УДК 620.22:669

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-2-237-22-27

В. Г. Шморгун, Д. В. Проничев, О. В. Слаутин, В. П. Кулевич, У. С. Исакхажиев

**ТРАНСФОРМАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА
В СЛОИСТОМ Al/ FeAl₃ (Cr,Ni) / Fe₂Al₅ (Cr,Ni) ПОКРЫТИИ НА СТАЛИ 12Х18Н10Т
ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ НАГРЕВАХ***

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: mv@vstu.ru

Исследовано влияние термического воздействия при 1100 °С на кинетику фазовых превращений в покрытии, полученном после алитирования стали 12Х18Н10Т погружением в расплав. Показано, что после 500 ч выдержки химический состав выравнивается по всему объему образца. При этом прогнозируемое время сохранения жаростойких свойств покрытия при 1100 °С составляет около 2000 ч.

Ключевые слова: термообработка, алюминиды железа, покрытия, фазовый состав, жаростойкость, микротвердость.

© Шморгун В. Г., Проничев Д. В., Слаутин О. В., Кулевич В. П., Исакхажиев У. С., 2020.

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-38-90012.

V. G. Shmorgun, D.V. Pronichev, O. V. Slautin, V. P. Kulevich, U. S. Isakhazhiev

**TRANSFORMATION OF CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION
IN A LAYERED Al/ FeAl₃ (Cr,Ni) / Fe₂Al₅ (Cr,Ni) COATING
ON 12H18N10T STEEL AT HIGH TEMPERATURE HEATING**

Volgograd State Technical University

The effect of thermal action at 1100 °C on the kinetics of phase transformations in the coating obtained after aluminizing of 12Kh18N10T steel by immersion in a melt is studied. It was shown that after 500 hours of exposure, the chemical composition is leveled over the entire volume of the sample. Moreover, the predicted retention time of the heat-resistant properties of the coating at 1100 °C is about 2000 hours.

Keywords: heat treatment, iron aluminides, intermetallic, coatings, phase composition, heat resistance, microhardness.

Система Fe-Cr-Ni-Al является одной из наиболее перспективных в области создания жаростойких интерметаллидных покрытий [1–4]. Ранее в работе [5] нами была предложена последовательность технологических операций получения на поверхности сплава X15Ю5 алюминидного покрытия и получены данные об изменении химического состава и фазовых превращениях на всех этапах его жизненного цикла. Целью настоящей работы является исследование трансформации химического и фазового состава в слоистом покрытии, полученном при алитировании стали 12Х18Н10Т методом погружения в расплав, при высокотемпературных нагревах.

Материалы и методика эксперимента

Алитирование стали 12Х18Н10Т проводили на предварительно отшлифованных и обезжиренных образцах размером 10×20×4 мм. Для качественного протекания процесса алитирования применялся флюс на основе полиэфирной смолы (ФППУ25). Расплав алюминия АД31 нагревали до 740 °С, затем погружали в него образцы с выдержкой 10 мин.

Жаростойкость оценивали в соответствии с ГОСТ 9.312–89 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия защитные. Методы определения жаростойкости». Согласно ГОСТ, покрытие считается исчерпавшим свои защитные свойства, если содержание в нем основного компонента, определяющего его защитные свойства, в результате испытаний или их экстраполяции достигает уровня содержания в материале основы. В данном случае таким компонентом является Al, отсутствующий в стали 12Х18Н10Т, поэтому защитные свойства покрытия оценивали по времени снижения его содержания в поверхностном слое до 10 ат %, что соответствует минимально необходимой концентрации Al для стабильного формирования оксидной пленки Al₂O₃ [6–7].

Нагревы образцов проводили в воздушной атмосфере печи LOIP LF-7/13-G1 при 1100 °С с выдержкой 5–500 ч. Металлографические исследования выполняли на модульном металлографическом микроскопе Олимпус ВХ-61. Электроннооптические исследования и определение химического состава осуществляли на растровом двухлучевом электронном микроскопе Versa 3D Dual Beam. Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ECO в геометрии Брегга–Брентано при нормальных условиях в излучении медного анода ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) с использованием никелевого K β -фильтра. Образцы исследовали на отражение, интенсивность дифракционной картины регистрировали с помощью позиционно-чувствительного детектора SSD160 линейного типа с числом каналов 160. Фазы идентифицировали с использованием порошковой базы ICDD PDF-2 (2016). Расшифровку фазового состава осуществляли с помощью программного обеспечения к дифрактометру Diffrac.EVA (version 4.2.1). Измерение микротвердости осуществляли на приборе ПМТ-3М с нагрузкой на индентор 100 г.

