{SiC}$ ) и карбид бора ( $\text{BC}$ ) известны как абразивные материалы, а карбид титана ( $\text{TiC}$ ) и вольфрама ( $\text{WC}$ ) - как составляющие твердых сплавов.

Нитриды по своим свойствам похожи на карбиды, но их склонность к окислению больше, чем у карбидов. Наиболее стабильными нитридами являются  $\text{HfN}$  и  $\text{ZrN}$ . Эти материалы можно с успехом применять для работы в вакууме вплоть до температуры  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ .

Будучи в контакте с углеродом, нитриды взаимодействуют с ним, образуя карбиды; обычно эта реакция протекает даже в атмосфере азота. Бориды устойчивы в интервале температур  $2000\text{-}3200\text{ }^\circ\text{C}$ . Как правило, всем боридам свойственна малая летучесть, низкое электросопротивление, высокая твердость и хорошая теплопроводность» [20].

Бориды – одни из немногих материалов, которые достаточно стабильны и мало летучи при  $2500^\circ\text{C}$ , и поэтому могут быть эффективными жаропрочными материалами.

Силициды бора  $\text{B}_6\text{Si}$  и  $\text{B}_4\text{Si}$  пригодны для использования при высоких температурах и стабильны в течение длительного времени, при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Они

обладают высоким сопротивлением тепловому удару. При окислении на них образуется защитное тело из боросиликатного стекла.

Разработанные жаростойкие и теплозащитные покрытия разделены на три группы (рисунок 1):

1. однослойные металлического типа CrAlY Zr HfSi (рисунок 1, а);
2. двухслойные покрытия с внутренним металлическим CrAlY Zr HfSi и внешним керамическим  $ZrO_2 - Y_2O_3$  – (рисунок 1, б);
3. трехслойные покрытия с внутренним металлическим CrAlY Zr HfSi, промежуточным металлическим CrAlY; внешним керамическим  $ZrO_2 - Y_2O_3$  (рисунок 1, в).

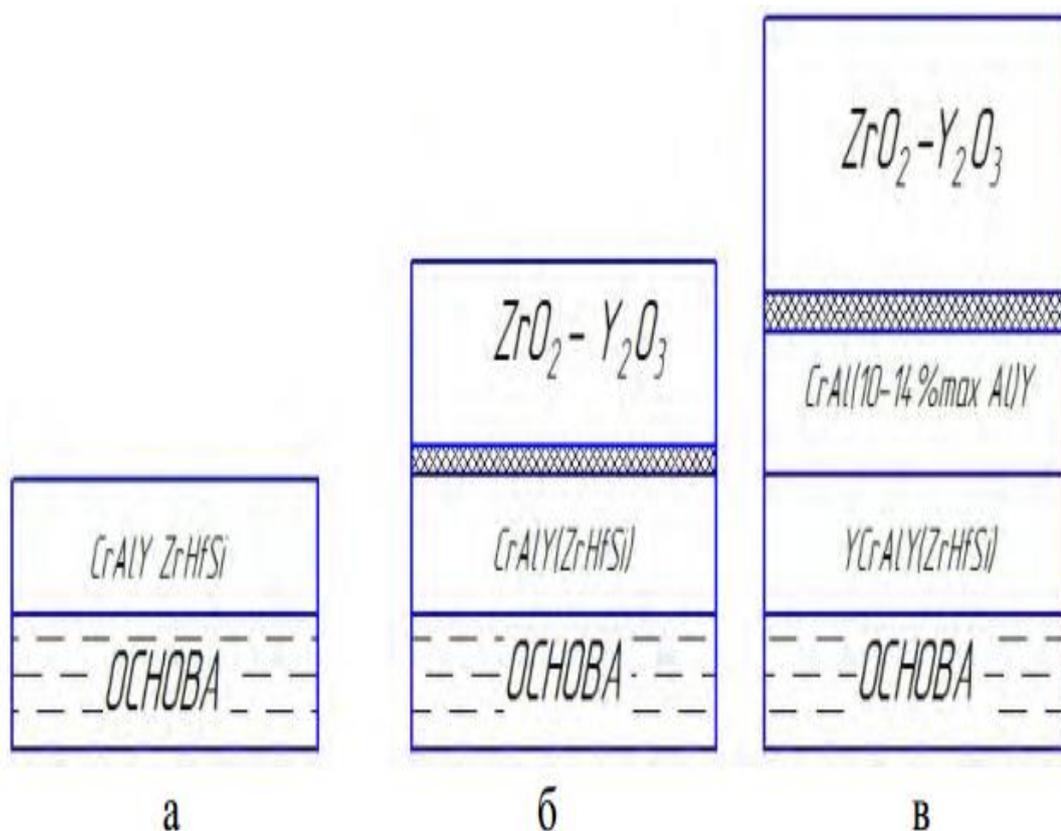


Рисунок 1 – Схемы жаростойких и теплозащитных покрытий:

а - однослойных, б - двухслойных, в - трехслойных

Общая толщина однослойных покрытий не превышает 150 мкм, двухслойных – 200 мкм и трехслойных – 300 мкм. Толщина внутреннего слоя

в трехслойных покрытиях колеблется от 30 до 50 мкм, промежуточного 50-80 мкм, внешнего 80-120 мкм.

«Концентрация хрома, алюминия, натрия, циркония, гафния, кремния в жаростойком слое составляют соответственно 18-24 % мас, 10-130 % мас, 0,4-1,8 мас, циркония, гафния, кремния от 0,05 до 0,2 % мас. Дополнительное легирование сплавов CrAlY цирконием, гафнием, кремнием позволило: с одной стороны, повысить жаростойкость однослойных многокомпонентных и композиционных жаростойких покрытий, а с другой стороны, замедлить диффузионные процессы на границах основы – демпфирующий внутренний слой – внешний керамический слой – и тем самым повысить ресурс покрытия в целом. Еще более существенное замедление диффузионных процессов в слоях, составляющих покрытия, наблюдаются при выполнении промежуточного жаростойкого слоя в микрослойном варианте от 0,5 до 1 мкм. При этом оптимальные характеристики достигаются при концентрации дисперсных тугоплавких частиц ( $ZrO_2 - Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ) в микрослое от 0,3 до 1 % масс» [20].

Так же, одним из наиболее перспективных жаростойких покрытий ученые выделяют покрытия с интерметаллидным видом соединения.

Интерметаллиды - химические соединения металлов, обладающие кристаллической структурой, отличающейся от структуры составляющих их компонентов и четким соотношением компонентов. Имеют собственную температуру кристаллизации и точный химический состав.

«Интерметаллическими соединениями, или интерметаллидами, называют соединения металлов между собой, причем к компонентам интерметаллидов относят также и полуметаллы – кремний и германий. Самая общая классификация интерметаллидов включает дальтониды, бертоллиды и фазы Курнакова (под фазами Курнакова понимают непрерывные твердые растворы между дальтонидами и бертоллидами. Фазы Курнакова пока еще не используют ни как конструкционным, ни как функциональным материалом).

К настоящему времени обнаружено и описано более 1500 интерметаллических соединений, которые образуют около 200 различных типов кристаллических структур» [21].

К перспективным конструкционным материалам относят следующие типы интерметаллидов:

1. Фазы типа  $A_3B$  с кубической кристаллической решеткой  $L1_2$  ( $Ni_3Al$ ,  $Ni_3Si$ ,  $Ni_3Fe$ ,  $Ni_3Mn$ ,  $Zr_3Al$ ) [20];
2. Фазы типа  $A_3B$  с гексагональной решеткой  $DO19$  ( $Ti_3Al$ ,  $Ti_3Sn$ ) [20];
3. Алюминиды типа  $Me_3Al$  ( $A_3B$ ) со структурой, отличной от  $L1_2$  и  $DO19$  ( $Fe_3Al$ -  $DO3$ ;  $Nb_3Al$  - $0Ah3$ ) [20];
4. Алюминиды типа  $MeAl_3$  ( $NbAl_3$ ,  $NiAl_3$ ,  $TaAl_3$ ,  $TiAl_3$ ,  $ZrAl_3$ ) [20];
5. Фазы типа  $AB$  с кристаллической решеткой  $L1_0$  ( $TiAl$ ,  $CuAu$ ) [20];
6. Фазы типа  $AB$  с кристаллической структурой  $B2$  ( $NiAl$ ,  $CoTi$ ,  $CoZr$ ,  $NiBe$ ,  $FeAl$ ,  $FeCo$ ,  $TiNi$ ) [20];
7. Тройные алюминиды со структурой  $L1_2$ :  $Al_{1-x-y}Ti_xMe_y$  ( $Me = Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni$ ;  $x = 0,24 \dots 0,28$ ;  $y = 0,08 \dots 0,14$ ) [20];
8. Тройные фазы Лавеса ( $TiCr_{1,5}Si_{0,5}$ ;  $TaFeAl$ ;  $TaNiAl$ ;  $NbNiAl$ ) [20];
9. Силициды ( $MoSi_2$ ;  $NbSi_2$ ;  $Ni_3Si$ ;  $TiSi_2$ ;  $Ti_5Si_3$ ;  $Mg_2Si$ ;  $CoSi_2$ ) [20].

«Высокотемпературные интерметаллидные сплавы должны обладать следующими свойствами: высокими прочностными и жаропрочными удельными характеристиками, достаточным сопротивлением усталости, приемлемой пластичностью и технологичностью, высоким сопротивлением коррозии и окислению.

Наибольший практический интерес представляют алюминиды и сплавы на их основе, что обусловлено следующими причинами:

а) алюминиды и сплавы на их основе обладают высокими прочностными и жаропрочными характеристиками при рабочих температурах, свойственных никелевым сплавам и выше них (при меньшей плотности).

б) алюминий существенно понижает плотность сплавов. Так, например, плотность интерметаллида TiAl в 2,5 раза меньше, чем у жаропрочных никелевых сплавов. Пониженная плотность алюминидов способствует повышению удельных характеристик прочности и жаропрочности.

в) по сравнению с другими материалами алюминиды никеля обладают высоким сопротивлением окислению. Одними из лучших материалов в этом отношении являются интерметаллиды Ni<sub>3</sub>Al и NiAl, обладающий к тому же и высокой коррозионной стойкостью.

г) алюминий относится к сравнительно недорогим, недефицитным легирующим элементам.

Основные факторы, затрудняющие применение интерметаллидов и сплавов на их основе как конструкционных материалов, следующие: свойственная интерметаллидам хрупкость, особенно при комнатной температуре; недостаточное в некоторых случаях сопротивление окислению; ненадежность методов проектирования и предсказания длительности эксплуатации изделий из интерметаллидов; отсутствие поставщиков качественной продукции из интерметаллидов; высокая стоимость изделий» [21].

«Способы повышения пластичности интерметаллидов включают микролегирование, легирование, формирование оптимальной микроструктуры, повышение чистоты исходных материалов. Микролегирование обычно проводится не только с целью повышения пластичности, но и улучшения всего комплекса эксплуатационных свойств. Повышение пластичности при микролегировании может быть достигнуто в результате уменьшения ковалентной составляющей связи, создания благоприятной дислокационной структуры с более высокой подвижностью дислокаций, обеспечения действия более благоприятных систем скольжения, изменения кристаллического или фазового состава и структурного состояния» [11].

Обобщая вышеперечисленные пункты, стоит добавить, что интерметаллиды  $\text{Ni}_3\text{Al}$  и  $\text{NiAl}$  имеют упорядоченную кристаллическую решетку, что и обеспечивает им повышенную стабильность структур из-за значительного торможения процессов, контролируемых диффузией.

Высокая термическая стабильность этих соединений обеспечивает повышение их жаропрочности при меньшем содержании тугоплавких элементов.

«К новым направлениям легирования следует отнести упрочнение интерметаллидов дисперсными частицами. Дисперсное упрочнение, реализуемое методами порошковой металлургии, обеспечивают оксиды. К таким сплавам принадлежат, в частности, интерметаллиды  $\text{FeAl}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , упрочненные оксидами ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), карбидами ( $\text{HfC}$ ), боридами ( $\text{TiB}_2$ ). Большое значение имеет также чистота исходных материалов, особенно по легкоплавким примесям, сегрегация которых на границах зерен вызывает хрупкое межзеренное разрушение» [21].

«Несколько позднее на интерметаллиды обратили внимание как на перспективные в ряде применений конструкционные материалы. Аллюминиды титана  $\text{TiAl}$  и  $\text{Ti}_3\text{Al}$  могут быть полезными конструкционными материалами в авиационной технике, так как они обладают малой плотностью, высокой жаростойкостью и жаропрочностью, хорошими литейными свойствами. Но применение этих интерметаллидов осложнялось их хрупкостью при комнатной и повышенных температурах. Тем не менее в настоящее время разработан ряд сплавов на основе аллюминонов  $\text{Ti}_3\text{Al}$  и  $\text{TiAl}$  с механическими и технологическими свойствами, обеспечивши ми их практическое применение» [21].

«Успех в разработке сплавов на основе аллюминонов титана стимулировал исследования по изысканию перспективных жаропрочных материалов на основе аллюминонов других металлов, в первую очередь никеля ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ ). Сплавы системы никель-аллюминий могут быть использованы

для изготовления деталей, работающих в условиях абразивного износа, при повышенных температурах, в агрессивных средах. Это детали горнодобывающего, металлургического, химического и нефтехимического оборудования. Наиболее применимы покрытия на основе интерметаллидных фаз  $Ni_3Al$  и  $NiAl$ .

Эти покрытия работают в условиях высоких температур и в окислительных средах. Для напыления этих покрытий разработаны порошковые интерметаллидные сплавы ПН85Ю15, ПН65Ю35. Для создания покрытий этой системы диффузионным насыщением применяются пастообразные композиции, содержащие алюминий, никель и активатор (фтористый натрий).

В качестве коррозионностойких покрытий на углеродистых сталях используются интерметаллидные сплавы системы алюминий-хром, алюминий-хром-никель. Для защиты деталей тепловых машин из литейных никелевых сплавов от высокотемпературной газовой коррозии широко используются покрытия системы  $Ni-Cr-Al$ ,  $Ni-Cr-Al-Y$ ,  $Ni-Cr-Al-W-Si-C$  [11].

«Покрытия на основе  $Ni_3Al$  применяются при наплавке штампового инструмента для деформирования горячего металла. При этом покрытия работают при температурах до  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в том числе в условиях термосилового воздействия. В качестве коррозионностойких и жаростойких покрытий используются интерметаллидные сплавы системы алюминий-хром, алюминий-хром-никель» [21].

Подводя итог можно с уверенностью сказать, что интерметаллиды системы  $Ni-Al$ , в частности соединения  $Ni_3Al$  и  $NiAl$ , считаются одними из наиболее перспективных.

## 1.2 Свойства системы Ni-Al

Согласно диаграмме состояния в сплавах системы Al-Ni (рисунок 2) образуется пять соединений:  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ ,  $\text{AlNi}$  ( $\beta$ ),  $\text{AlNi}_3$  ( $\alpha$ ),  $\text{Al}_3\text{Ni}_5$ .

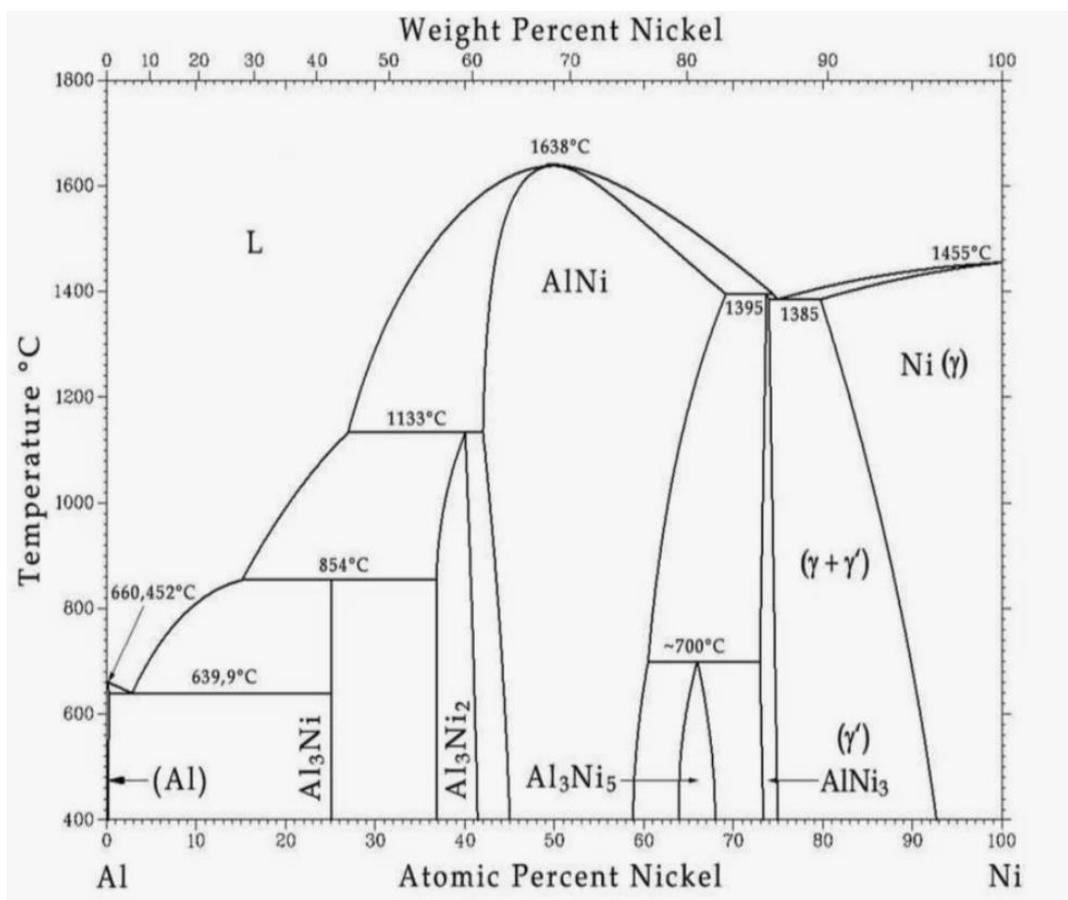


Рисунок 2 – Диаграмма состояния системы Ni-Al

«Соединение  $\text{Al}_3\text{Ni}$  имеет постоянный состав, остальные соединения существенные области гомогенности. Соединение  $\text{AlNi}$  плавится конгруэнтно,  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ ,  $\text{AlNi}$ ,  $\text{AlNi}_3$  по перитектическим реакциям. Соединение  $\text{Al}_3\text{Ni}_5$  образуется при температуре 700 °C и имеет область гомогенности 32...36 % (ат.) Al.

Со стороны Al в системе имеет место эвтектическое превращение, температура которого, по данным различных авторов, колеблется в пределах

630...640 °С, а концентрация эвтектической точки – в пределах 2,5...3,06 % (ат.) [5,3...6,4 % (по массе)].

Температура перитектического превращения, при котором образуется соединение  $Al_3Ni$ , определена равной 854 °С, а концентрация жидкой фазы, участвующей в этом превращении, 15,1 и 15,3 % (ат.) [-28 или 28,4 % (по массе)] Ni.

Соединение  $Al_2Ni_3$  образуется при температуре 1133 °С. Температура перитектической реакции образования фазы  $Al_3Ni_2$  по другим источникам составляет 1132 °С, а фазы  $Al_3Ni$  – 842 °С.

В этой системе со стороны никеля наблюдается эвтектическое равновесие. Растворимость алюминия в никеле уменьшается с 11 % при эвтектической температуре (1385 °С) до 6 % Al при температуре 750 °С. В равновесии с  $\gamma$ -твердым раствором на основе никеля находится  $\gamma$ -фаза, представляющая раствор на основе интерметаллида  $Ni_3Al$  с ГЦК-решеткой.

Со стороны Ni неинвариантное превращение при 1385 °С является эвтектическим, а при температуре 1395 °С – перитектическим. При последнем превращении образуется соединение  $AlNi_3$ .

Из алюминидов никеля наибольший интерес как жаропрочные материалы представляют интерметаллиды  $Ni_3Al$  и  $NiAl$  (рисунок 2), обладающие при сравнительно небольшой плотности достаточно высокими характеристиками жаропрочности и жаростойкости.

Соединение  $NiAl_3$  имеет орторомбическую элементарную ячейку, в которой находится четыре атома никеля и двенадцать атомов алюминия, а соединение  $Ni_2Al_3$  кристаллизуется в тригональной сингонии. Атомы алюминия образуют псевдокубическую структуру, атомы никеля занимают 2/3 центров псевдокубов, остальные остаются вакантными» [3].

