В. Г. Шморгун, А. И. Богданов, О. В. Слаутин, В. П. Кулевич

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК, ФОРМИРУЮЩИХСЯ
НА ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Fe-Cr-Al***

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: mv@vstu.ru

Исследован фазовый состав оксидных пленок на поверхности покрытий системы Fe-Cr-Al с помощью рентгеноструктурного анализа по методу скользящего пучка. Показано, что при 900 °С фазовый состав формирующихся оксидных пленок $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ и $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$, к которым при длительной выдержке добавляется оксид FeAl_2O_4 . Повышение температуры до 1100 °С интенсифицирует рост оксидных пленок, а увеличение содержания алюминия обеспечивает стабильный рост оксидов $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ и FeAl_2O_4 . При содержании в сплаве алюминия больше 10 ат. % на больших временах выдержки образуется метастабильный оксид алюминия $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$, формирование которого связано со снижением в тонких поверхностных слоях концентрации хрома.

Ключевые слова: термообработка, алюминиды железа, покрытия, окисление, оксидные пленки, рентгеноструктурный анализ, фазовый состав.

V. G. Shmorgun, A. I. Bogdanov, O. V. Slautin, V. P. Kulevich

**PHASE COMPOSITION OF OXIDE FILMS FORMED
ON THE SURFACE OF THE Fe-Cr-Al SYSTEM COATINGS**

Volgograd State Technical University

The phase composition of the oxide films on the surface of the Fe-Cr-Al system coatings is studied using glancing angle X-ray diffraction. It is shown that at 900 °C the formed oxide films consist of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ and $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$, to which FeAl_2O_4 oxide is added during long-term exposure. An increase in temperature to 1100 °C intensifies the growth of oxide films, and an increase in the aluminum content ensures a stable growth of $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ and FeAl_2O_4 oxides. When the aluminum content in the coating is more than 10 at. % at large exposure times, metastable alumina $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$ is formed, the formation of which is associated with a decrease in the concentration of chromium in thin surface layers.

Keywords: heat treatment, iron aluminides, intermetallic, coatings, oxidation, oxide films, X-ray diffraction analysis, phase composition.

Жаростойкость сплавов системы Fe-Cr-Al обеспечивается за счет формирования на их поверхности защитных слоев оксидов Al и Cr [1–6].

В работе [7] предложена последовательность технологических операций получения на поверхности сплава X15Ю5 слоистого покрытия

FeAl(Cr, Si) / Fe₃Al(Cr, Si) / Fe(Al, Cr, Si), содержание Al и Cr в поверхностном слое которого обеспечивает стабильное формирование оксидной пленки. В процессе эксплуатации таких покрытий из-за имеющегося градиента концентраций должно происходить диффузионное перераспределение химических элементов (Fe, Al, Cr и Si), что, в итоге, может привести к снижению содержания Al и Cr, а, следовательно, и изменению фазового состава защитных оксидных пленок.

В настоящей работе исследовано влияния температурно-временных условий термообработки (ТО) покрытий системы Fe-Cr-Al с различным химическим составом на фазовый состав оксидных пленок.

Материалы и методика эксперимента

Различный фазовый состав покрытий системы Fe-Cr-Al обеспечивали путем погружения сплава X15Ю5 (далее 10Al15Cr) в расплав силимена и последующей ТО [8]. После ТО по режиму 1100 °С, 20 ч на поверхности X15Ю5 было сформировано покрытие, содержащее 40 ат. % Al и 7 ат. % Cr (далее образец 40Al7Cr). После 100 ч выдержки – покрытие, содержащее 25 ат. % Al и 11 ат. % Cr (далее образец 25Al11Cr) и после 500 ч выдержки – покрытие, содержащее 18 ат. % Al и 13 ат. % Cr (далее образец 18Al13Cr).