Результаты и их обсуждение

Металлографический анализ показал, что после алитирования на поверхности стали 12Х18Н10Т формируется покрытие толщиной 120 мкм, верхний слой которого представляет собой алюминиевую матрицу с включениями интерметаллида FeAl₃ (рис. 1, а, б). На границе со сталью присутствуют две прослойки фазовый состав которых (рис. 1, в, г) аналогичен составу диффузионной зоны, полученной при термообработке (ТО) сваренного взрывом композита 12Х18Н10Т+АД1 по режиму жидкофазного взаимодействия [8] (прослойки интерметаллидов FeAl₃ и Fe₂Al₅). Их суммарная толщина составляет 25 мкм. Микротвердость верхнего (алюминиевого) слоя не превышает 0,7 ГПа, а стали – 2,3 ГПа.

Рис. 1. Структура поверхностного слоя стали 12X18H10T после алитирования (а, в), дифрактограмма, снятая с поверхности покрытия (б) и распределение химических элементов по толщине образца (г)

Термообработка при 1100 °С приводит к трансформации химического и фазового состава покрытия за счет взаимной диффузии Al из его поверхностного слоя и Cr с Ni из стали. Так после 5 ч выдержки при ТО концентрация Al в поверхностном слое покрытия снизилась до 37 ат. %, а его толщина увеличилась до 400 мкм (рис. 2). Анализ СЭМ изображения (рис. 2, а) показал, что алюминидное покрытие имеет слоистую структуру. На основании данных рентгеноструктурного и энергодисперсионного анализа (рис. 2, б и 3) установлено, что верхний слой является твердым раствором на основе интерметаллида FeAl(Cr,Ni) (толщина 150 мкм),

а нижний – твердым раствором $\alpha\text{Fe}(\text{Al,Cr,Ni})$ (толщина 250 мкм) с плавно убывающим к стали 12X18H10T содержанием Al. Наблюдаемый на распределении химических элементов скачок в концентрации Ni (до 20 ат. %) по границе слоев покрытия связан с формированием β -фазы (рис. 4, точка I), соответствующей неограниченному твердому раствору на основе интерметаллидов FeAl и NiAl, обеспечивающей благоприятные условия для насыщения этой области Ni (предельная растворимость Ni в αFe не превышает 5,5 ат. %) [9]. Микротвердость покрытия плавно уменьшается по его толщине от 5,7 до 4 ГПа, а стальной подложки находится на уровне 2 ГПа.

а

б

Рис. 2. СЭМ изображение структуры покрытия после ТО 1100 °С, 5 ч (а) и распределение химических элементов по его толщине (б)

Рис. 3. Дифрактограммы, снятые с поверхности стали 12X18H10T и покрытия после ТО при 1100 °С

Рис. 4. Диаграмма состояния сплавов системы Fe-Ni-Al после охлаждения со скоростью 10 °С/с [10]

Увеличение времени выдержки до 20 ч сопровождается увеличением толщины покрытия

до 600 мкм и снижением концентрации Al в поверхностном слое до 25 ат. % (рис. 5). При этом покрытие сохраняет слоистую структуру со скачком концентрации Ni на границе слоев (до 20 ат. %), однако концентрация Al в области скачка значительно снизилась (с 37 до 30 ат. %). Изменение химического состава привело к смещению структуры в двухфазную область (рис. 4, точка II), соответствующую смеси β-фазы и αFe (αδ на тройной диаграмме состояния), что подтверждается данными с СЭМ изображения, сделанного при увеличении x60000. Присутствие смеси фаз также подтверждается данными с дифрактограммы, на которой наблюдаются слабо различимые рефлексy (100) на угле $2\theta = 30,8^\circ$ и (111) на $54,9^\circ$, соответствующие β-фазе, и уширение всех рефлексов, общих для β-фазы и αFe. Микротвердость покрытия снизилась до 5–3,8 ГПа, а стали – до 1,6 ГПа.

Дальнейшее увеличение времени выдержки привело к исчезновению слоистой структуры покрытия (после 50 ч) и выравниванию химического состава по всей толщине образца до 20 ат. % Al, 19 ат. % Cr и 8 ат. % Ni (после 100 ч). Несмотря на сложный химический состав, дифракционная картина (рис. 3) соответствует ОЦК решетке αFe, а смещение отражений относительно табличных значений (PDF-00-006-0696) в область меньших углов свидетельствует об изменении параметров ОЦК решетки αFe за счет ее легирования Al, Ni и Cr. Диаграмма Шеффлера [11], позволяющая прогнозировать количество феррита и аустенита для сталей различного химического состава с помощью расчета хром- и никель-эквивалентов, так же указывает, что структура соответствует αFe.