Таблица 1 – Кристаллическая структура соединений системы Al-Ni [3]

Соединение	Прототип	Символ Пирсона, Пр.гр	Параметры решетки, нм			Примечание
			a	b	c	
Al <sub>3</sub> Ni	Al <sub>3</sub> Ni	0P16, Pnma	0,6611	0,7366	0,4812	-
Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>	Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>	hpS, P3ml	0,4036	-	0,4900	При концентрации 40 ат. % Ni
AlNi	CsCl	Cp2, Pm3m	0,2887	-	-	При концентрации 49,8 ат. % Ni
Al <sub>3</sub> Ni <sub>5</sub>	Ga <sub>3</sub> Pt <sub>5</sub>	Cmmm	-	-	-	При концентрации 32...36 ат. % Ni
AlNi <sub>3</sub>	AuCu <sub>3</sub>	Cp4, Pm3m	0,3589	-	-	При концентрации 75 ат. % Ni

«Вакантные места лежат в плоскостях, перпендикулярных тригональной оси. Область гомогенности соединения NiAl<sub>3</sub> очень узка, а соединения Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> – находится в пределах 4 ат. % никеля (таблица 1). Алуминид никеля Ni<sub>3</sub>Al [13,3 % Al (по массе)] составляет основу фазы бертоллидного типа γ-фазы. Фаза Ni Al – это сверхструктура с кубической решеткой типа L12. В элементарной ячейке такой решетки атомы алюминия занимают вершины куба, а атомы никеля – центры граней. При комнатной температуре временное сопротивление разрыву литого алуминида Ni<sub>3</sub>Al стехиометрического состава (13,3 % Al) составляет 190...215 МПа при пределе текучести 85...92 МПа и относительном удлинении около 1 %. Увеличение содержимого алюминия до 14% приводит к некоторому повышению прочностных характеристик ( $\sigma_5 =$

270...350 МПа;  $\sigma_{0,2} = 100...110$  МПа) и относительного удлинения ( $\delta = 1,2...1,7$  %) литого интерметаллида» [3].

«Предел текучести интерметаллида порошковой металлургии, колеблется в пределах от 100 МПа при величине зерна  $d \sim 1000$  мкм, до 900 МПа при  $d = 3$  мкм. Относительное удлинение при этом составляет 1...2,5%.

В отличие от металлов и сплавов на их основе предел текучести  $\gamma'$ -фазы ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) с повышением температуры до определенного ее значения не уменьшается, а растет. Аномальная температурная зависимость прочностных свойств (предела текучести) интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$  связана с особым механизмом движения дислокаций.

Пластическая деформация интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$  осуществляется скольжением в плоскости октаэдра сверхдислокаций с вектором Бюргера,  $a$ , которые состоят из двух дислокаций типа,  $a/2$  одного знака с антифазной границей между ними.

Скольжение первой дислокации,  $a/2\langle 110 \rangle$  приводит к разупорядочению в расположении атомов сверхструктуры вдоль плоскости, а скольжение второй такой же дислокации восстанавливает упорядоченное расположение атомов в плоскости скольжения.

В итоге сверхдислокация, состоящая из двух дислокаций, движущаяся в полностью упорядоченном твердом растворе вдоль плоскостей, не должна испытывать никакого сопротивления скольжению (в первом приближении) со стороны твердого раствора. Поэтому копланарное движение сверхдислокаций происходит при небольших напряжениях» [3].

Положение осложняется тем, что при расщеплении сверхдислокации,  $a$  на две дислокации,  $a/2$  одна из них покидает октаэдрическую плоскость скольжения и переходит в плоскость куба. Дислокация, оставшаяся в плоскости скольжения, для своего скольжения должна вновь образовать антифазную границу, что требует повышения напряжений.

«Участок сверхдислокации, вышедшей на новую плоскость скольжения, и дислокация, оставшаяся на прежней плоскости скольжения, образуют заторможенный комплекс. С повышением температуры вследствие термических флуктуаций возрастает вероятность перехода участков сверхдислокаций на новую плоскость, в связи с чем возрастает число заторможенных комплексов и, как следствие, сопротивление деформации. При температурах выше 600 °С предел текучести начинает снижаться из-за постепенного перехода от систем скольжения и снятия блокировки дислокаций.

Пластичность и прочность интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Al}$  можно повысить измельчением зерна и повышением чистоты исходных материалов. Однако наиболее эффективный способ повышения комплекса его свойств состоит в легировании.

Интерметаллид  $\text{NiAl}$  [31,5 % (по массе)  $\text{Al}$ ] относится к дальтонидам с упорядоченной кубической объемно-центрированной кристаллической решеткой типа B2 с периодам,  $a=0,2887$  нм при стехиометрическом составе. Теоретическая плотность -  $6,02$  г/см<sup>3</sup>, температура плавления  $\text{NiAl}$  составляет 1638 °С, что выше температуры плавления никеля, кобальта, интерметаллидов  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ . Это делает его весьма перспективным для создания жаропрочных сплавов.

Моноалюминид никеля при комнатной температуре обладает хрупкостью, которая выражена у него сильнее, чем у  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Хрупкость алюминида  $\text{NiAl}$  – его природное свойство, самой тщательной очисткой его не удастся перевести в пластичное состояние. Упорядоченная структура соединения  $\text{NiAl}$  не имеет достаточного количества независимых систем скольжения сверхдислокаций для обеспечения пластической деформации поликристаллического материала» [21].

Из-за высокой хрупкости трудно оценить истинные значения прочностных характеристик интерметаллида  $\text{NiAl}$ .

«При испытаниях на растяжение при комнатной температуре временное сопротивление литого алюминид никеля стехиометрического состава (31,5 % Al) колеблется в пределах от 20 до 110 МПа при нулевом относительном удлинении. Интерметаллид нестехиометрического состава (25...28 % Al) обладает более высокими прочностными характеристиками ( $\sigma = 140...220$  МПа), но тоже при нулевом относительном удлинении. Предел прочности на изгиб при комнатной температуре составляет около 980 МПа.

Тем не менее при точном соблюдении химического состава, высокой чистоте исходных материалов и оптимальных условиях получения интерметаллида можно достигнуть относительного удлинения 2 % при комнатной температуре. Пластичность можно также повысить методом быстрого затвердевания, обеспечивающего формирование нанометрической структуры» [21].

### **1.3 Способы формирования интерметаллидных покрытий Ni-Al**

«Покрытие представляет собой поверхностный слой детали, целенаправленно создаваемый воздействием окружающей среды на поверхность материала подложки (детали), и характеризующийся конечной толщиной, а также химическим составом и структурно-фазовым состоянием, качественно отличающимися от аналогичных характеристик материала. В мире современных технологий существует целый спектр разнообразных способов (рисунок 3), предназначенных для создания высококачественных покрытий, каждую из которых отличает уникальный набор характеристик и достоинств. Эти методы, в свою очередь, позволяют достигать различных целей в зависимости от специфики применения и требований к конечному продукту» [16].

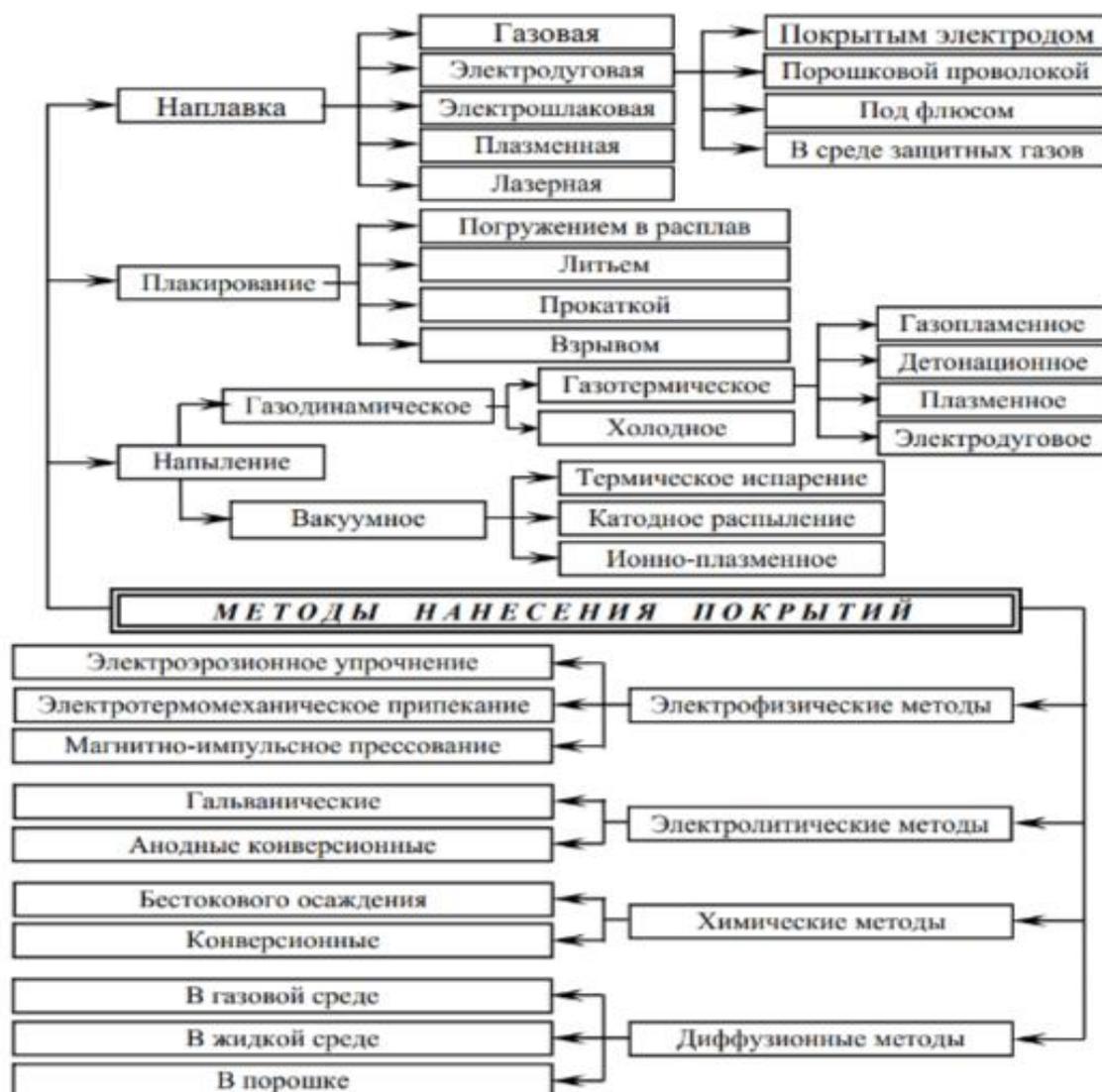


Рисунок 3 – Методы нанесения покрытий

«В рамках настоящего исследования мы уделим особое внимание анализу и детальному рассмотрению тех технологий, которые сегодня считаются наиболее перспективными и эффективными для нанесения покрытий на основе системы никель-алюминий (Ni-Al), а также разработаем и испытаем принципиально новую методику формирования интерметаллидного слоя Ni-Al на стальных образцах» [16].

«Одной из самых главных характеристик покрытия любого назначения является *адгезия*, т.е. прочность сцепления покрытия с основой. Современные методы позволяют получать покрытия с высокими характеристиками

(жаропрочные, износостойкие, коррозионностойкие и т.д.), но если не обеспечить требуемый уровень сцепления покрытия с поверхностью детали т.е. адгезии, отвечающий условиям эксплуатации данной детали (без или под нагрузкой, нормальное или сдвиговое нагружение), то такое покрытие не найдет практического применения. Величина адгезии определяется из соотношения

$$\sigma_{\text{адг}} = F_{\text{отр}}/S_{\text{пов}}, \quad (1)$$

где  $F_{\text{отр}}$  - усилие, приложенное к покрытию и приводящее к отслаиванию покрытия от подложки,  $S_{\text{пов}}$  - площадь контакта между покрытием и подложкой.

В основе взаимодействия покрытия с подложкой лежат два фактора, которые определяют механизм образования прочной связи: механическое взаимодействие, молекулярное взаимодействие» [16].

«Механическая адгезия определяется шероховатостью, зацеплением неровностей контактирующих поверхностей. В ряде случаев необходимая степень шероховатости задается специальной обработкой, например, получение «рваной» резьбы на поверхности вращения перед нанесением покрытия.

Молекулярная адгезия определяется характером и величиной межмолекулярного (межатомного) взаимодействия, контактирующих на границе раздела покрытие-основа материалов: металл - металл, металл - оксид, металл - полимер, металл - керамика, и т.д. Во всех случаях непосредственно на границе раздела фаз покрытие-основа на механическую адгезию накладывается молекулярная адгезия.

Общим правилом получения высокой адгезии, т.е. сцепления покрытия с основным материалом, являются два условия - физический контакт (ФК) между покрытием и подложкой и химическое взаимодействие (ХВ) на границе двух контактирующих фаз. От того как обеспечены эти два условия зависит величина адгезии  $\sigma_{\text{адг}}$ » [16].

На практике ФК можно обеспечить за счет упомянутой выше нарезки «рваной» резьбы, ударного взаимодействия покрытия с основой, при статическом нагружении на слой формируемого покрытия, за счет создания условия смачивания на границе покрытие-основа.

«Высокую степень ХВ можно получить за счет активации атомов взаимодействующих материалов на границе фаз - при нагреве, при импульсном механическом нагружении поверхности основы в процессе формирования покрытия или в процессе предварительной подготовки поверхности (дробеструйная обработка).

Характеристики состояния поверхности.

Величина адгезии, а значит и работоспособность деталей с покрытиями, в значительной степени зависит от состояния их поверхностного слоя перед нанесением покрытия, поэтому следует учитывать влияние основных параметров поверхностного слоя деталей на качество наносимых покрытий и технологию подготовки поверхности под покрытие.

Химическая чистота поверхности детали.

Данная характеристика является одним из основных условий высокого качества наносимого покрытия. Загрязненность поверхности затрудняет взаимодействие покрытия с материалом подложки, способствует возникновению несплошностей в покрытии и областей с высокими локальными напряжениями. Все это снижает прочность сцепления покрытия с подложкой и, как следствие, приводит к отслаиванию и растрескиванию покрытия, как в процессе его нанесения, так и при его эксплуатации.

Топография поверхности детали.

Наличие на поверхности заготовки перед напылением грубых дефектов: раковин, царапин, трещин играет отрицательную роль. В то же время повышение шероховатости химически чистой поверхности детали во многих случаях (при напылении покрытия газотермическим методом, погружение в расплав, эмалирование и др.) способствует лучшему сцеплению покрытия с

подложкой. Это объясняется увеличением площади фактической поверхности детали, появлению эффекта заклинивания образующегося покрытия» [16].

Очевидно, что для каждой системы заготовка - покрытие существует некоторая оптимальная шероховатость, значение которой зависит от условий работы детали, физико-химического состояния материала детали и покрытия, метода нанесения покрытия и других факторов.

Остаточные напряжения в поверхностном слое, связанные с предшествующей обработкой заготовки, способствуют усилению взаимодействия между материалами покрытия и подложки.

Это обусловлено активацией поверхности, облегчающей образование зародышей покрытия, и повышением диффузионной подвижности элементов в сплавах при наличии в них дефектов решетки.

При этом следует учитывать разную роль остаточных напряжений сжатия и растяжения. Если первые способствуют залечиванию микротрещин, то вторые наоборот - создают условия к росту и распространению трещин, понижая механические характеристики материала с покрытием.

### **1.3.1 Механические методы нанесения покрытий**

Механические методы нанесения покрытий – это способы формирования поверхностного слоя (покрытия) с помощью различных механических процессов, которые могут включать обработку поверхности, нанесение материала с помощью инструментов или специальных устройств. Рассмотрим более подробно некоторые виды нанесения механических покрытий.

### **1.3.2 Погружение в расплав**

Погружение в расплав – это механический метод нанесения покрытий, заключающийся в погружении изделия в ванну с расплавленным металлом на определённое время.

Процесс включает несколько этапов:

1. Смачиваемость поверхности расплавом для образования адгезионных связей.
2. Формирование плёнки расплава на поверхности, толщина которой зависит от свойств материалов, температуры расплава и температурного градиента.
3. Охлаждение и затвердевание расплава после извлечения изделия из ванны.

Толщина покрытия регулируется температурой расплава и временем выдержки, обычно составляет от долей до десятков микрометров.

Преимущества метода: высокое качество, производительность, экономичность и получение тонких, равномерных покрытий.

Недостатки: ограниченный выбор материалов, преимущественно с низкой температурой плавления, и тяжёлые условия труда.

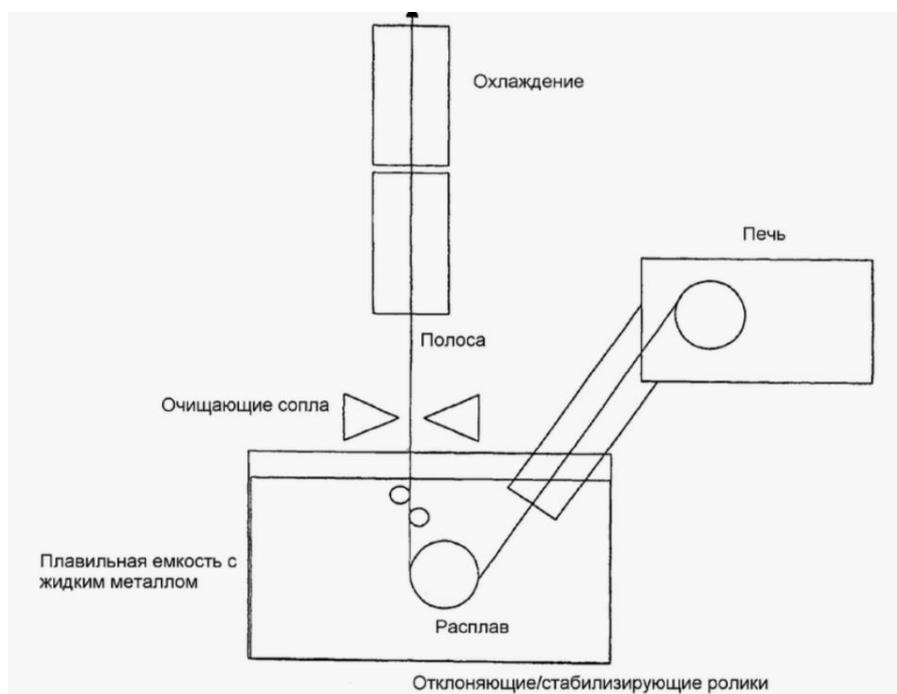


Рисунок 4 – Схема механического метода нанесения покрытия «Погружение в расплав»

Погружение в расплав широко используется для нанесения защитных коррозионностойких покрытий на полуфабрикаты из углеродистых сталей, а также для декоративных и технологических покрытий, например, в производстве печатных плат для интегральных схем.

### 1.3.3. Плакирование

Плакирование – это процесс нанесения равномерного слоя металла на поверхности деталей через сжатие и пластическую деформацию (рисунок 5). Этот метод используется для защиты, улучшения контактов или декорирования изделий из конструкционной и нержавеющей стали, меди, алюминия и их сплавов.



Рисунок 5 – Процесс плакирования

Этапы плакирования включают:

1. Подготовка поверхности заготовки, включая механическую и химическую очистку.
2. Фиксация плакирующего материала на заготовке.
3. Приложение сжимающего усилия для деформации и образования атомарных связей между металлами.

Методы плакирования:

- Прокатка: Прокатка многослойного пакета через вальцы для деформации.
- Экструзия: Используется для плакировки труб и проволоки, где полая трубка сжимается и деформируется вокруг заготовки.
- Штамповка: Листовой металл плакируется во время штамповки.
- Взрывная сварка: Использует взрыв для мгновенного сжатия и соединения толстых металлических слоев.

### 1.3.4 Химическое осаждение покрытий

Химическое осаждение – это процесс, при котором жидкий прекурсор реагирует на поверхности подложки, образуя твёрдый слой.

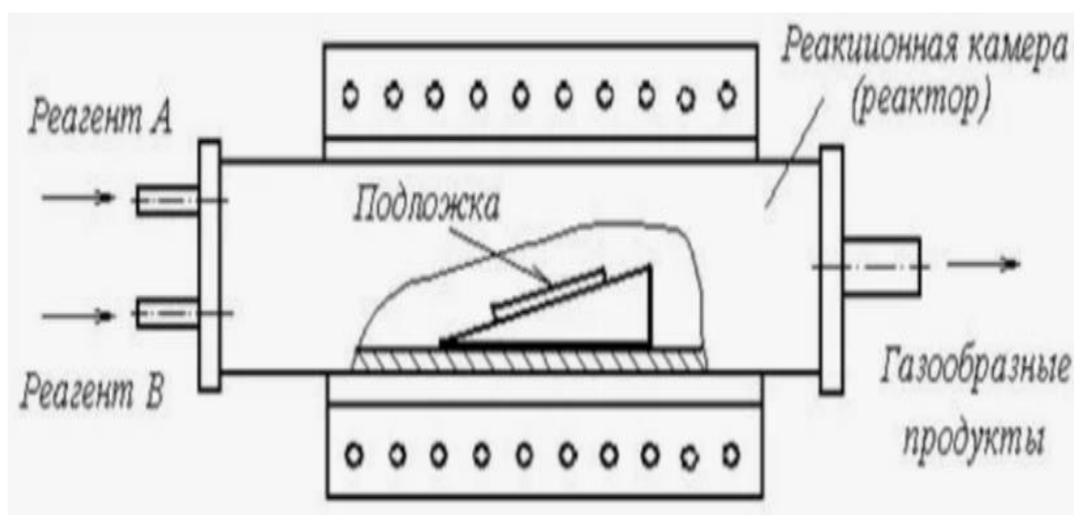


Рисунок 6 – Схема химического метода осаждения

Типы химического осаждения:

- Золь-гель-техника: Мокрый процесс, создающий коллоидную суспензию, которая гелеобразуется, затем сушится и спекается в твёрдое покрытие.
- Химическое осаждение в ванне: Подложка погружается в ванну с прекурсором, реагирующим для формирования тонкой плёнки.

- Пиролиз распылением: Распыление раствора прекурсора на нагретую подложку, вызывающее его разложение и образование плёнки.

- Плитирование: Включает гальваническое нанесение металлического покрытия и безэлектродное покрытие через химическую реакцию.

Области применения:

- Электроника: Нанесение тонких плёнок для полупроводников и микросистем.

- Оптика: Покрытия для линз и зеркал для улучшения характеристик.

- Материаловедение: Защитные и износостойкие слои, декоративная отделка.

Преимущества:

- Равномерность: Обеспечивает однородное покрытие.

- Универсальность: Подходит для различных материалов, включая металлы и полимеры.

### 1.3.5 Гальваническое покрытие

Гальваническое осаждение – это процесс получения на поверхности изделия слоёв металлов из растворов их солей под действием постоянного электрического тока.

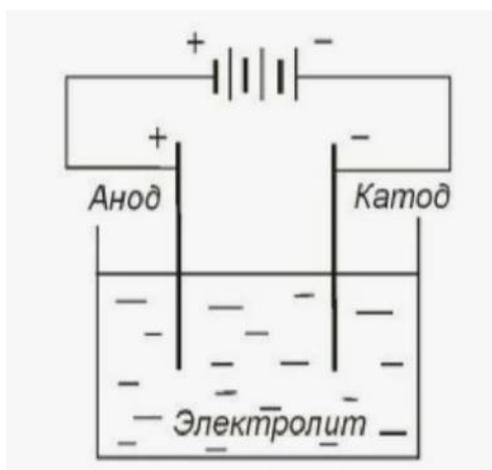


Рисунок 7 – Схема электролитического осаждения металла.

Процесс выделения металла состоит в погружении предмета (электрода) в сосуд (электролизер, гальваническую ванну, электрохимическую ячейку), содержащий электролит и противоэлектрод, после чего электроды подключают к внешнему источнику электрического тока.

Изделие, на которое осаждается плёнка, является катодом, то есть контактирует с отрицательным полюсом источника постоянного тока. Анодом обычно служит пластина или прут из того металла, осаждение которого производится. Эта пластина контактирует с положительным полюсом источника постоянного тока и при прохождении через неё электрического тока растворяется, компенсируя убыль ионов, осаждающихся на покрываемых изделиях.

При прохождении постоянного тока через электролит он диссоциирует, то есть распадается на положительные и отрицательные ионы, и происходит процесс электролиза. На аноде происходит растворение металла (переход его в электролит) и выделение кислорода, а на катоде - осаждение металла и выделение водорода.

### **1.3.6 Электрохимическое осаждение покрытий**

Электрохимическое осаждение (гальванопокрытие) - это процесс нанесения металлического покрытия на подложку путем восстановления катионов металла с использованием постоянного тока.

Процесс включает следующие этапы:

1. Обрабатываемая деталь выступает в роли катода (отрицательного электрода) в электролизере.
2. Электролит – это раствор соли, содержащий катионы металла, который будет осажден.
3. Анод (положительный электрод) может быть выполнен из того же металла или из инертного проводящего материала.
4. Ток подается от внешнего источника питания.

Принцип электрохимического осаждения (гальванопокрытия) основан на электролизе: пропускание тока через раствор вызывает движение ионов к электродам, с окислением на аноде.

Процесс включает:

1. Ионизация электролита: раствор распадается на анионы и катионы металлов.

2. Окисление на аноде: ионы анода движутся, создавая слой на поверхности заготовки.

3. Осаждение ионов на детали: ионы металла перемещаются к катоду, образуя равномерный слой.

Деталь, получающая покрытие, выступает катодом, а анодом служит блок из металла или инертный проводящий материал. Ток подается от внешнего источника питания.

### **1.3.7 Композиционные электрохимические покрытия**

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) – это покрытия, получаемые осаждением металлов с частицами веществ, обладающих высоким сопротивлением коррозии, эрозии, износу.

«Принцип получения КЭП основан на том, что вместе с металлами из электролитов-суспензий осаждаются дисперсные частицы различных размеров и видов. В качестве частиц могут использоваться, например, оксиды металлов, карбиды, силициды, нитриды, бориды, а также ультрадисперсные порошки» [16].

Некоторые области применения КЭП:

- повышение твёрдости, износостойкости, жаростойкости деталей машин и механизмов;
- улучшение антифрикционных свойств;
- повышение коэффициента отражения и улучшение ряда других эксплуатационных характеристик.

КЭП находят широкое применение в различных отраслях промышленности.

Преимуществом метода электрохимического получения композиционных покрытий считается его простота, экономичность, надёжность и доступность для широкого применения.

Недостаток – получаемые покрытия не обеспечивают повышенных требований к долговечности и надёжности изделий, работающих в жёстких и особо жёстких условиях.

### 1.3.8 Газотермические покрытия

«Технологии нанесения покрытий методом напыления, можно разделить на две группы способов: газотермическое напыление и вакуумноконденсационное напыление. Наиболее успешно применяемым способом для нанесения защитного слоя методом напыления, является газотермическое напыление (рисунок 8)» [32].

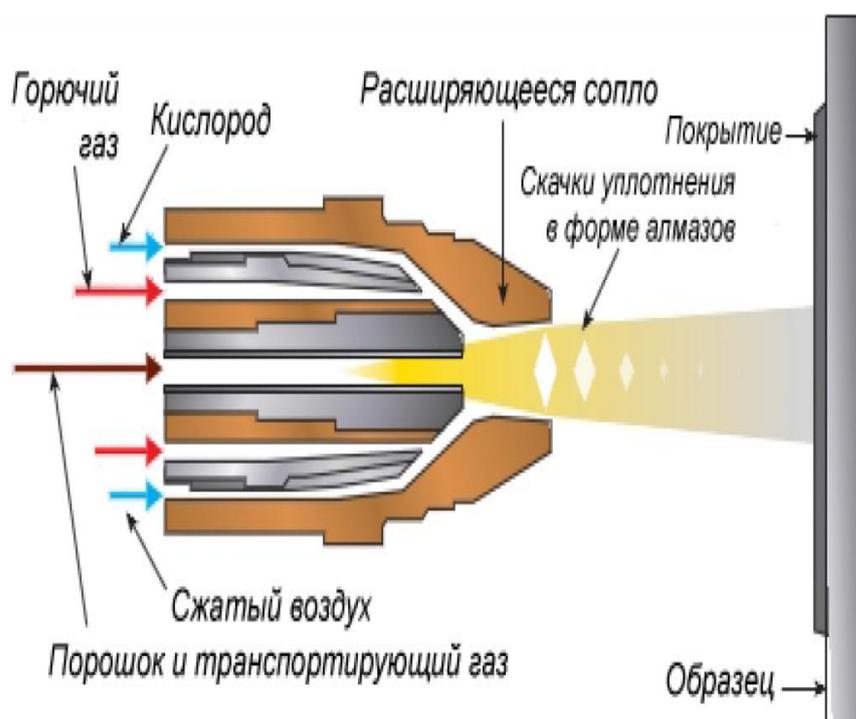


Рисунок 8 – Схема нанесения покрытий газотермическим способом

«Данный способ напыления самый производительный. Способ не имеет достойных альтернатив для получения жаростойких покрытий из оксидов (алюминия, хрома, циркония и т. д.) при изготовлении газовых турбин, реактивных двигателей» [32].



Рисунок 9 – Схема процесса ГТМ

«Отметим ряд особенностей:

- при движении по дистанции напыления частица находится в расплавленном или пластическом состоянии, активно взаимодействует с газами атмосферы;
- характеристики удара частицы о подложку определяют особенности формирования слоев;
- покрытие формируется путем наложения отдельных слоев.

Частица при ударе растекается по поверхности, что сопровождается высокой скоростью охлаждения, в интервале 104 –106 градусов в секунду, вследствие теплоотвода в основу» [12].

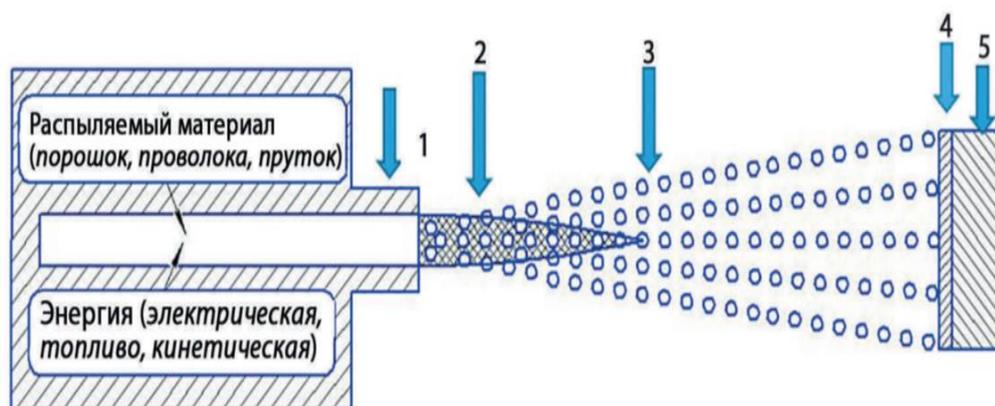


Рисунок 10 – Общая схема устройства ГТН

«Вследствие этой особенности для процессов ГТН характерны малые тепловые деформации и во многих случаях отсутствие структурных изменений в детали. Кроме того, здесь незначительны ограничения по составу наносимых материалов. Попадание последующих частиц приводит к росту толщины покрытия и формированию слоистой структуры (рисунок 11).

На свойства покрытий влияют многие факторы, связанные с характеристиками распыляющего устройства, исходного материала, параметров движения частиц по дистанции напыления и их взаимодействия с основой (рисунок 11). Создание определенного набора значений этих параметров составляет содержание разработки технологии нанесения покрытия» [12].

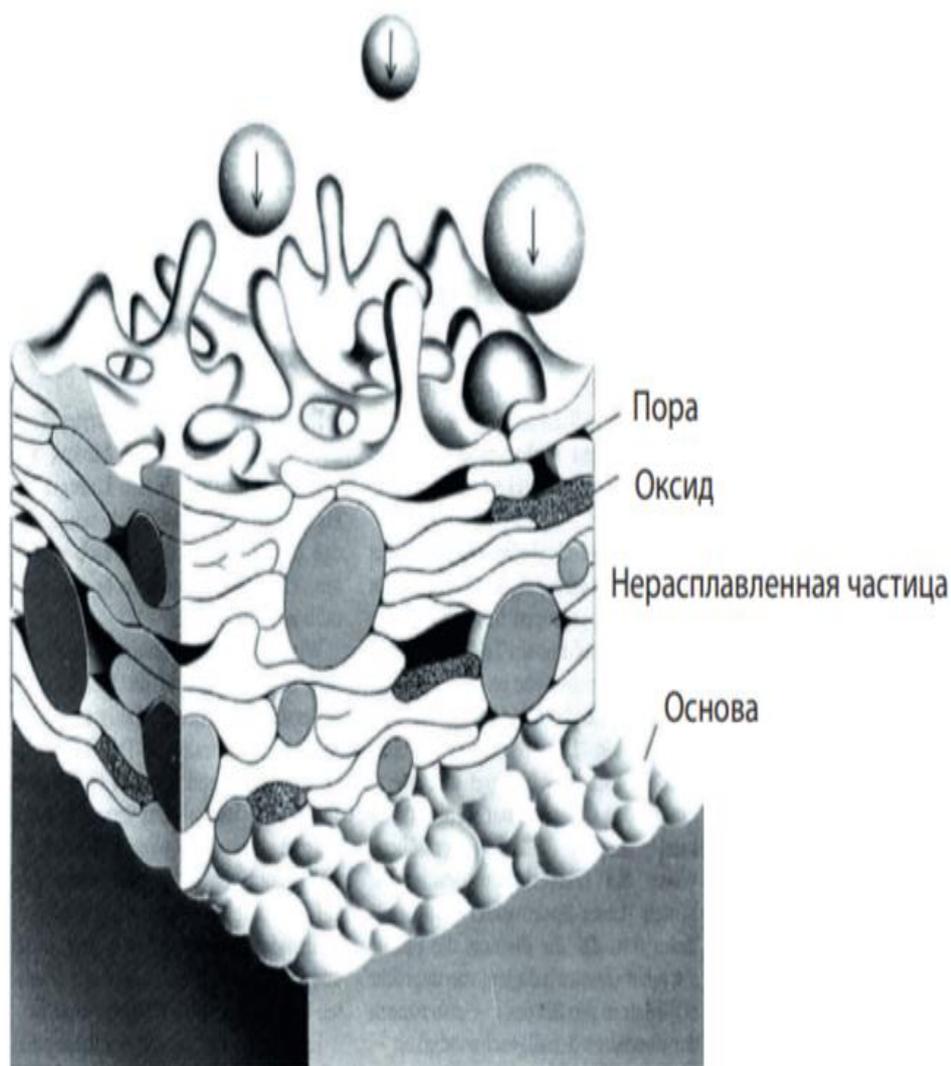


Рисунок 11– Схема формирования напыленного покрытия.

«В зависимости от технологии напыления и распыляемого материала в покрытии присутствует различное количество пор, микротрещин, не полностью расплавленных или вторично закристаллизовавшихся до удара о поверхность частиц, продуктов реакции материала частиц с газами атмосферы. Концентрированное тепловложение в распыляемый материал в сочетании с взаимодействием частиц с атмосферой при полете приводят к химическим изменениям в составе и структуре напыленных покрытий, а именно:

– селективное испарение легирующих элементов;

– изменение фазового состава металлических компонентов, например, изменения в твердых фазах в присутствии кислорода;

– образование стабильных оксидов, нитридов из активных металлов.

Эти соединения, с одной стороны, увеличивают интегральную твердость поверхности, что ведет к повышению износостойкости. С другой – снижают прочность соединения отдельных слоев покрытия» [12].

«Данный способ напыления самый производительный. Газотермическое напыление алюминиевых покрытий, разработка ИЭС им. Е.О. Патона. Работы в этом направлении ведутся постоянно, на сегодняшний день достигнуты хорошие показатели стойкости таких покрытий против растрескивания, и как следствие значительно увеличен срок службы обработанных резервуаров до 20-30 лет.

Неравномерность толщин после нанесения такого покрытия не будет превышать 20 %. Однако сформированное покрытие, это слой алюминия, а значит необходимых для повышения эксплуатационных свойств металла, интерметаллидных фаз не будет образовано» [12].

### **1.3.9 Вакуумно-конденсационные покрытия**

Вакуумное конденсационное напыление – метод нанесения покрытий, при котором материал образуется непосредственно в процессе напыления в виде паровой фазы или элементарных частиц.

Принцип вакуумного конденсационного напыления заключается в том, что исходный материал подвергается распылению до ионизированного парообразного состояния за счёт нагрева или механической бомбардировки ускоренным ионным потоком. Затем образовавшийся пар конденсируется на поверхности покрываемых изделий, которые находятся в той же рабочей камере, что и распределяемый материал.

Процесс включает три стадии:

1. Переход вещества из твёрдого или жидкого состояния в газообразное,

создание потока пара.

2. Направленный перенос продуктов испарения в виде элементарных частиц от испарителя до подложки (напыляемой поверхности).
3. Взаимодействие продуктов испарения с поверхностью подложки, зарождение и рост покрытия.

Поток частиц получают испарением или распылением материала посредством воздействия на него разными энергетическими источниками.

Некоторые области применения:

- производство ракетно-космической и авиационной техники, где используются жаростойкие, эрозиянностойкие и другие виды покрытий;
- инструментальная, приборостроительная промышленность;
- медицина.

«К недостаткам метода относят невысокую производительность процесса (скорость конденсации около 1 мкм/мин), повышенную сложность технологии и оборудования, низкие показатели энергетических коэффициентов распыления, испарения и конденсации» [16].

## 2 Методика проведения исследований

### 2.1 Методика проведения исследований процессов формирования покрытий

Изучив методы получения способов нанесения покрытий и получение интерметаллидов, было решено остановиться на двух наиболее перспективных методах с последующим отжигом для формирования интерметаллидов (рисунок 12).

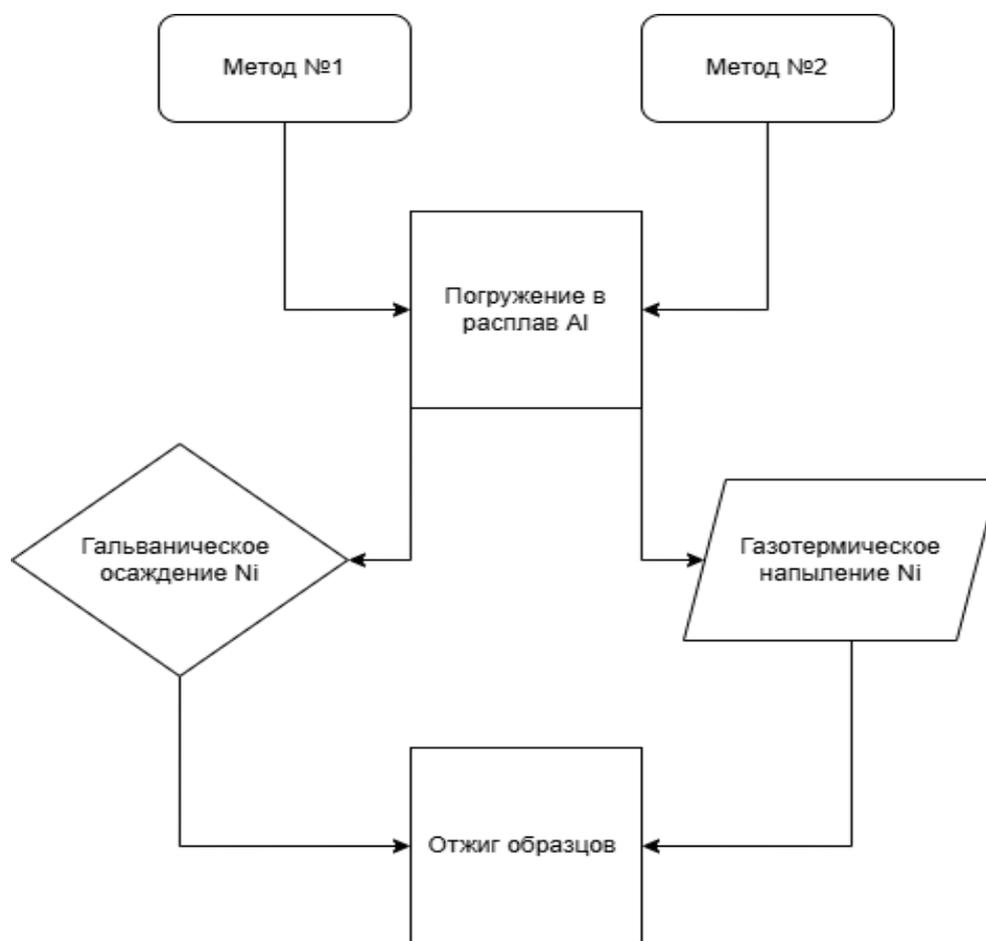


Рисунок 12 – Блок-схема методики формирования покрытий

### **2.1.1 Этап первый. Алюминирование**

В рамках исследования методов нанесения покрытий, начальный этап подготовки образцов, включая их обработку, а также последующее погружение в расплавленный алюминий, будет осуществляться по единой методике. В ходе второго этапа процесса нанесения никелевого слоя на алюминиевую основу, применяемые методики будут существенно отличаться. По завершении процедуры нанесения покрытий, последует этап формирования интерметаллидных соединений.