а

б

в

Рис. 5. СЭМ изображение структуры покрытия после ТО 1100 °С, 20 ч (а, в) и распределение химических элементов по его толщине (б)

Так как испытания в выбранном временном диапазоне не обеспечили снижение концентрации Al в поверхностном слое ниже 10,5 ат. %, путем экстраполяции экспериментальных данных было установлено, что покрытие может исчерпать свои защитные свойства примерно через 2000 ч (рис. 6).

Рис. 6. Изменение концентрации Al в поверхностном слое от времени выдержки при температуре 1100 °С

Выводы

1. При алитировании стали 12X18H10T методом погружения в расплав на ее поверхности формируется сплошное, равномерное по толщине покрытие без дефектов в виде пор и трещин. Структура поверхностного слоя представляет собой матрицу из закристаллизовавшегося алюминия с включениями интерметаллида FeAl_3 , на границе со сталью располагается прослойка интерметаллида Fe_2Al_5 .

2. Высокотемпературное воздействие при 1100 °С на покрытие, сформированное на поверхности стали 12X18H10T, в результате диффузионного перераспределения элементов приводит к формированию слоистой структуры, состоящей из твердого раствора на основе αFe и алюминида FeAl . С увеличением времени выдержки происходит постепенная трансформация фазового состава $\text{Fe(Al,Cr,Ni)} / \text{FeAl(Cr,Ni)} \rightarrow \text{Fe(Al,Cr,Ni)}$, которая полностью завершается после 50 ч выдержки.

3. Прогнозируемое время сохранения жаростойких свойств покрытия при 1100 °С за счет формирования защитной оксидной пленки Al_2O_3 составляет 2000 ч.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Loudjani M.* et al. Corrosion of Fe-Ni-Cr, Fe-Cr-Al, and Fe-Ni-Cr-Al Alloys in H₂/H₂O/H₂S Mixtures at 1200° C // *Metallurgical Transactions A*. – 1982. – Т. 13. – №. 7. – С. 1299-1311.
2. *Lai, G.* High Temperature Corrosion and Materials Application / G. Lai. – USA : ASM International, 2007. – С. 461.
3. *Delaunay D., Huntz A. M., Lacombe P.* Impurities influence on oxidation kinetics of Fe-Ni-Cr-Al alloys // *Corrosion science*. – 1984. – Т. 24. – №. 1. – С. 13-25.
4. *Deodeshmukh V. P., Matthews S. J., Klarstrom D. L.* High-temperature oxidation performance of a new alumina-forming Ni-Fe-Cr-Al alloy in flowing air // *International journal of hydrogen energy*. – 2011. – Т. 36. – №. 7. – С. 4580-4587.
5. Aluminizing of the Cr15Al5 alloy surface by hot-dipping in the melt / В. Г. Шморгун, А. И. Богданов, О. В. Слаутин, В. П. Кулевич // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Vol. 537 : International Workshop «Advanced Technologies in Material Science, Mechanical and Automation Engineering – MIP: Engineering – 2019» (Krasnoyarsk, Russian Federation, 4-6 April, 2019). – [IOP Publishing], 2019. – Issue «Material Science and Aerospace Technology». – 6 p. – URL : <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/537/2/022069/pdf> (Published online: 25 June 2019).
6. *Prescott R., Graham M. J.* The oxidation of iron-aluminum alloys // *Oxidation of Metals*. – 1992. – Т. 38. – №. 1-2. – С. 73-87.
7. *Engkvist J.* et al. High temperature oxidation of FeCrAl-alloys–influence of Al-concentration on oxide layer characteristics // *Materials and corrosion*. – 2009. – Т. 60. – №. 11. – С. 876-881.
8. О взаимодействии компонентов при твердо- и жидкофазном взаимодействии на межслойной границе композита алюминий АД1 + сталь 12Х18Н10Т / В. Г. Шморгун, Д. В. Проничев, В. П. Кулевич, О. В. Слаутин, Н. А. Артемьев // *Известия ВолГГТУ : научный журнал* № 2 (225) / ВолГГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». – С. 14–17.
9. *Villars, P., Calvert, L. D.*, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd edition, ASM, Materials Park, Ohio, 1991
10. *Bradley, A.J., Bragg, W.L., Sykes, C.*, "Researches into the Structure of Alloys", *J. Iron Steel Inst.*, London, 80, 63-156 (1940) (Equi. Diagram, Experimental, Crys. Structure, #, 22)
11. *Schaeffler, A. L.* *Metal Progress*, Vol. 56, No. 5, Nov. 1949, pp. 680.680-B.