Подготовка образцов из железа (Fe) перед нанесением алюминиевого покрытия методом погружения в расплав требует внимательного подхода, чтобы обеспечить хорошую адгезию покрытия. Основные этапы подготовки:

#### **1. Подготовка поверхности.**

В лабораторных условиях удаляем все загрязнения, такие как масло, жир, ржавчина и окалина. Это можно сделать с помощью механической очистки (шлифовка, дробеструйная обработка) или химических методов (растворители, кислоты) если есть такая возможность.

#### **2. Обезжиривание**

После механической очистки образец необходимо обезжирить. Для этого можно использовать растворители, такие как ацетон или спирт, или специальные обезжиривающие составы.

#### **3. Сушка**

Необходимо убедиться, что поверхность образца полностью сухая перед погружением в расплав алюминия. Влага может привести к образованию дефектов в покрытии.

#### **4. Нагрев**

Перед погружением в расплав алюминия образец нужно предварительно нагреть до температуры, близкой к температуре расплава, чтобы минимизировать термический шок и улучшить адгезию.

#### **5. Погружение в расплав**

Образец нужно погрузить в расплавленный алюминий при контролируемой температуре (обычно около 700-750°C). Важно следить за временем погружения, чтобы избежать избыточного покрытия.

#### 6. Охлаждение

В процессе реализации научного исследования проводится комплексная подготовка специализированного аппаратного комплекса, в рамках которой осуществляется выбор лабораторной технологии нанесения покрытий.

Установка для исследования силы смачивания (Рис.12.) предназначена для исследования влияния флюсов на смачивание образцов в расплаве алюминия. Эти испытания выполняются по ГОСТ 23904-79 «Пайка. Метод определения смачивания материалов припоями».

Установка обладает следующими техническими характеристиками:

Напряжение питания	220В;
Диапазон температур исследуемых расплавов	200-1200 °С;
Высота подъема тигля	300мм;
Измеряемая сила	±0.8Н;
Режим работы	полуавтоматический;
Запись данных	цифровая на ПК;

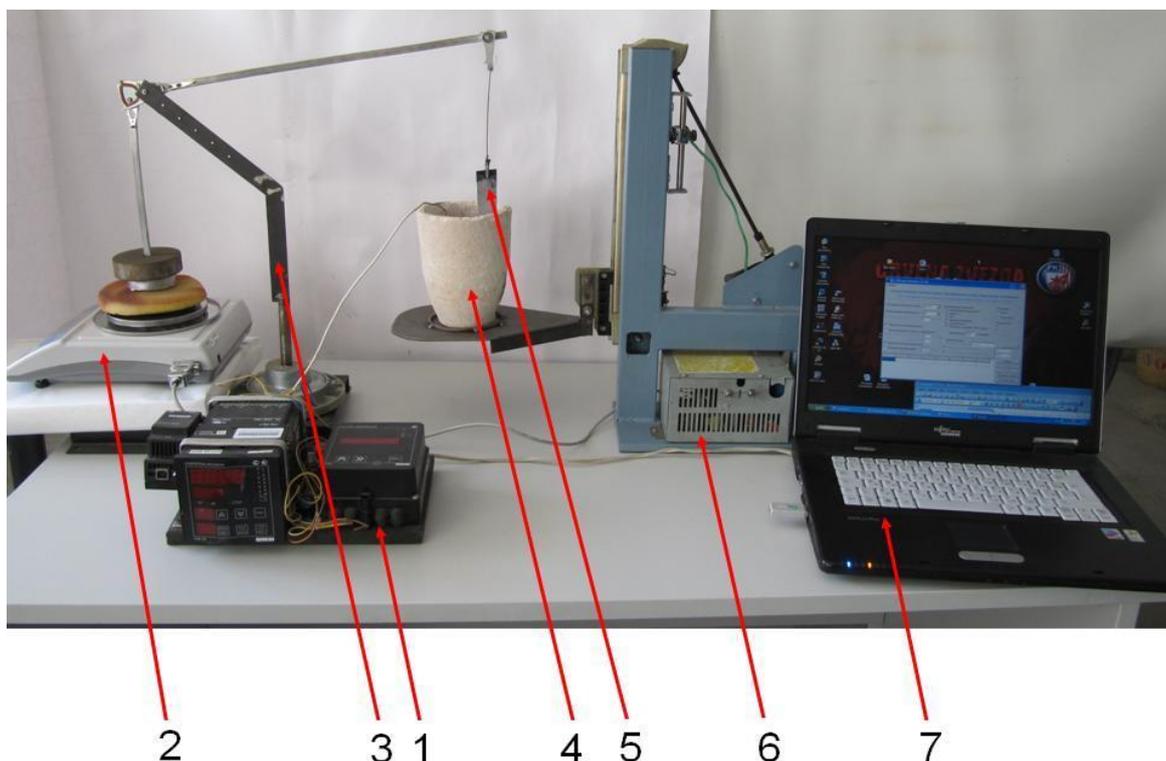


Рисунок 13 – Установка исследования силы смачивания:

1 - измеритель температуры, 2 - цифровых весов, 3 - опора рычажного подвеса, 4 - тигель с расплавом, 5 - образец, 6 - подъемный механизм с блоком питания, 7 - персональный компьютер

Функционирование установки осуществляется согласно следующему алгоритму. Подготовленный образец 6 фиксируется на зажимном устройстве одного из рычагов опоры 3. Тигель 4, содержащий расплав с необходимым химическим составом, монтируется на подъемный механизм 6. В процессе нагрева расплава до требуемой температуры в него погружаются образцы, соединенные с прибором для измерения температуры 1. После достижения расплавом заданной температурной отметки инициируется процесс регистрации данных на персональном компьютере 7, при этом данные передаются с цифровых весов 2. С использованием подъемного механизма 6 производится подъем тигля 4 с расплавом на определенную высоту, что позволяет части образца погрузиться в расплав. По истечении установленного

временного интервала тигель 4 с помощью подъемного механизма 6 возвращается в исходное положение. Завершается процесс записи информации с цифровых весов 2 на персональном компьютере 7.

Измеритель температуры является восьмиканальным микропроцессорным измерителем - регулятором ТРМ138 фирмы «ОВЕН» (рисунок 14), его функциональная схема приведена на рисунке 15. В качестве термопар применяются хромель-копелевые спаи.



Рисунок 14 – Измеритель - регулятор универсальный ТРМ 138

Восьмиканальный микропроцессорный измеритель - регулятор ТРМ138 предназначен для построения автоматических систем контроля и регулирования производственными технологическими процессами в различных областях промышленности, сельском и коммунальном хозяйстве.

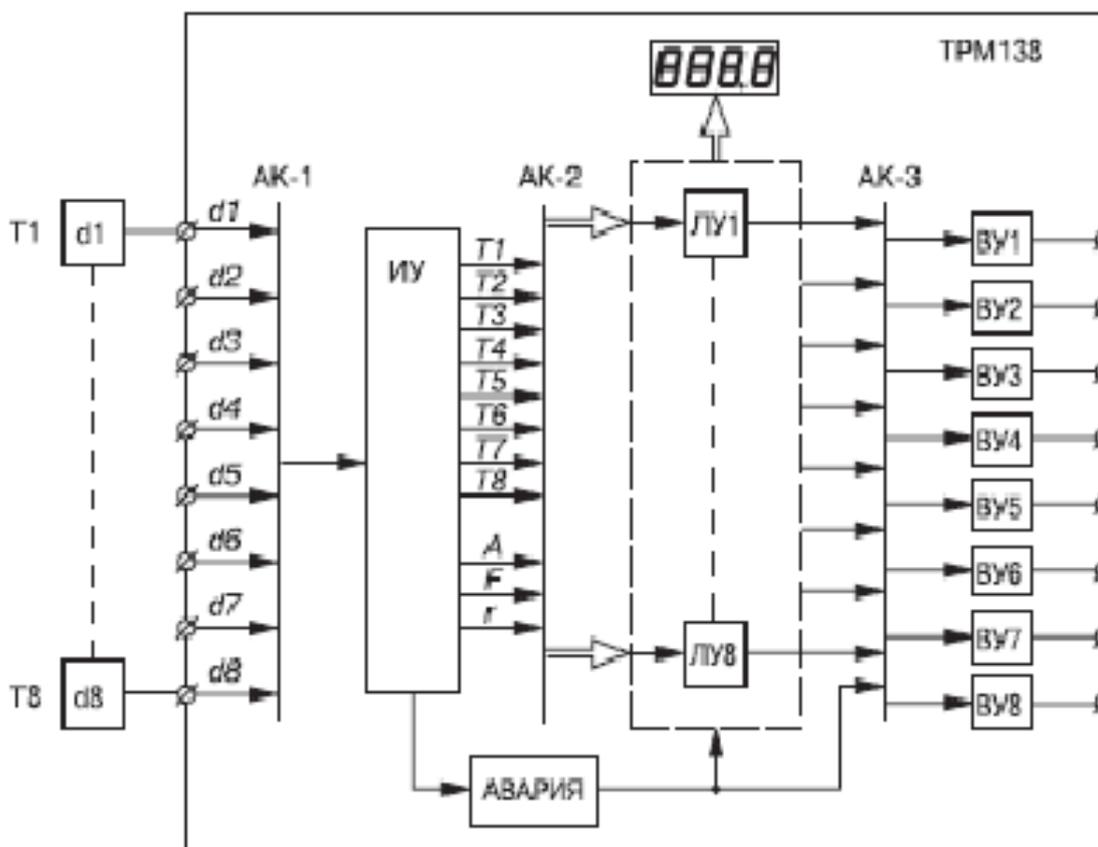


Рисунок 15 – Функциональная схема прибора ТРМ 138

В установке применены сертифицированные лабораторные весы ВМ-313 ОКБ «Веста» с цифровым выходом на компьютер в реальном масштабе времени. Весы обеспечивают:

- связь с ПК через интерфейс RS232 с оптической развязкой;
- взвешивание под весами;
- взвешивание в g, ct;
- взвешивание в процентах;
- рецептурное взвешивание;
- определение массы нестабильных образцов;
- разбраковку по массе ("больше - меньше") с выдачей управляющих сигналов (три выхода с оптической развязкой);
- подсчёт образцов (с автоматической функцией уточнения средней массы одного образца);

- компьютерную программу для регистрации и статистической обработки результатов измерений;

- юстировку с помощью внешней гири по действительному значению массы гири.

Структурный элемент механизма рычажного подвеса включает в себя прочное металлическое основание, вертикальную опору и систему рычагов. В качестве элементов качения используются специализированные подшипники, аналогичные тем, что применяются в конструкции жестких дисков компьютерных систем. Эти подшипники размещены в центральной части и на концах рычага. Для определения соотношения длин плеч рычага применяется метод статического взвешивания: один из грузов (образец) размещается на конце одного из плеч, в то время как другой груз используется для создания равновесия на противоположном плече. Такой метод позволяет минимизировать ошибку при расчете соотношения плеч и компенсировать возможные потери, вызванные трением в подшипниках.

По высоте весы выставляются таким образом, чтобы обеспечить горизонтальность рычага.

Теплоизоляция измерительных приборов обеспечивается несколькими плоскими шамотными кирпичами толщиной 20мм.

Подъемный механизм, оснащенный источником питания, функционирует на основе вторичного напряжения в 12 вольт, что гарантирует высокий уровень безопасности при использовании устройства в условиях повышенного риска. Оперативное управление процессами подъема и опускания механизма производится с помощью тумблерного переключателя. Погружение образца в расплавленный материал до заданной глубины осуществляется посредством таймера, который активируется при контакте образца с поверхностью расплава. Процесс извлечения образца контролируется визуально и начинается после достижения стабильного состояния процесса смачивания, что достигается путем изменения

направления движения механизма с помощью тумблерного переключателя. Для обеспечения безопасности в процессе перемещения механизма предусмотрены концевые датчики положения, которые предотвращают возможность превышения предельных границ хода устройства.

Персональный компьютер обеспечивает обмен данными с весами, фиксацию и отображение данных. После записи измерений они могут быть обработаны в других программах с целью уточнения максимальных и минимальных значений сил смачивания с учетом их пересчета через коэффициент плеча.

В ходе экспериментов данные регистрировались в форме графика, который характеризует зависимость изменения веса образцов от времени выдержки его в жидком припое (рисунок 16).

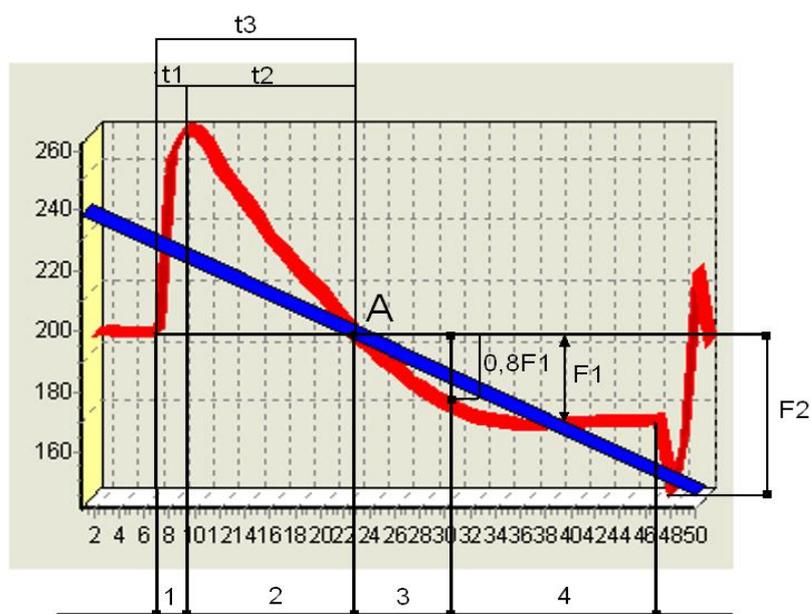


Рисунок 16 – Внешний вид графического отображения данных

Из графика определялись следующие параметры процесса:

- время начала смачивания  $t_1$ ;
- чистое время смачивания  $t_2$ ;
- время полного смачивания  $t_3$ ;

- сила смачивания  $F_1$ ;
- сила отрыва образца  $F_2$ .

Скорость смачивания стали расплавом определялась тангенсом угла между касательной к кривой в т. А и перпендикуляром к оси ординат.

График зависимости характеризует 4 этапа процесса смачивания стали расплавом (рисунок 16):

- 1) Касание торцом образца зеркала расплава. На образец действует выталкивающая сила;
- 2) Этап начала смачивания;
- 3) Этап равновесного состояния системы. Расплав продолжает смачивать образец;
- 4) Происходит подъем и отрыв образца от припоя

В рамках проведенного исследования, основываясь на анализе существующей научной литературы, было предложено применение флюса "NOCOLOC" в качестве активирующего агента для процесса пайки алюминиевых сплавов. Данный флюс классифицируется как эвтектический и принадлежит к системе KF-AlF<sub>3</sub>, характеризуясь температурой плавления в диапазоне от 560 до 570 градусов Цельсия. В ходе эксперимента была установлена толщина алюминиевого слоя, которая контролировалась в температурном интервале от 700 до 950 градусов Цельсия. Подготовка стальных пластин включала их тщательную очистку, обработку в кислотном травильном растворе, последующую промывку и нанесение водного раствора флюса "NOCOLOC". После нанесения флюса пластины подвергались сушке, после чего погружались в расплавленный алюминий, предварительно нагретый до требуемой температуры, и выдерживались в нем в течение 3-5 секунд.

Для измерения толщины алюминиевого покрытия использовался магнитный толщиномер, модель ТТ220, предназначенный для определения толщины покрытий. Это позволило оценить эффективность применения

флюса "NOCOLOC" и его влияние на качество алюминирования стальных пластин.



Рисунок 17 – Магнитный толщиномер TT220

### 2.1.2 Этап второй. Нанесение покрытия метод №1

«Никелирование – один из самых распространенных видов гальванических покрытий и одновременно одно из самых требовательных к соблюдению технологического процесса.

Для получения никелевых осадков в зависимости от из назначения применяют сульфатно-хлоридные, сульфаматные, борфторидные, хлоридные и другие электролиты. В промышленности чаще всего применяют два электролита для гальванического никелирования – сульфатный и сульфаматный. Последний имеет ограниченное применение для нанесения толстых малонапряженных слоев никеля.

Состав сульфатного электролита никелирования варьируется в достаточно широких пределах. Основными компонентами сульфатного электролита являются сульфат никеля, буферная добавка и хлориды. Дополнительно к основным компонентам в никелевый электролит вводятся добавки, повышающие электропроводность раствора – сульфат натрия или магния. Для активирования анодов в электролит вводят хлорид-ион в виде  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{NaCl}$ . Применение хлорида никеля предпочтительнее

(электролит Уоттса). Введение в раствор щелочных металлов способствует зашлачиванию прикатодного слоя и ухудшению качества покрытий» [13].

Важной особенностью анодного процесса – легкая пассивируемость никелевых анодов. Ее можно устранить, повышая концентрацию ионов водорода в растворе.

«Однако это приводит к снижению катодного выхода по току никеля. Катодный и анодный процессы очень чувствительны к концентрации ионов водорода, которая должна соответствовать рН 2,8-5,8. На катоде одновременно с никелем всегда выделяется водород. С уменьшением значения рН в объеме раствора выход по току никеля падает, при повышенных значениях рН<sub>0</sub> составляет 95-96 %. Из-за диффузионных ограничений по ионам гидроксония значение рН в прикатодном слое (рН<sub>s</sub>) выше, чем рН<sub>0</sub>, и может достигать таких значений, при которых образуются гидроксиды и основные соли никеля. Последние могут включаться в катодный осадок и влиять его свойства. Для поддержания постоянства рН и предотвращения образования гидроксида никеля в прикатодном слое в электролит никелирования вводят добавки, сообщающие ему буферные свойства. В качестве буферной добавки наиболее часто применяется борная кислота или ацетатный буфер, поддерживающие значение рН раствора на заданном уровне. Борная кислота регулирует рН не только в общем объеме электролита, но и в прикатодном слое, у которого вследствие разряда и выделения водорода непрерывно повышается уровень рН. При рН>4 осаждение никеля происходит через пленку образующегося гидроксида никеля. Для электролитов с низким значением рН более эффективными являются добавки фторидных соединений. Более эффективными буферными добавками являются некоторые насыщенные дикарбоновые кислоты, такие, как янтарная кислота (СН<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(СООН)<sub>2</sub> или ацетат никеля Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4Н<sub>2</sub>О. Выход по току никеля кроме кислотности электролита зависит от природы буферной добавки и температуры – возрастает с повышением последней. Применение

органических добавок позволяет получать блестящие покрытия непосредственно из электролитов никелирования» [13].

«В современных электролитах в качестве таких добавок используется четыре класса веществ:

- блескообразующие добавки первого рода (слабые);
- блескообразующие добавки второго рода (сильные);
- выравнивающие добавки;
- антипиттинговые добавки» [13].

«Выравнивающие добавки позволяют выравнивать микрорельеф металлируемой поверхности. Различают геометрическое и истинное выравнивание. Истинное выравнивание происходит под действием добавок, когда на микровпадинах металл растет быстрее, чем на микровыступах. Антипиттинговая добавка способствует более легкому отделению пузырьков воздуха от поверхности катода и предотвращению явления питтинга. Выделение водорода является неизбежной побочной реакцией на катоде. Все органические добавки будут давать включение серы в никелевое покрытие, и ухудшать его пластичность, повышать хрупкость. По этой причине следует строго контролировать содержание органики и продуктов разложения добавок в электролите. Сульфатный электролит никелирования для решения практических задач чаще всего используют сульфатный электролит (таблица 2), так как вещества, которые в него входят, наиболее доступны, он прост в приготовлении и обслуживании» [13].

Таблица 2 – Составы сульфатных электролитов никелирования [13]

Компоненты электролита и режим работы	Номер электролита				
	1	2	3	4	5
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	140–200	150-200	70-75	300-350	180
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30–40	-	-	45-60	30
$\text{NaCl}$	10	10-15	5-10	-	-
$\text{H}_3\text{BO}_3$	25-30	25-30	25-30	30-40	25
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	60-80	40-50	40-50	-	-
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	50-60	-	-	-
$\text{NH}_4\text{Cl}$	-	-	-	-	25
pH	5,2-5,8	5,0-5,5	5,6-5,8	1,4-4,5	4,0-5,5
Катодная плотность тока $i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	0,5-0,8	0,5-2,0	0,5-1,0	2,5-10	2-10
Температура, °С	20-55	20-30	17-27	45-65	45-60

«Основным компонентом сульфатного электролита является сульфат никеля  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . В электролит вводят также хлорид никеля  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Если концентрация  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  не превышает 300 г/л, в электролит для увеличения электропроводности иногда вводят  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Сульфат натрия обладает значительно большей электропроводностью, однако магний включается в никелевые покрытия, при этом они становятся более мягкими и светлыми.

В качестве буферного соединения наиболее широко применяется борная кислота. Борная кислота регулирует pH не только в общем объеме электролита, но и в прикатодном слое, у которого вследствие разряда и выделения водорода непрерывно повышается уровень pH. Для электролитов с низким значением pH более эффективными являются добавки фторидных соединений» [13].

Для реализации установки и проведения электролиза необходимо сконструировать электрическую цепь в строгом соответствии с предоставленной схемой.

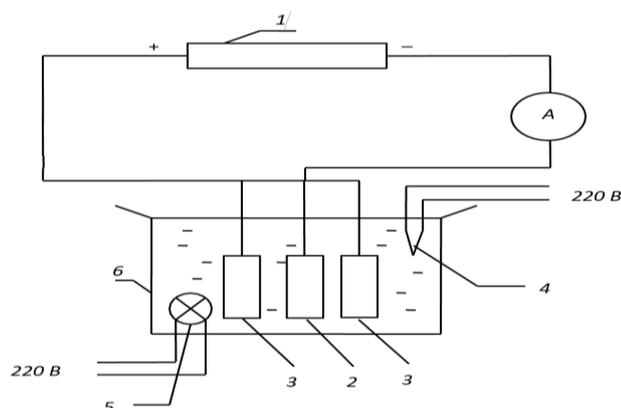


Рисунок 18 – Схема экспериментальной установки металлизации:

- 1 - источник постоянного тока; 2 - катод; 3 - растворимые никелевые аноды;
- 4 - устройство для нагрева электролита;
- 5 - насос для циркуляции электролита; 6 - ванна с электролитом

Для дальнейших экспериментов был выбран блок питания DC POWER SUPPLY HY3005 (рисунок 19).



Рисунок 19 – Блок питания DC POWER SUPPLY HY3005

Приборы серии НУ-3000 и НУ-5000 являются регулируемыми источниками питания постоянного тока с возможностью настройки выходного напряжения и выходного тока. Блок питания этой серии со светодиодными дисплеями, с аналоговыми дисплеями, и с ЖК-дисплеями.



Рисунок 20 – Экспериментальная установка металлизации

«Подготовка раствора:

Ванна заполняется дистиллированной водой на 1/2 или 2/3 объема и нагревается до температуры 70 °С. В воду, осторожно, при непрерывном помешивании, последовательно вводится борная кислота, сернокислый никель и хлористый никель. Емкость доливается до рабочего уровня» [13].



Рисунок 21 – Внешний вид анода и катодов

«После введения основных компонентов электролита раствор перемешивается в течение 30 мин. Для дополнительной химической очистки в электролит вносят 3 г/л активированного угля и интенсивно перемешивают в течение 30 мин. Далее приготовленный сульфатный электролит отфильтровывается. В очищенный электролит вводят блескообразователи. Доводят рН до требуемого значения» [13].

«Подготовка поверхности основного металла» [13].

«Травление поверхности образцов проводим в растворе следующего состава: кислота соляная, техническая 200 г/л, уротропин, технический 40-50 г/л. После травления основного металла в растворах указанного состава проводится промывка образцов под струей водопроводной воды с последующей сушкой при температуре 100-150 °С в течение 10-15 минут. Далее мы включаем источник тока, и устанавливаем по амперметру силу тока в цепи, соответствующую плотности тока на катоде, равной (0,2; 0,4; 0,6; 0,8) А/дм<sup>2</sup>. Вводим электролиз в течение 30 минут. Во время электролиза поддерживаем постоянную силу тока в цепи и контролируем температуру электролита. По истечении времени осаждения выключаем источник тока. Образец с осажденным никелевым покрытием несколько раз промываем водой, затем просушиваем в сушильном шкафу 10-15 минут при температуре 100-150 °С» [13].

### **2.1.3 Этап второй. Нанесение покрытия метод №2**

В рамках последующей стадии обработки алюминированных стальных образцов осуществляется нанесение никелевого слоя. Данный процесс выполняется методом газотермического напыления, что обеспечивает равномерное распределение никеля по поверхности изделия и способствует улучшению его защитных свойств. В процессе экспериментальных исследований создание специализированного оборудования для напыления никелевого покрытия в лаборатории оказалось непрактичным. В связи с этим,

для выполнения данной операции, образцы были переданы в промышленную организацию АВТОВАЗ, обладающую необходимыми технологическими возможностями.

#### 2.1.4 Этап третий. Отжиг

Для формирования высококачественного жаропрочного интерметаллического слоя системы Fe-Al-Ni, экспериментальные образцы подвергнутся процедуре отжига в специализированной печи. В ходе данного термического воздействия планируется модифицировать параметры процесса, включая продолжительность выдержки и температурный режим, с целью оптимизации структуры и свойств получаемого материала.

Таблица 3 – Параметры испытаний образцов

№ п/п	Режимы, Термообработки.	Вес, до ТО, г	Вес, после ТО, г.
1	T=400°C t=5 ч	2,396	2,392
2	T=400°C t=25 ч	2,574	2,572
3	T=510°C t=5 ч	2,632	2,630
4	T=510°C t=25 ч	2,476	2,475
5	T=620°C t=5 ч	2,562	2,564
6	T=620°C t=25 ч	2,456	2,459

Таблица 4 – Параметры испытаний образцов

Маркировка	Температура отжига, °С	Время выдержки, мин
1	700	30
2	700	150 (2,5 ч)
3	700	300 (5 ч)
4	800	30
5	800	150 (2,5 ч)
6	800	300 (5 ч)
7	900	30
8	900	150 (2,5 ч)
9	900	300 (5 ч)

Для создания эффективной технологии получения интерметаллических соединений в системе железо-алюминий-никель необходимо добиться стабильного и высококачественного получения фаз  $Fe_3Al$  и  $Al_3Ni$ .

## 2.2 Методика проведения исследований химических свойств

В целях оценки эффективности проведенных экспериментов, образцы подлежат рентгеноспектральному и металлографическому анализу по завершении экспериментальной фазы. Анализ результатов поможет выявить закономерности в поведении образцов при различных условиях и даст возможность скорректировать параметры экспериментов для достижения наилучших результатов.

Для исследования макроструктуры используется комплекс для проведения металлографии на базе микротвердомера ПМТ-3М, состоящий из микротвердомера ПМТ-3М – 1, микрофотонасадки – 2, цифровой фотокамеры – 3, переходного кольца – 4 и ПК – 5 (рисунок 22).

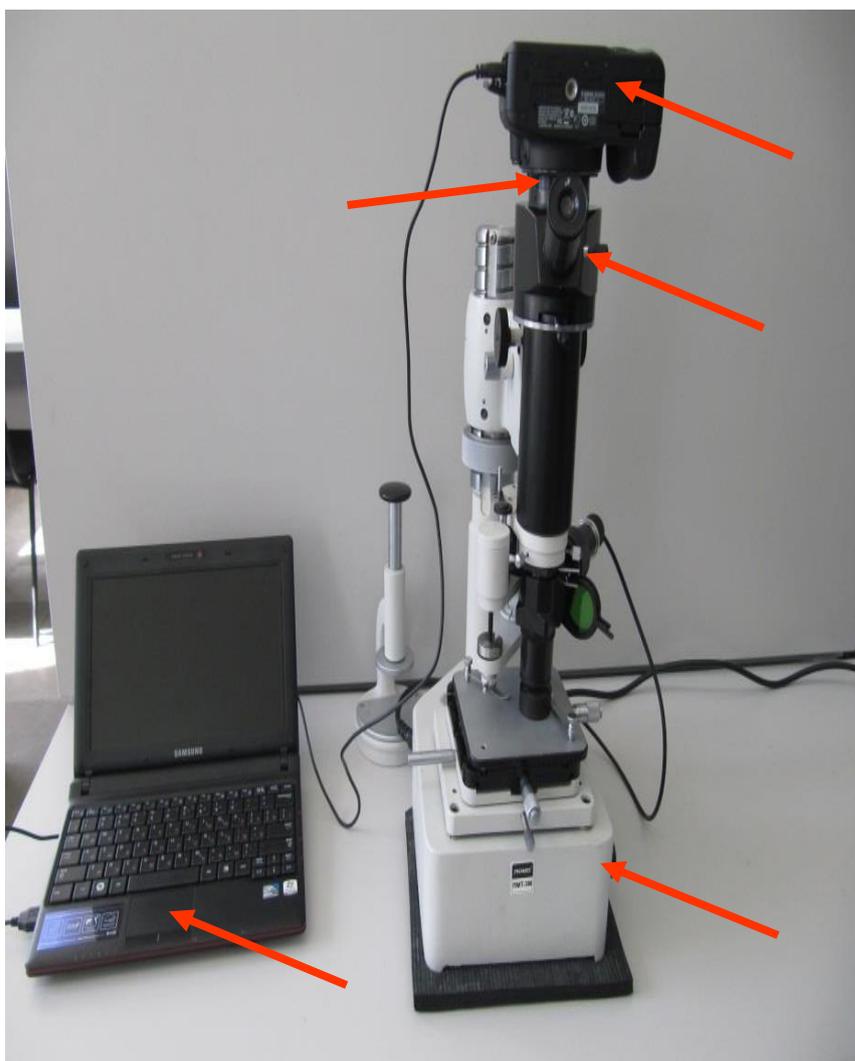


Рисунок 22 – Внешний вид комплекса для металлографии

Рентгеноспектральный анализ проводился в условиях ОАО «АВТОВАЗ» 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 и в условиях ФГУП НИАР на комплексе, состоящем из автоэмиссионного растрового микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss SUPRA 55VP в комплекте с энергодисперсионным спектрометром Inca Energy 350, волновым спектрометром Inca Wave 500 и системой регистрации и анализа дифракции отраженных электронов HKL EBSD Premium System.

Образцы для исследований представляли собой шлифованные поверхности поперечного сечения слоистого металла из Ст3 и алюминиевой прослойки, а также из Ст3 и слоев алюминий + легирующий элемент. Образцы для этого протравливались на алюминий реактивом Келлера (2,5 %  $\text{HNO}_3$ , 1,5%  $\text{HCl}$ , 1 %  $\text{HF}$ , остальное - вода), на титан – в 4 % спиртовом растворе азотной кислоты. Последовательность проведения измерений была подобной для всех образцов.

В ходе первоначального этапа исследования проводилась регистрация изображений исследуемой поверхности с использованием метода вторичных электронов при умеренном увеличении масштабов.

Это позволяло выявить характерные структурные изменения в слое материала, простирающемся от никелевого до стального слоя, в зависимости от его толщины. При выявлении специфических особенностей проводилось детальное изучение данных участков с применением более высокого уровня увеличения для получения детализированных изображений.

На следующем этапе исследования осуществлялось определение элементного состава алюминиевого наполнителя как на обширных участках поверхности, так и на отдельных локализованных зонах. Основное внимание уделялось определению соотношения железа и алюминия в составе наполнителя.

В последующем, для анализа структурных характеристик, проводилась дифракция рентгеновских лучей с получением дифракционных картин, как с отдельных участков поверхности "матрицы", так и с областей, где присутствовали выделения, такие как карбиды или интерметаллиды. Синхронный анализ элементного состава и дифракционных данных одного и того же участка поверхности обеспечивает более высокий уровень достоверности в определении принадлежности выделений к конкретному классу веществ.

### **3 Результаты исследования**

#### **3.1 Визуально измерительный контроль образцов**

В процессе проведения экспериментальных исследований были подготовлены образцы для последующей процедуры диффузионного отжига с использованием двух различных методов нанесения покрытий.

Первый метод включал в себя погружение образцов в расплавленный алюминий, что позволяло достичь равномерного и прочного алюминиевого покрытия на стальной основе. После этого на образцы гальваническим осаждением наносился никелевый слой, который должен был придать им дополнительные защитные свойства.

Однако, несмотря на первоначально успешное формирование алюминиевого покрытия, последующий этап нанесения никелевого слоя выявил ряд серьёзных проблем, связанных с адгезией никелевого покрытия к алюминиевому основанию.

Эти проблемы оказались настолько значительными, что привели к отслоению никелевого покрытия от алюминиевой основы, что, безусловно, негативно сказалось на общем качестве и функциональности образцов.

Таким образом, проведённые исследования позволили выявить критические моменты в технологии нанесения покрытий, которые требуют дополнительного изучения и модификации методов, чтобы обеспечить надёжное и долговечное соединение слоёв, что является необходимым условием для получения высококачественных и устойчивых к внешним воздействиям материалов.

Процесс электролитического осаждения никеля на алюминиевых подложках характеризуется определенными трудностями, обусловленными высоким электроотрицательным потенциалом алюминия.

Это свойство алюминия приводит к проблемам адгезии никелевого

покрытия, что влечет за собой возможные дефекты, такие как недостаточное сцепление между слоями, образование дефектов в виде пузырьков и трещин, что, в свою очередь, снижает механическую прочность и эксплуатационную надежность покрытия.

На основании проведенного анализа факторов, обуславливающих отсутствие положительного эффекта от применения данной технологии, можно сделать вывод о том, что метод нанесения никелевого покрытия на алюминиевые субстраты не обеспечивает получение качественного покрытия, способного выдерживать высокие эксплуатационные нагрузки.

Причинами плохой адгезии могли стать:

- Низкая плотность тока (например, менее 2 А/дм<sup>2</sup>) может привести к образованию неоднородного покрытия и увеличению времени процесса.

- Высокая плотность тока (выше 10 А/дм<sup>2</sup>) может вызвать проблемы с адгезией, а также привести к образованию пор и трещин в покрытии.

Так же не стоит исключать что одним из аспектов, который может привести к ухудшению сцепления, является некачественная подготовка поверхности образца перед нанесением никелевого покрытия.



Рисунок 23 – Стальной образец с покрытием Al и последующим Ni

Второй метод нанесения покрытий заключающийся в послойном нанесении на Fe слоя Al методом погружения в расплав, и последующем газотермическом напылении, при визуальном измерительном контроле образцов не выявил дефектов. В следствии чего в третьем этапе, этапе целью которого было создания интерметаллидных слоев, было проведено 6 экспериментов по диффузионному отжигу на низких температурах в диапазоне от 400-620°C с выдержкой по времени 5 и 25 часов. И рядом экспериментов в диапазоне от 700-900°C с выдержкой по времени 30 минут, 2,5 часа, и 5 часов.

### **3.2 Формирование интерметаллидов в диапазоне 400-620 °C**

В рамках проведения экспериментальных исследований для определения характеристик покрытия, были выполнены отборы проб из различных участков исследуемого образца.

Пробы были взяты непосредственно с основного металлического субстрата в областях, подвергшихся обработке алюминиевым и никелевым покрытиями, а также из предполагаемых зон формирования интерметаллидных соединений. Это позволило провести детальный анализ распределения и свойств компонентов в структуре покрытия.

В ходе проведения металлографического анализа испытываемых образцов проходящих отжиг при температурном диапазоне от 400-620°C и временем выдержки 5 и 25 часов были получены результаты (таблица 5).

Эти данные позволили нам получить представление о свойствах и характеристиках исследуемых материалов после проведения термической обработки.

Таблица 5 – Результаты металлографического исследования

Образец №	Режимы, термообработки	Вес до	Вес после	№ Проб	Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Net Int.				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
Образец 1	T=400°C t=5 ч	2,396	2,392	1	PK	4.12	7.52	205.91	0.06				
					NiK	95.88	92.48	2306.95	0.01				
				2	OK	2.11	3.69	38.54	0.07				
					AlK	88.26	91.51	9272.11	0				
					FeK	8.68	4.35	294.58	0.02				
					NiK	0.95	0.45	22.85	0.21				
				3	AlK	60.86	76.29	4556.64	0				
					FeK	39.14	23.71	1344.46	0.01				
				4	FeK	100	100	3363.46	0.01				
				Образец 2	T=400°C t=5 ч	2,396	2,392	1	PK	4.38	7.99	193.65	0.06
									FeK	0	0	0	0
									NiK	95.62	92.01	2029.41	0.01
2	P K	3.97	7.26					176.3	0.06				
	FeK	0	0					0	0				
	NiK	96.03	92.74					2054.85	0.01				
3	C K	53.41	71.87					426.57	0.01				
	O K	12.18	12.31					142.4	0.02				
	NaK	0.3	0.21					17.57	0.13				
	AlK	18.25	10.93					1619.4	0.01				
	SiK	0.2	0.12					16.66	0.23				
	CaK	0.31	0.12					22.64	0.17				
	CrK	0.25	0.08					14.29	0.26				
	FeK	14.32	4.14					514.33	0.01				
4	NiK	0.77	0.21					19.24	0.19				
	AlK	67.06	80.82					5466.37	0				
5	FeK	32.94	19.18					1146.24	0.01				
	AlK	63.07	77.95					4838.87	0				
6	FeK	36.93	22.05					1267.29	0.01				
	MnK	0.7	0.71					28.9	0.22				
Образец 3	T=510°C t=5 ч	2,632	2,630					1	PK	6.74	12.05	345.07	0.02
									NiK	93.26	87.95	2261.19	0.01
								2	OK	5.12	9.25	89.26	0.04
									AlK	75.59	80.9	5991.29	0
				FeK	14.41	7.45	440.81		0.02				
				NiK	4.87	2.39	102.72		0.07				
				3	AlK	60.15	75.75	4443.36	0				
					FeK	39.85	24.25	1361.43	0.01				
				4	FeK	100	100	3349.35	0				
				Образец 4	T=510°C t=25 ч	2,476	2,475	1	PK	7.12	12.69	331.96	0.02
									NiK	92.88	87.31	2047.71	0.01
								2	OK	0	0	0	0
AlK	36.42	54.29	840.86						0.02				
FeK	61.12	44.02	846.45						0.01				
NiK	2.46	1.69	22.66						0.18				
3	AlK	45.18	63.04					2187.47	0.01				
	FeK	54.82	36.96					1441.32	0.01				
4	MnK	0.58	0.59					24.46	0.27				
	FeK	99.42	99.41					3314.14	0				

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Образец 5	T=620°C t=5 ч	2,562	2,564	1	P K	6.85	12.23	343.14	0.02
					NiK	93.15	87.77	2210.74	0.01
				2	O K	3.56	8.67	82.81	0.04
					AlK	34.34	49.64	1788.37	0.01
					P K	0.65	0.82	32.86	0.14
					FeK	1.47	1.03	73.09	0.12
					NiK	59.99	39.85	1519.43	0.01
				3	AlK	57.31	73.53	4046.2	0
					FeK	42.69	26.47	1438.98	0.01
				4	FeK	100	100	3239.47	0
				5	FeK	100	100	3267.4	0
				6	AlK	57.92	74.02	4147.97	0
					FeK	42.08	25.98	1428.55	0.01
				7	AlK	34.86	52.55	1961.81	0.01
					FeK	65.14	47.45	2205.16	0.01
				8	MnK	0.71	0.72	29.21	0.22
FeK	99.29	99.28	3246.75		0				

Чтобы определить концентрацию компонентов в фазах и количественное соотношение фаз, используют правило отрезков при помощи диаграмм состояния (рисунок 24):

1. Через конфигуративную точку, то есть точку, характеризующую состояние сплава, проводят коноду – горизонтальную линию до пересечения с линиями, ограничивающими данную область.
2. Проекция точек пересечения на ось концентраций показывают составы фаз.
3. Длины отрезков коноды между конфигуративной точкой и точками, определяющими составы фаз, обратно пропорциональны количествам этих фаз.

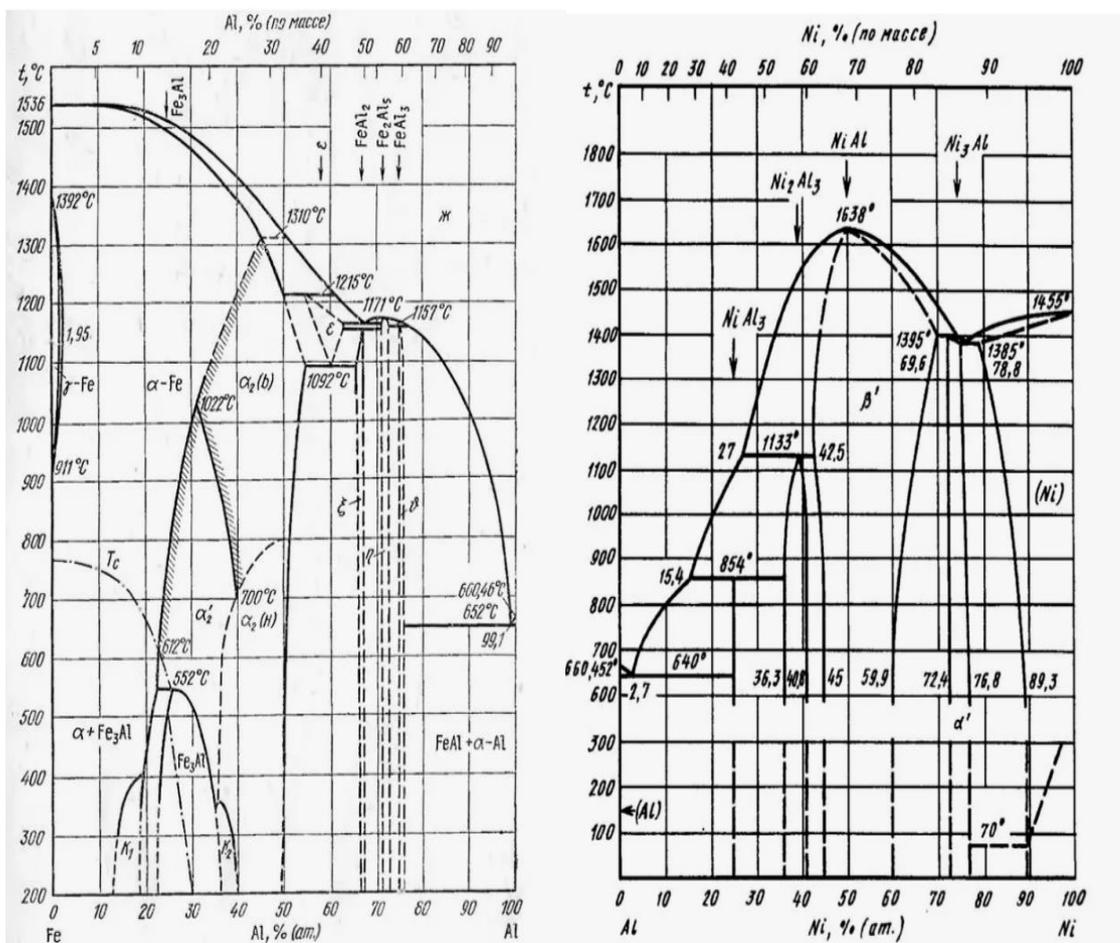


Рисунок 24 – Диаграммы состояния Fe-Al и Al-Ni

Металлографическое исследование первичного образца (рисунок 25) выявило следующие результаты, эти данные были систематизированы и представлены для удобства восприятия в (таблица 5).

В первой точке анализа преобладал NiK, что свидетельствует о сохранности никелевого слоя без значительного диффузионного взаимодействия с алюминием. Во второй точке наблюдалось максимальное массовое содержание алюминия, достигающее 88.26%, при этом также были обнаружены интерметаллидные фазы, но в минимальных количествах. В третьей точке процентное содержание алюминия уменьшилось, при анализе с помощью диаграммы состояния Fe-Al, были выявлены вкрапления интерметаллидов фазы FeAl<sub>3</sub>. Четвертая точка пробы демонстрировала полное отсутствие других элементов, с 100% концентрацией железа.

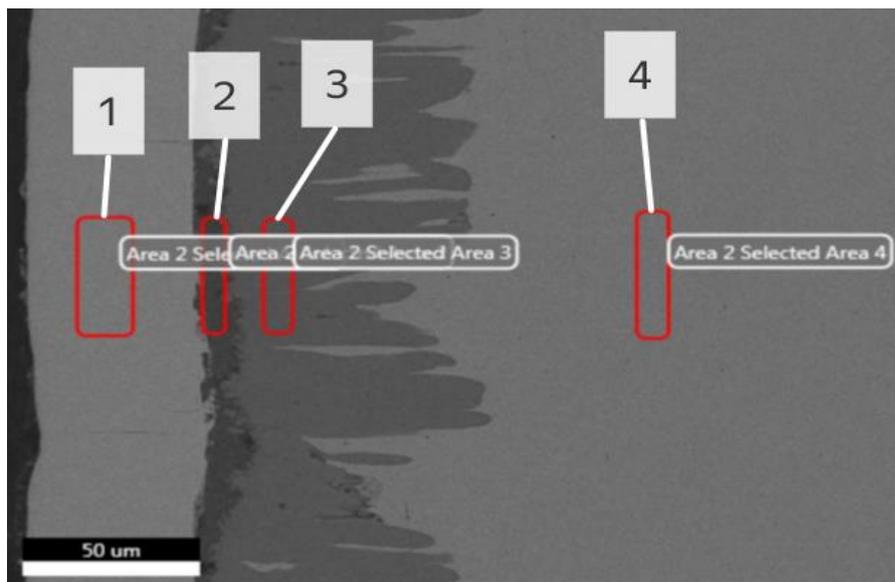


Рисунок 25 – Микроструктура 1 стального образца с нанесёнными покрытиями Al-Ni

Второй образец (рисунок 26), подвергшихся термической обработке в виде отжига при температуре 400 °С с выдержкой в течение 25 часов. Результаты анализа первого образца выявили практически полное преобладание никеля (NiK) в первой исследуемой точке. Это свидетельствует о недостаточности температуры и продолжительности отжига для эффективного диффузионного процесса никеля в алюминий (Al).

Во второй исследуемой точке аналогично наблюдалось доминирование никеля. Третий анализируемый участок показал, что процентное соотношение алюминия составляет 10,93%, при этом были обнаружены новые элементы с низким уровнем концентрации, включая углерод (С К), кислород (О К), натрий (NaK), кремний (SiK), кальций (CaK), хром (CrK), железо (FeK) и никель (NiK). Наблюдаемая неравномерность интерметаллидной фазы в четвертой и пятой точках указывает на формирование интерметаллидов, связанных с системой Fe-Al, в частности, с чередующимися слоями интерметаллидной фазы FeAl<sub>2</sub>. В шестой точке было зафиксировано

содержание железа на уровне 99,3% и присутствие марганца (MnK) в количестве 0,7%.

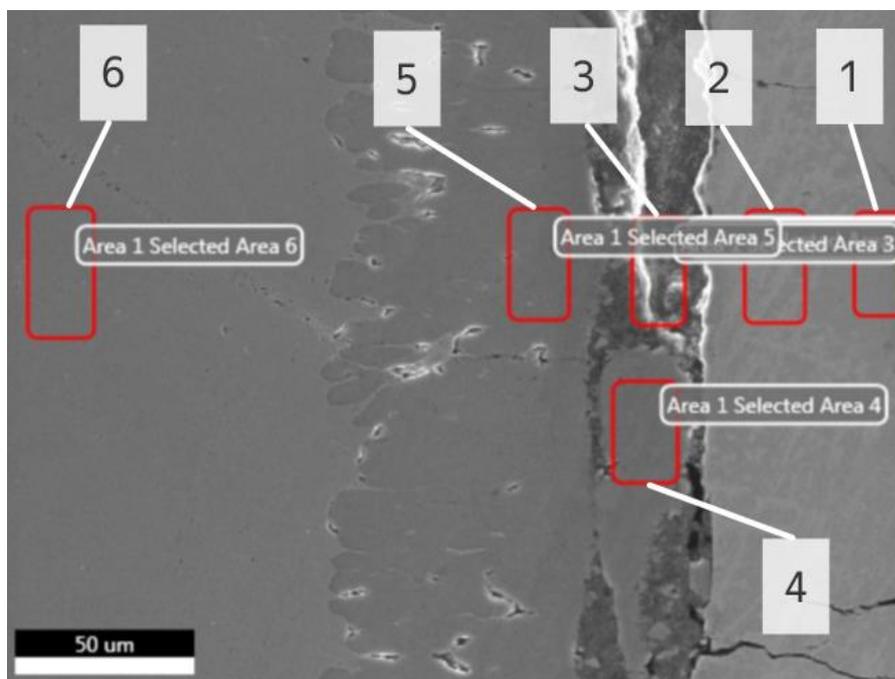


Рисунок 26 – Микроструктура 2 стального образца с нанесёнными покрытиями Fe-Al-Ni

Третий образец (рисунок 27), подвергшийся обработке в печи при температуре 510 °C на протяжении пяти часов, в первой пробной серии показал наличие никеля на уровне 100%. В последней четвертой серии пробы было обнаружено полностью содержание FeK. В ходе эксперимента было зафиксировано, что при данных условиях отжига алюминий начал диффузию не только в железо, но и в никель, что привело к формированию интерметаллидной фазы  $Ni_3Al$  в второй точке.

В третьей точке алюминий продолжил активно диффундировать в железо, формируя фазу  $FeAl_3$ , как и в двух предыдущих образцах. Таким образом, можно сделать вывод о том, что температура и время обработки образцов оказывают значительное влияние на процессы диффузии и

образования интерметаллидных соединений.

Наблюдаемое увеличение содержания FeK в четвертой серии проб может свидетельствовать о более интенсивном взаимодействии алюминия с железом при повышенной температуре.

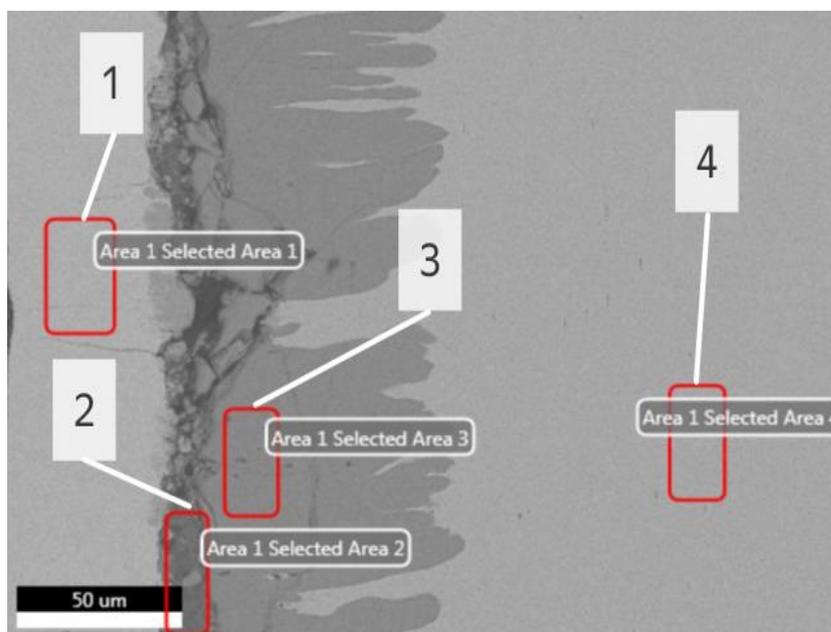


Рисунок 26 – Микроструктура 3 стального образца с нанесёнными покрытиями Fe-Al-Ni

Четвертый образец так же, как и третий отжигался при температуре 510 градусов, однако время выдержки составило 25 часов. По полученным результатам в первой пробе (рисунок 27) процентное содержание NiK 92, 88% и 7,12% составил РК. Во второй точке зафиксированы фазы интерметаллидных соединений по диаграмме состояния Fe-Al мы попадаем в фазу  $\epsilon$ .

Третья проба проявляет фазу  $FeAl_2$ . Последняя точка состоит из 99,29% FeK, и MnK- 0,58%.

Интересно отметить, что при увеличении времени отжига до 25 часов, мы наблюдаем значительное изменение в структуре образца. Если в предыдущих пробах фазовые переходы были менее выражены, то здесь, судя

по полученным данным, процесс диффузии компонентов достиг своего пика.

Это подтверждается и изменениями в процентном соотношении элементов, где FeK и MnK демонстрируют стабилизацию, что может свидетельствовать о начале формирования более устойчивой микроструктуры.

Таким образом, длительный отжиг при данной температуре оказывается критически важным для достижения желаемых свойств материала.

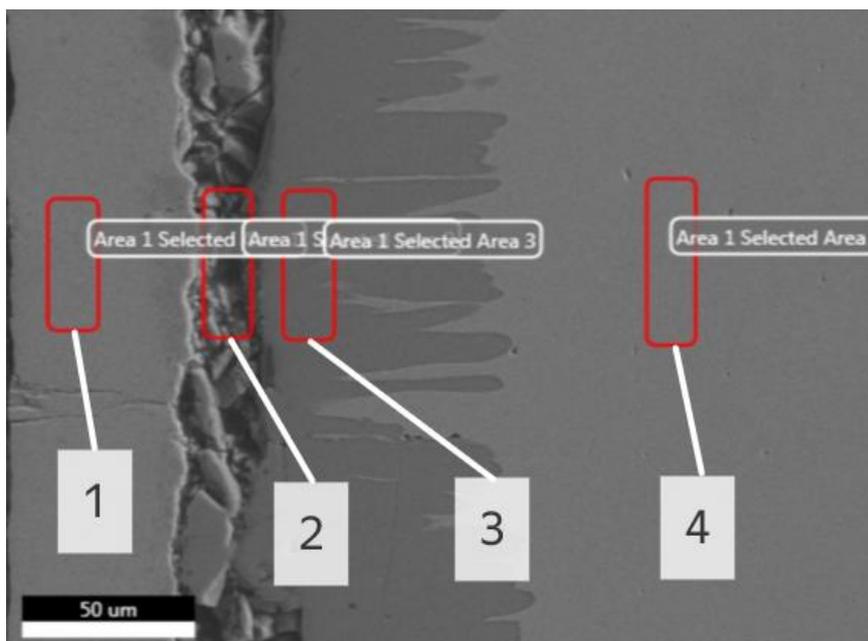


Рисунок 27 – Микроструктура 4 стального образца с нанесёнными покрытиями Fe-Al-Ni

Термическая обработка пятого образца проводилась в печи при 620 °С в течение пяти часов. Визуальный анализ микроструктуры (рисунок 28) выявил слоистые структуры интерметаллидных фаз.

В центре интерметаллидной структуры первый анализ показал содержание никеля (Ni) на уровне 87,77%, указывая на неравномерную интеграцию интерметаллидных включений. На границе между слоями второй анализ выявил фазы  $Ni_2Al_3$  и  $NiAl$  с содержанием 49,64% и 39,85% соответственно.

Третий анализ, показывая высокий уровень алюминия (Al) в 73,53%,

указывает на присутствие фазы  $Fe_3Al_3$  по диаграмме состояния Fe-Al. Четвертый и пятый анализы показали 100%-ное содержание железа (Fe). Шестой анализ также выявил включение  $Fe_3Al_3$ .

В седьмом анализе обнаружены алюминий (AlK) и железо (FeK) в соотношении 52,55% и 47,45% соответственно. В заключительной точке анализа было обнаружено содержание железа (FeK) на уровне 99,29%.



Рисунок 28 – Микроструктура 5 стального образца с нанесёнными покрытиями Al-Ni

Исследования состава материалов на различных уровнях образцов свидетельствуют о проведении сложных диффузионных процессов элементов в ходе термической обработки, что оказало существенное воздействие на химические свойства конечного изделия. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что температурный интервал обработки в диапазоне 400-620 °C и продолжительность воздействия имеют решающее значение для распределения легирующих компонентов и формирования микроструктуры образца. Однако указанные параметры оказались недостаточными для обеспечения диффузии алюминия в никель.

### **3.3 Формирование интерметаллидов в диапазоне 700-900 °С**

В ходе проведения металлографического анализа образцов, подвергнутых термической обработке в виде отжига в диапазоне температур от 700 до 900 °С с различными временными интервалами выдержки (30 минут, 2,5 часа и 5 часов), были получены данные, отражающие структурные изменения в материале (таблица 6). Результаты измерений позволили провести оценку микроструктурных характеристик и свойств исследуемых образцов после их отжига.

Таблица 6 – Результаты металлографического исследования

Образец №	Режимы, термообработки	№ Проб	Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Net Int.
1	2	3	4	5	6	7	8
Образец 1	T=700°C t=30 мин	1	AlK	0.09	0.18	2.94	0.79
			P K	7.11	12.66	340.79	0.02
			FeK	0.42	0.41	22.18	0.22
			NiK	92.38	86.75	2187.8	0.01
		2	AlK	0.2	0.41	6.77	0.66
			P K	6.62	11.82	319.59	0.02
			FeK	0.3	0.3	16.05	0.31
			NiK	92.88	87.47	2222.12	0.01
		3	AlK	0.18	0.37	6.45	0.65
			P K	8.95	15.66	442.26	0.01
			FeK	2.45	2.38	127.31	0.05
			NiK	88.41	81.59	2124.72	0.01
		4	AlK	0.41	0.87	13.13	0.3
			P K	0.37	0.69	17.02	0.25
			FeK	31.63	32.46	1236.35	0.01
			NiK	67.59	65.98	1463.16	0.01
		5	AlK	0.22	0.46	8.08	0.62
			P K	0.09	0.16	4.49	0.59
			FeK	93.95	93.92	3006.31	0
			NiK	5.73	5.45	115.7	0.05
		6	AlK	0.05	0.1	1.77	0.84
			P K	0.06	0.11	3.11	0.61
			FeK	99.42	99.34	3073.74	0
			NiK	0.46	0.44	9.08	0.6
Образец 2	T=700°C t=2,5 ч	1	AlK	0.23	0.46	7.52	0.64
			P K	7.48	13.26	353.65	0.01
			FeK	0.55	0.54	28.75	0.18
			NiK	91.74	85.74	2136.81	0.01
		2	AlK	0.57	1.09	20.31	0.17
			P K	13.86	23.22	686.03	0.01
			FeK	0.92	0.86	46.46	0.13
			NiK	84.65	74.83	1988.18	0.01
		3	AlK	6.12	12.07	208.98	0.02
			P K	3.4	5.84	156.59	0.05
			FeK	1.22	1.16	63.09	0.11
			NiK	89.26	80.92	2087.34	0.01
		4	AlK	26.75	44.18	1102.76	0.01
			P K	0.25	0.35	11.07	0.36
			FeK	1.65	1.31	80.13	0.1
			NiK	71.36	54.15	1698.18	0.01
		5	AlK	37.63	56.57	1654.46	0.01
			P K	0.44	0.58	18.58	0.19
			FeK	2.09	1.52	90.9	0.08
			NiK	59.84	41.34	1344.62	0.01
		6	AlK	55.27	71.78	3566.35	0
			P K	0.39	0.44	17.66	0.21
			FeK	43.18	27.09	1427.33	0.01
			NiK	1.15	0.69	25.91	0.17

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6	7	8		
Образец 2	T=700°C t=2,5 ч	7	AlK	28.45	45.09	1330.94	0.01		
			P K	0.2	0.28	9.46	0.6		
			FeK	71.04	54.4	2246.99	0		
			NiK	0.31	0.23	6.49	0.65		
		8	AlK	0.28	0.59	10.22	0.47		
			P K	0.11	0.19	5.28	0.58		
			FeK	99.25	98.88	3084.96	0		
			NiK	0.36	0.34	7.04	0.62		
		9	AlK	0.08	0.16	2.75	0.74		
			P K	0.07	0.13	3.68	0.6		
			FeK	99.54	99.41	3083.6	0		
			NiK	0.31	0.29	6.03	0.62		
Образец 3	T=700°C t=5 ч	1	AlK	0.11	0.23	3.78	0.74		
			P K	6.84	12.21	331.24	0.02		
			FeK	0.36	0.36	19.46	0.26		
			NiK	92.68	87.21	2220.43	0.01		
		2	AlK	0.53	1.02	19.69	0.16		
			P K	14.17	23.7	727.06	0.01		
			FeK	0.56	0.51	28.96	0.18		
			NiK	84.74	74.77	2060.39	0.01		
		3	AlK	6.52	12.79	222.03	0.02		
			P K	3.56	6.09	163.09	0.05		
			FeK	0.84	0.79	43	0.13		
			NiK	89.09	80.33	2070.37	0.01		
		4	AlK	15.12	27.67	569.44	0.01		
			P K	1.23	1.96	57.48	0.09		
			FeK	1.13	1	59.18	0.11		
			NiK	82.51	69.36	1996.47	0.01		
		5	AlK	38.18	57.17	1752.38	0.01		
			P K	0.33	0.43	14.42	0.26		
			FeK	2.31	1.67	103.64	0.06		
			NiK	59.18	40.72	1380.19	0.01		
		6	AlK	53.21	70.13	3421.75	0		
			P K	0.25	0.28	11.47	0.34		
			FeK	45.01	28.66	1523.57	0.01		
			NiK	1.54	0.93	35.19	0.15		
		7	AlK	53.38	70.27	3453.57	0		
			P K	0.21	0.24	9.94	0.4		
			FeK	45.49	28.93	1541.02	0.01		
			NiK	0.92	0.56	21.14	0.2		
		8	AlK	34.77	52.43	1814.27	0.01		
			P K	0.12	0.16	5.84	0.65		
			FeK	64.84	47.23	2151	0		
			NiK	0.26	0.18	5.79	0.66		
		9	AlK	0.03	0.07	1.24	0.96		
			P K	0.05	0.09	2.66	0.61		
			FeK	99.51	99.46	3201.75	0		
			NiK	0.4	0.38	8.16	0.61		
		Образец 4	T=800°C t=30 мин	1	AlK	0.13	0.28	4.62	0.7
					P K	6.39	11.43	311.3	0.02
					FeK	0.46	0.45	24.85	0.21
					NiK	93.02	87.84	2249.73	0
				2	AlK	0.46	0.9	16.95	0.21
					P K	12.55	21.28	641.38	0.01
					FeK	0.77	0.72	40.63	0.15
					NiK	86.21	77.1	2106.46	0.01

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6	7	8		
Образец 4	T=800°C t=30 мин	3	AlK	5.21	10.59	176.92	0.03		
			P K	0.94	1.66	43.73	0.09		
			FeK	1.02	1	55.23	0.13		
			NiK	92.83	86.75	2226.33	0		
		4	AlK	15.79	28.92	596.13	0.01		
			P K	0.19	0.3	8.63	0.57		
			FeK	1.18	1.04	61.91	0.11		
			NiK	82.85	69.74	2017.01	0.01		
		5	AlK	31.79	50.24	1421.3	0.01		
			P K	0.25	0.34	11.47	0.36		
			FeK	1.67	1.27	81.48	0.1		
			NiK	66.29	48.14	1621.43	0.01		
		6	AlK	37.37	56.32	1756.35	0.01		
			P K	0.36	0.48	16.36	0.23		
			FeK	2.02	1.47	94.24	0.08		
			NiK	60.25	41.73	1453.22	0.01		
		7	AlK	55.23	71.82	3387.15	0		
			P K	0.22	0.25	9.38	0.44		
			FeK	42.93	26.97	1355.74	0.01		
			NiK	1.62	0.97	34.66	0.15		
		8	AlK	55.71	72.19	3669.36	0		
			P K	0.19	0.22	8.92	0.5		
			FeK	43.52	27.25	1459.18	0.01		
			NiK	0.57	0.34	13.04	0.32		
		9	AlK	54.6	71.24	3598.78	0		
			P K	0.31	0.35	14.45	0.26		
			FeK	44.47	28.03	1509.67	0.01		
			NiK	0.63	0.38	14.51	0.28		
		10	AlK	35.04	52.69	1853.38	0.01		
			P K	0.24	0.31	11.51	0.38		
			FeK	64.47	46.83	2159.41	0		
			NiK	0.25	0.18	5.65	0.65		
		11	AlK	8.31	15.8	334.81	0.02		
			P K	0.07	0.11	3.3	0.62		
			FeK	91.22	83.74	2977.74	0		
			NiK	0.4	0.35	8.33	0.6		
		Образец 5	T=800°C t=2,5 ч	1	AlK	0.22	0.45	7.22	0.64
					P K	5.81	10.44	274.93	0.02
					FeK	0.41	0.41	21.75	0.22
					NiK	93.57	88.71	2205.53	0.01
2	AlK			1.27	2.44	45.49	0.08		
	P K			12.79	21.46	631.55	0.01		
	FeK			0.53	0.5	27.21	0.18		
	NiK			85.41	75.6	2017.42	0.01		
3	AlK			6.16	12.41	208.21	0.02		
	P K			0.74	1.3	34.01	0.13		
	FeK			1.1	1.08	58.86	0.11		
	NiK			92	85.21	2180.99	0.01		
4	AlK			19.96	35.08	781.7	0.01		
	P K			0.27	0.41	12.46	0.35		
	FeK			1.68	1.43	85.93	0.1		
	NiK			78.09	63.08	1890.13	0.01		

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6	7	8		
Образец 5	T=800°C t=2,5 ч	5	AlK	24.52	40.17	1151.87	0.01		
			P K	0.2	0.28	9.67	0.58		
			FeK	74.75	59.15	2465.22	0		
			NiK	0.53	0.4	11.51	0.39		
		6	AlK	0.09	0.18	3.25	0.72		
			P K	0.08	0.14	3.88	0.6		
			FeK	99.66	99.51	3148.11	0		
			NiK	0.17	0.16	3.39	0.71		
Образец 6	T=800°C t=5 ч	1	AlK	0.19	0.38	6.16	0.67		
			P K	7.49	13.28	350.67	0.02		
			FeK	0.35	0.35	18.33	0.26		
			NiK	91.97	86	2123.2	0.01		
		2	AlK	0.31	0.59	11	0.37		
			P K	12.92	21.88	648.33	0.01		
			FeK	0.31	0.29	16.07	0.31		
			NiK	86.47	77.24	2072.65	0.01		
		3	AlK	3.08	6.42	100.57	0.04		
			P K	1.07	1.94	48.89	0.09		
			FeK	0.27	0.27	14.55	0.36		
			NiK	95.58	91.37	2243.81	0.01		
		4	AlK	17.89	32.07	650.78	0.01		
			P K	0.35	0.54	15.28	0.26		
			FeK	0.76	0.66	37.57	0.15		
			NiK	81	66.73	1861.68	0.01		
		5	AlK	16.28	29.67	603.56	0.01		
			P K	0.24	0.38	10.82	0.45		
			FeK	0.71	0.62	36.66	0.15		
			NiK	82.78	69.33	1972.01	0.01		
		6	AlK	5.97	11.93	204.52	0.03		
			P K	1.98	3.44	92.03	0.07		
			FeK	2.14	2.06	111.71	0.07		
			NiK	89.91	82.56	2133.31	0.01		
		7	AlK	53.66	70.47	3453.19	0		
			P K	0.39	0.44	17.98	0.21		
			FeK	43.64	27.69	1475.57	0.01		
			NiK	2.31	1.39	52.7	0.12		
		8	AlK	53.15	70.05	3431.19	0		
			P K	0.28	0.32	13.24	0.3		
			FeK	45.92	29.24	1552.59	0.01		
			NiK	0.65	0.39	14.79	0.28		
		9	AlK	37.18	55.01	1976.31	0		
			P K	0.15	0.2	7.24	0.62		
			FeK	62.28	44.53	2055.69	0.01		
			NiK	0.39	0.26	8.47	0.61		
		10	AlK	0.24	0.49	8.74	0.61		
			P K	0.11	0.2	5.6	0.58		
			FeK	99.33	99.01	3139.78	0		
			NiK	0.31	0.3	6.29	0.63		
		Образец 7	T=900°C t=30 мин	1	AlK	0.88	1.83	29.49	0.14
					P K	3.61	6.56	172.42	0.05
					FeK	0.55	0.55	30.03	0.22
					NiK	94.97	91.06	2289.59	0.01
				2	AlK	1.54	3.25	51.5	0.08
					P K	1.11	2.04	52.92	0.1
					FeK	0.73	0.74	40.85	0.16
					NiK	96.63	93.96	2360.34	0.01

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6	7	8
Образец 7	T=900°C t=30 мин	3	AlK	14.28	26.54	538.11	0.01
			P K	0.25	0.4	11.72	0.57
			FeK	1.12	1	59.97	0.13
			NiK	84.35	72.05	2077.67	0.01
		4	AlK	21.54	37.33	868.24	0.01
			P K	0.18	0.26	8.19	0.59
			FeK	1.7	1.42	87.19	0.11
			NiK	76.59	60.99	1879.47	0.01
		5	AlK	53.48	70.37	3458.21	0
			P K	0.19	0.22	9.01	0.62
			FeK	45.25	28.77	1532.28	0.01
			NiK	1.07	0.65	24.55	0.21
		6	AlK	37.63	55.51	2038.04	0.01
			P K	0.11	0.14	5.21	0.66
			FeK	61.8	44.04	2070.13	0.01
			NiK	0.46	0.31	10.26	0.6
		7	AlK	13.31	24.11	566.7	0.01
			P K	0.08	0.13	4.2	0.64
			FeK	86.17	75.39	2848.94	0
			NiK	0.44	0.37	9.35	0.62
		Образец 8	T=900°C t=2,5 мин	1	AlK	6.27	12.42
P K	2.76				4.76	130.86	0.06
FeK	0.35				0.34	19.21	0.31
NiK	90.61				82.47	2191.08	0.01
2	AlK			7.06	13.47	253.79	0.03
	P K			6.45	10.71	306.9	0.02
	FeK			0.38	0.35	19.97	0.31
	NiK			86.11	75.47	2049.22	0.01
3	AlK			7.02	14.05	243.51	0.03
	P K			0.5	0.86	23.24	0.19
	FeK			0.8	0.77	43.61	0.16
	NiK			91.68	84.32	2219.93	0.01
4	AlK			14.52	26.88	540.94	0.01
	P K			0.44	0.71	20.59	0.22
	FeK			1.6	1.43	83.66	0.11
	NiK			83.43	70.97	2020.44	0.01
5	AlK			20.2	35.38	767.6	0.01
	P K			0.43	0.65	19	0.23
	FeK			2.15	1.82	105.11	0.08
	NiK			77.22	62.15	1802.98	0.01
6	AlK			29.18	47.06	1252.21	0.01
	P K			0.26	0.37	11.92	0.46
	FeK			7.48	5.83	337.06	0.02
	NiK			63.08	46.75	1492.95	0.01
7	AlK			35.46	53.15	1877.99	0.01
	P K			0.3	0.39	14.43	0.32
	FeK			62.7	45.4	2106.74	0.01
	NiK			1.54	1.06	34.29	0.17
8	AlK			33.38	50.88	1762.1	0.01
	P K			0.16	0.21	7.77	0.64
	FeK			65.88	48.51	2244.45	0.01
	NiK			0.59	0.41	13.2	0.43
9	AlK			23.54	38.91	1106.77	0.01
	P K			0.1	0.15	5.22	0.66
	FeK			75.8	60.53	2527.34	0.01
	NiK			0.55	0.42	11.97	0.57

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6	7	8
Образец 8	T=900°C t=2,5 мин	10	AlK	11.94	21.9	503.94	0.01
			P K	0.13	0.2	6.39	0.61
			FeK	87.62	77.64	2904.28	0
			NiK	0.32	0.27	6.74	0.64
Образец 9	T=900°C t=5 ч	1	AlK	6.99	13.83	236.58	0.03
			P K	1.88	3.24	85.46	0.07
			FeK	0.88	0.84	45.64	0.15
			NiK	90.26	82.09	2106.63	0.01
		2	AlK	13.44	24.74	493.39	0.02
			P K	2.58	4.14	118.71	0.06
			FeK	2.16	1.92	108.14	0.09
			NiK	81.82	69.2	1929.81	0.01
		3	AlK	22.62	38.77	907.25	0.01
			P K	0.17	0.25	7.64	0.59
			FeK	4.3	3.56	208.2	0.04
			NiK	72.91	57.42	1746.61	0.01
		4	AlK	22	36.87	999.41	0.01
			P K	0.22	0.32	10.95	0.58
			FeK	73.36	59.41	2438.16	0.01
			NiK	4.42	3.4	95.19	0.08
		5	AlK	18.09	31.36	803.66	0.01
			P K	0.13	0.19	6.34	0.61
			FeK	81.34	68.1	2689.64	0.01
			NiK	0.44	0.35	9.45	0.59
		6	AlK	15.88	28.08	698.53	0.01
			P K	0.1	0.16	5.26	0.63
			FeK	83.78	71.57	2796.16	0
			NiK	0.24	0.2	5.19	0.68
		7	AlK	0.19	0.4	7.3	0.64
			P K	0.1	0.18	5.18	0.6
			FeK	99.42	99.16	3270.9	0
			NiK	0.28	0.27	5.91	0.65

В ходе проведения металлографического анализа, который был осуществлён на образцах, прошедших процедуру отжига при температуре в диапазоне от 700 до 900 °С, с последующим выдерживанием в течение различных временных интервалов, а именно 30 минут, 2,5 часа и 5 часов, были получены данные. Эти данные, которые были систематизированы и представлены в (таблице 6), позволяют провести глубокий анализ и оценить влияние термической обработки на исследуемые образцы.

В частности, результаты анализа дают возможность увидеть и понять, как именно изменяются свойства и структурные характеристики материалов под воздействием высоких температур в течение указанного времени. Это, в свою очередь, является ключевым моментом для дальнейших исследований и





Рисунок 30 – Микроструктура 2 стального образца с нанесёнными покрытиями Fe- Ni-Al

В ходе эксперимента второй образец (рисунок 30) подвергался аналогичным условиям термической обработки, как и первый, с продолжительностью выдержки 2,5 часа. Результаты анализа первого образца свидетельствуют о содержании никеля на уровне 85,74% и алюминия – 0,46%. Эти данные подтверждают, что при данных температурных условиях алюминий растворяется в никеле, аналогично предыдущему образцу. В результате обработки второго образца была зафиксирована формирование интерметаллидной фазы  $Ni_3Al$ . Однако третий образец, несмотря на близость к предыдущему, не продемонстрировал присутствие интерметаллидной фазы, что указывает на неоднородность покрытия. Четвертый и пятый образцы выявили наличие фазы  $NiAl$  с повышенным содержанием алюминия. В шестом образце были обнаружены интерметаллидные включения фаз  $Ni_3Al$  и  $Fe_3Al$ . В седьмом образце, исходя из анализа диаграммы состояния Fe-Al (рисунок 24), было выявлено присутствие фазы  $\epsilon$ . В последних двух образцах было зафиксировано практически полное содержание железа.

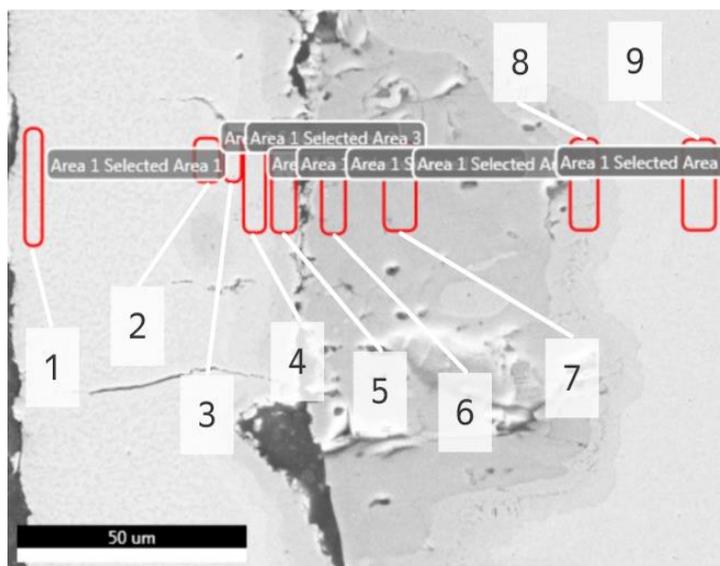


Рисунок 31 – Микроструктура 3 стального образца с нанесёнными покрытиями Fe- Ni-Al

Металлографический анализ образца №3 (рисунок 31) в первой пробе, подвергшийся отжигу при температуре, как и у первых двух образцов, но с увеличенной выдержкой до 5 часов, показал, что в области нанесения никелевого покрытия растворяется алюминий 0,23%, что происходило при отжиге первых двух образцов. Но уже во второй, третьей и четвертой, пробах, присутствует фаза  $Ni_3Al$ . С пятой пробы фаза меняется на  $Ni_2Al_3$ . Шестая и седьмая же точка показали увеличенное процентное содержание Fe, исходя из которого по диаграмме состояния была определена фаза  $Fe_3Al_3$ . В восьмой точке присутствие фазы  $\epsilon$ . Девятая точка показала 99,01% содержание Fe.

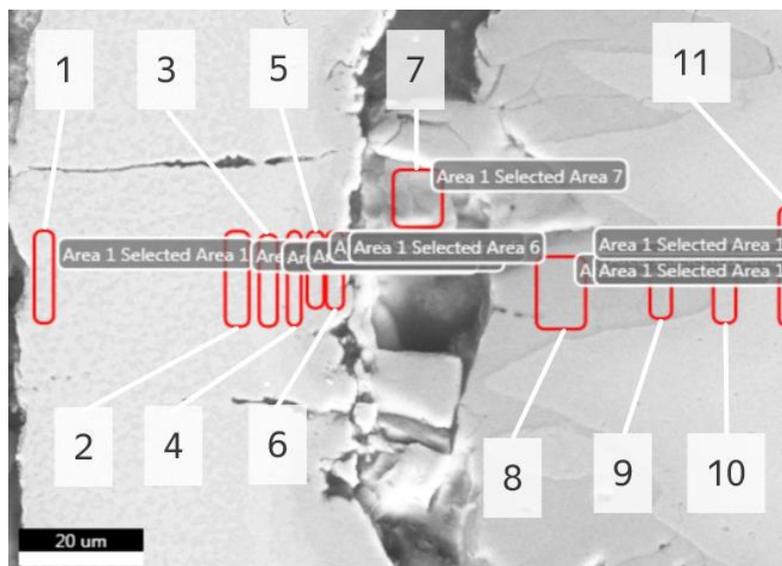


Рисунок 32 – Микроструктура 4 стального образца с нанесёнными покрытиями Fe- Ni-Al

Отжиг четвертого образца (рисунок 32) при температуре 800 °С при выдержке 30 мин, в первой пробе показ 87,84% содержание никеля. Со второй пробы которая находится на отдалении от первой точки начинается интерметаллидная фаза  $Ni_3Al$ , однако судя по 3 пробе которая находится в тесном контакте со второй, интерметаллидный слой не равномерный т.к. процентное содержание Ni в этом месте значительно больше, четвертая же точка показала продолжение фазы  $Ni_3Al$ . В пятой точке фаза меняется на  $NiAl$ , в шестой и седьмой пробах фаза продолжается. В восьмой и девятой точках содержание никеля резко падает до 0,34%, а содержание железа выросло до 27,25%, в совокупности с содержанием никеля в этой точке выявляется фаза  $Fe_3Al_3$ . В десятой точке фаза переходит в  $Fe_3Al$ . Одиннадцатая проба изменений в основном металле не выявило.

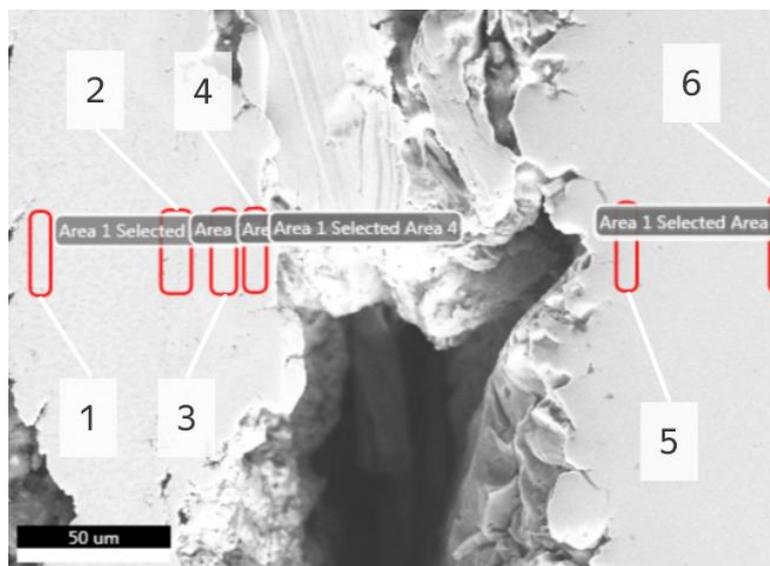


Рисунок 33 – Микроструктура 5 стального образца с нанесёнными покрытиями Fe- Ni-Al

В рамках эксперимента пятый образец (рисунок 33) был подвергнут термической обработке, используя те же условия, что и четвертый образец, с выдержкой в 2,5 часа. Анализ первого образца показал, что в нем присутствует 88,71% никеля и 0,45% алюминия, что указывает на растворение алюминия в никеле при определенных температурах, как и в случае с предыдущим образцом. В ходе исследования второго образца было обнаружено образование интерметаллидной фазы  $Ni_3Al$ . Тем не менее, третий образец, хотя и был близок к второму по характеристикам, не показал наличия интерметаллидной фазы, что свидетельствует о неравномерности покрытия. Четвертый и пятый образцы показали наличие фазы  $Ni_2Al_3$ . В шестом образце было обнаружено 99,06% содержания железа.

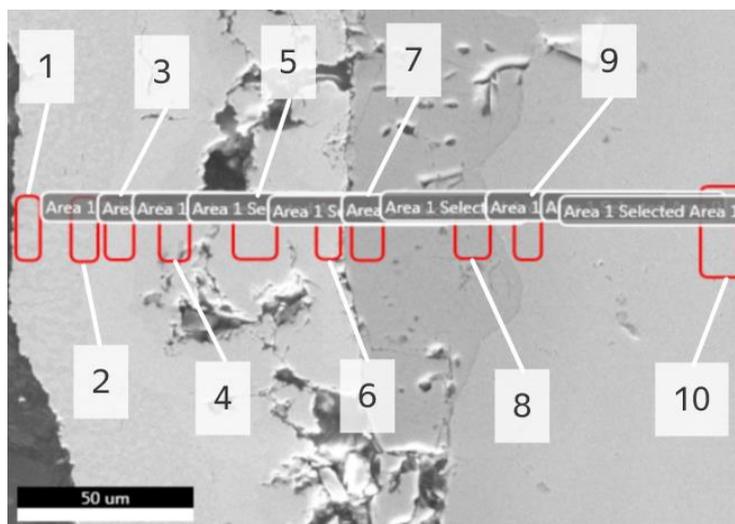


Рисунок 34 – Микроструктура 6 стального образца с нанесёнными покрытиями Fe- Ni-Al

В ходе проведения термической обработки образца №6 при температуре 800 °С с выдержкой в течение 5 часов было установлено, что в первой пробе содержание никеля достигает 86%.

В образце, взятом из зоны, расположенной на некотором удалении от первого, наблюдается начало формирования интерметаллидной фазы  $Ni_3Al$ . Однако анализ третьего образца, который был взят в непосредственной близости к указанному второму образцу, выявил неоднородность интерметаллидного слоя, что проявилось в повышенном процентном содержании никеля в данной области.

Четвертый образец подтвердил продолжение существования фазы  $Ni_3Al$ . Пятый образец демонстрирует переход к интерметаллидной фазе  $NiAl_3$ . В шестом образце интерметаллидные фазы не были обнаружены, тогда как в седьмом образце вновь выявлена фаза  $Ni_3Al$ .

В последующем, восьмом образце, интерметаллидные фазы отсутствовали. Девятый образец характеризовался присутствием фазы  $\epsilon$  (эпсилон-фаза). В десятом образце было зафиксировано содержание железа на уровне 99,01%.

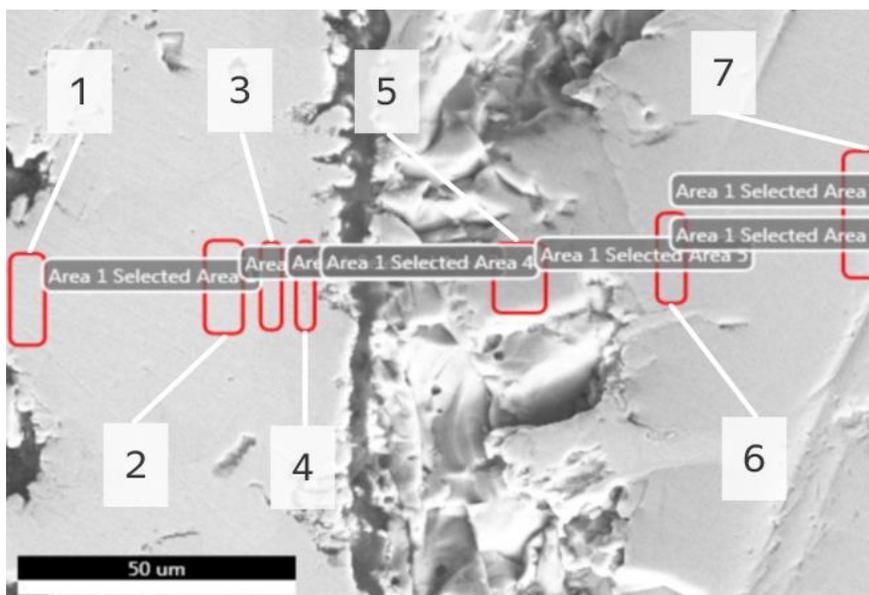


Рисунок 35 – Микроструктура 7 стального образца с нанесёнными покрытиями Fe- Ni-Al

Процесс термической обработки седьмого образца (рисунок 35) был осуществлен в печи при экстремальной температуре 900 °С на протяжении тридцати минут. Анализ образца с первой точки выявил доминирующее присутствие никеля в количестве 91,06%, в то время как второй образец демонстрировал более высокий уровень никеля – 93,96%. В третьей области диаграмма состояния указала на формирование интерметаллидного слоя  $NiAl_3$ . В четвертой области состав изменился на  $Ni_2Al_3$ .

Пятая точка на диаграмме состояния продемонстрировала смену интерметаллидного слоя системы Ni-Al на систему Fe-Al. Это подтверждается обнаружением фазы  $Fe_2Al_5$ , что является важным индикатором перехода на другую систему взаимодействия металлов.

Шестая точка анализа показала наличие фазы  $\epsilon$  системы Fe-Al, что также является значимым открытием для понимания структуры образца. И, наконец, седьмая точка анализа выявила фазу  $Fe_3Al$ , что завершает цепочку изменений, произошедших в ходе термической обработки.

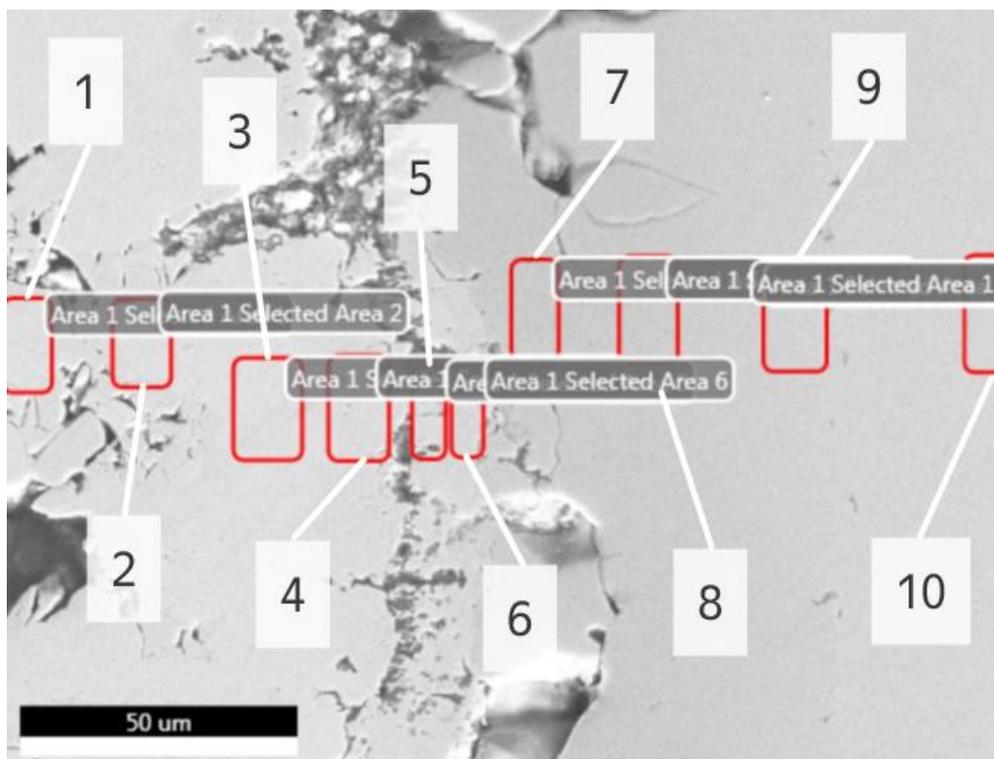


Рисунок 36 – Микроструктура 8 стального образца с нанесёнными покрытиями Fe- Ni-Al

В рамках эксперимента по термической обработке образца №8 (рисунок 36) при температуре 900 °С с выдержкой в течение 2,5 часов было зафиксировано, что в первом образце концентрация никеля составляет 82%, во втором – 75,47%, в третьем – 84,32%.

При анализе образца, взятого из зоны, находящейся на определенном расстоянии от третьего, было обнаружено начало формирования интерметаллидной фазы  $NiAl_3$ .

Исследование пятой пробы, взятой в непосредственной близости от четвертой, показало наличие интерметаллидной фазы  $Ni_2Al_3$ . Шестой образец продемонстрировал переход интерметаллидной фазы от  $Ni_2Al_3$  к  $NiAl$ .

Образцы седьмой, восьмой и девятой выявили присутствие интерметаллидных фаз системы Fe-Al, обозначаемых как (E). Десятый образец показал наличие интерметаллидной фазы  $Fe_3Al$ .

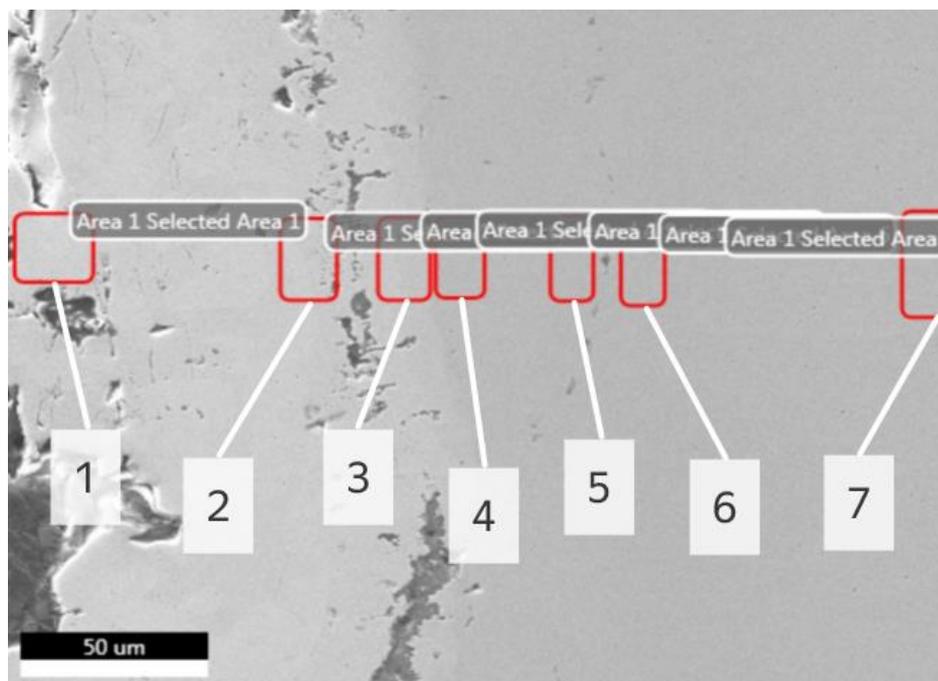


Рисунок 37 – Микроструктура 9 стального образца с нанесёнными покрытиями Fe- Ni-Al

В ходе исследования микроструктуры образца №9 (рисунок 37), подвергнутого термической обработке в виде отжига при температуре 900 °С в течение пяти часов, было обнаружено, что в контрасте с предшествующими образцами, где наблюдались переходные зоны нанесённых покрытий и неоднородности в интерметаллидных слоях, микроструктура данного образца (рисунок 37) демонстрирует монолитную структуру.

Металлографический анализ пробы №1 выявил, что концентрация никеля на границе образца достигает 82%. Согласно фазовой диаграмме, анализ образца №2 показал присутствие фазы  $\text{NiAl}_3$ . В ходе исследования образца №3 был зафиксирован переход к фазе  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Дополнительный анализ образцов №4, №5 и №6 показал увеличение содержания алюминия, никеля и железа до 59,41%, что, согласно фазовой диаграмме, свидетельствует о преобладании фазы  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . Последняя проба показала 99,16% содержание железа.

## Заключение

В рамках проведенного исследования были получены следующие результаты: интерметаллидный слой, образованный в результате взаимодействия никеля и алюминия, достиг наилучшего качества на образце №9. Этот образец подвергался термообработке при максимальной температуре, установленной в ходе эксперимента, а именно при 900 °С, с последующим выдерживанием в печи в течение пяти часов. В то же время, при аналогичной температуре, но с различной продолжительностью выдержки в 30 минут и 2,5 часа, другие образцы демонстрировали менее эффективные результаты формирования интерметаллидного слоя.

Образцы, подвергшиеся отжигу при температурных режимах в диапазоне от 400 до 620 °С, выявили наличие интерметаллидных фаз преимущественно на основе алюминия и железа. Это свидетельствует о том, что при указанных температурных условиях, даже при длительной выдержке в печи, вплоть до 25 часов при 400 или 510 °С, не происходило образование интерметаллидных соединений между никелем и алюминием. Это явление обусловлено диффузией алюминия в железо. Однако начиная с температуры 620 °С, алюминий начинает взаимодействовать с никелем, что приводит к формированию соответствующих интерметаллидных соединений.

В результате проведенного исследования было установлено, что для формирования гомогенного интерметаллидного слоя, базирующегося на никеле и алюминии, оптимальным является проведение термической обработки – процесса отжига – при температурном режиме не ниже 900 °С.

## Список используемой литературы и используемых источников

1. «Молодёжь - машиностроению» [Текст]: сборник научных трудов VIII студенческой научно-технической конференции (г. Тольятти, 23 марта 2012 г.) / М-во образования и науки Российской Федерации, Тольяттинский гос. ун-т, ин-т машиностроения, Каф. «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы»; [науч. ред.: В. П. Сидоров, А. Ю. Краснопевцев, Е. Н. Почекуев]. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2012. – 135 с.: ил., табл.: 21 см.; ISBN 978-5-8259-0689-8.
2. Adabi M., Amadeh A. A. Formation mechanisms of Ni - Al intermetallics during heat treatment of Ni coating on 6061 Al substrate // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2015. – V. 25, No. 12. – P. 3959–3966.
3. Интерметаллидные сплавы на основе алюминидов никеля [Электронный ресурс]. URL: <https://extxe.com/13981/intermetallidnye-splavy-na-osnove-aljuminidov-nikelja>
4. Jain M., Gupta S. Formation of intermetallic compounds in the Ni-Al-Si ternary system // Mater. Charact. – 2003. – V. 51, No. 4. – С. 243-257.
5. Jung S. B. et al. Reaction diffusion and formation of  $Al_3Ni$  and  $Al_3Ni_2$  phases in the Al-Ni system // J. Mater. Sci. Lett. – 1993. – V. 12, No. 21. – P. 1684-1686.
6. Konieczny M. et al. Processing, microstructure and properties of laminated Ni-intermetallic composites synthesised using Ni sheets and Al foils // Arch. Metall. Mater. – 2011. – V. 56, No. 3. – P. 693-702.
7. Lypez G. A. et al. Phase characterization of diffusion soldered Ni/Al/Ni interconnections // Interface Sci. – 2002. – № 10. – С. 13-19.
8. Mahieu J., De Wit K., De Boeck A., De Cooman B.C. The properties of electro-deposited Zn-Co coatings // J.Matter. 8(5), 1999, ASM International, p.561-570.
9. Noguchi O., Oya Y., Suzuki T. The effect of nonstoichiometry on the positive temperature dependence of strength of  $Ni_3Al$  and  $Ni_3Ga$  // Metall. Trans. A. – 1981. – Vol. 12, iss. 9. – P. 1647-1653.

- 10.Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.- технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии») / Под общ. ред. акад. РАН, проф. Е.Н. Каблова. – М.: ВИАМ, 2012, 476с.
- 11.Алексеев Е.Б., диссертация на соискание ученой степени. Москва: 2015.
- 12.Анализ свойств газотермических покрытий: [учеб. пособие]: в 2 ч. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2016. Ч. 1: Основные методы и материалы газотермического напыления / Ю. С. Коробов, В. И. Панов, Н. М. Разиков. – 80 с.
- 13.Брусницына Л.А. Электрохимическая металлизация печатных плат: учебное пособие. – Екатеринбург: 2017. – 43с.
- 14.Вектор науки Тольяттинского государственного университета; Статья «Поверхностные взаимодействия интерметаллидного сплава на основе  $Ni_3Al$  с припоями при пайке»; Б.Н. Перевезенцев, док. тех. наук, О.Г. Убирайло, магистрант, И.Н. Миронов, инженер; Тольяттинский государственный университет 2012г.
- 15.Гринберг, Б. А. Интерметаллиды  $Ni_3Al$  и  $TiAl$ : микроструктура, деформационное поведение / Б. А. Гринберг, М. А. Иванов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 359 с. – ISBN 5-7691-1196-8.
- 16.Гущин А.А. Исследование процессов наплавки сплавов системы титан-алюминий: бакалаврская работа. Тольятти: 2016. – 89с.
- 17.Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справ. изд. / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. - М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
- 18.Елинек Т. В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой литературы за 2003–2004 гг. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2005. – Т. 13, № 2. – С. 16-20.
- 19.Защитные покрытия: учеб. пособие / М. Л. Лобанов, Н. И. Кардолина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 200 с.

- 20.Клименков, С. С. Современные технологии в машиностроении и приборостроении: учебник / С. С. Клименков – Витебск: УО «ВГТУ», 2017. – 311 с.
- 21.Ковтунов, А.И. Интерметаллидные сплавы: электронное учебное пособие / А. И. Ковтунов, С.В. Мямин. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2018. – 1 оптический диск.
- 22.Кудрявцев В. Н. Покрытия и обработка поверхности. 7-я международная выставка и конференция: тезисы докл. (Москва, 17-19 марта 2010 г.). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010.
- 23.Л. И. Маркашова, Ю. Н. Тюрин, О. В. Колисниченко. Влияние структуры на свойства покрытий из механических смесей порошков  $Al_2O_3$  и Al (или Ti), полученных методом многокамерного детонационного напыления. //Журнал «Автоматическая сварка» в 2017 году, номер 9, страницы 33–39.
- 24.Марочник сталей и сплавов. 2-ое изд., доп. и Al испр. / А.С. Зубченко, М.М. Колосков, Ю.В. Каширский и др. Под общей ред. А.С. Зубченко. – М.: Машиностроение, 2003. – 784 с.
- 25.Материаловедение научно-технический журнал 4(169) '2011; Статья “Конструкционные жаропрочные сплавы на основе  $NI_3AL$ : получение, структура и свойства”; К.Б. Поварова, д-р техн. наук, проф., О.А. Базылева, канд. техн. наук, А.А. Дроздов, канд. техн. наук, Н.К. Казанская, канд. техн. наук, А.Е. Морозов, М.А.Самсонова. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, г. Москва.
- 26.Наплавка износостойких сплавов на прессовые штампы и инструмент для горячего деформирования сталей/ Г.Н. Соколов, В. И. Лысак / ВолгГТУ. – Волгоград, 2005. – 284с.
- 27.Научно-технологический и производственный журнал «Металловедение и термическая обработка металлов №12(762). Декабрь.2018»; Статья «Особенности формирования структуры в наплавленном металле на основе легированного алюминид никеля и его высокотемпературные свойства»;

- И.В. Зорин, канд. техн. наук, Ю.Н. Дубцов, канд. техн. наук, Г.Н. Соколов, д-р техн. наук, В.И. Лысак, академик РАН; Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград.
28. Пайка-2013: сборник материалов международной науч. тех. конференции (Тольятти, 10-12 сентября 2013 года) / редкол. А.Ю. Краснопевцев (отв.ред.) [и др.]. - Тольятти: Изд-во ТГУ, 2013. -359 с.: обл.
29. Принципы не экстенсивной статистической механики, и геометрия мер беспорядка и порядка / Р. Г. Зарипов; М-во образования и науки Российской Федерации, Федеральное агентство по образованию, Гос. образовательное учреждение высш. проф. образования "Казанский гос. технический ун-т им. А. Н. Туполева", Учреждение Российской акад. наук ин-т механики и машиностроения Казанского науч. центра РАН. - Казань: Изд-во Казанского гос. технического ун-та, 2010. - 402, [1] с.: ил.; 26 см.; ISBN 978-5-7579-1444-2.
30. Процессы электрошлаковой наплавки и наплавочные материалы: учеб. пособие / Г.Н.Соколов, В.И. Лысак, И.В. Зорин, С.Н. Цурихин. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2010. -222с.
31. Разработка композиционных электродных материалов и технологии наплавки термо- и износостойкого металла на основе алюминида никеля  $Ni_3Al$ : автореферат дис. доктора технических наук: 05.02.10 / Зорин Илья Васильевич; [Место защиты: Волгоградский государственный технический университет]. - Волгоград, 2020. - 36 с.
32. Тарновский Д.О. Исследование процессов наплавки алюминидов железа на высоколегированные хромоникелевые стали: магистерская диссертация. Тольятти:2019. 93с.
33. Умарова О.З. диссертация на соискание ученой степени. Москва: 2017. - 179с.
34. Хэтч Дж.Е. Справочник: Алюминий свойства и физическое металловедение / Дж.Е. Хэтч // М.: «Металлургия», 1989. 425 с.