Для исследования влияния температурно-временных условий ТО на фазовый состав оксидных пленок последнюю проводили в печи LOIP LF-7/13-G1 в воздушной атмосфере при 900 и 1100 °С с выдержкой до 20 ч. Перед каждой ТО поверхность образцов подвергалась механической очистке металлической щеткой и наждачной бумагой зернистостью 1000 с целью удаления оксидных пленок. Металлографические исследования выполняли на модульном металлографическом микроскопе Олимпус ВХ-61. Электронно-оптические исследования и определение химического состава осуществляли на растровом двухлучевом электронном микроскопе Versa 3D Dual Beam. Рентгеноструктурный анализ по методу скользящего пучка выполняли на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ECO в геометрии Брегга–Брентано с фиксированным углом скольжения от 0,5° до 2° в излучении медного анода ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) с использованием никелевого К β -фильтра (щель 0,1 мм). Образцы исследовали на отражение, интенсивность дифракционной картины регистрировали с помощью позиционно-чувствительного детек-

тора 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).

Результаты и их обсуждение

Сравнительный анализ полученных дифракционных картин после съемки в геометрии Брегга–Брентано по общепринятой симметричной схеме и по методу скользящего пучка с углом падения 2°, 1° и 0,5° экспериментальных образцов позволил установить следующее. На дифракционной картине, снятой по симметричной схеме, рефлексы от подложки хорошо различимы и имеют высокую интенсивность, в то время, как рефлексы от оксидной пленки практически не различимы от фона. На дифрактограмме, полученной при съемке с фиксированным углом падения 2°, наблюдается четко различимые рефлексы, соответствующие оксидным фазам. Снижение угла падения сопровождается снижением интенсивности рефлексов от подложки, а интенсивность рефлексов от оксидных пленок остается практически неизменной (рис. 1). Поскольку четко различимые рефлексы, соответствующие оксидным фазам, наблюдались на дифрактограммах, полученных при съемке с фиксированным углом падения 2°, они и были использованы для определения фазового состава оксидных пленок.

Рис. 1. Дифрактограммы, снятые по симметричной схеме Брегга–Брентано (ББ) и по методу скользящего пучка (2°, 1° и 0,5°) с поверхности образца 10Al15Cr после ТО по режиму 1100 °С, 10 мин

На рис. 2–5 (а–б) представлены дифрактограммы, снятые после ТО при 900 °С с поверхности образцов с различным содержанием Al. На поверхности образца 10Al15Cr (рис. 2, а) после 1 ч выдержки достоверно идентифициру-

ется твердый раствор Cr и Al в αFe . Также наблюдаются рефлексы, соответствующие корунду ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) и поликристаллическому твердому раствору $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$, имеющему аналогичную гематиту ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) тригональную структуру. Увеличение времени выдержки до 20 ч (рис. 2, б) приводит к увеличению количества рефлексов, соответствующих корунду, исчезновению $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ и появлению герценита FeAl_2O_4 .

Рис. 2. Дифрактограммы, снятые с поверхности образца 10Al15Cr после ТО 900 °C 1 ч (а) и 20 ч (б); 1100 °C, 5 мин (в), 20 ч (з)

Увеличение концентрации Al на поверхности до 18 ат. % (18Al13Cr) (рис. 3, а–б) приводит к уменьшению количества рефлексов, соответствующих $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$, после ТО в течение 1 ч, а количество рефлексов от $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ увеличивается. После 20 ч, как и на образце 10Al15Cr, исчезают рефлексы, соответствующие $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$,

Рис. 3. Дифрактограммы, снятые с поверхности образца 18Al13Cr после ТО 900 °C 1 ч (а) и 20 ч (б); 1100 °C, 5 мин (в), 20 ч (з)

появляются рефлексы герценита FeAl_2O_4 и растет интенсивность рефлексов корунда. Также наблюдаются отчетливые рефлексы, соответствующие метастабильной модификации оксида алюминия – $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$.

Для образцов 25Al11Cr и 40Al7Cr (рис. 4–5) характер окисления при 900 °C полностью аналогичен рассмотренным выше. Возрастает интенсивность рефлексов от $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ и FeAl_2O_4 , а также на больших временах сохраняются отдельные рефлексы $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$.

Рис. 4. Дифрактограммы, снятые с поверхности образца 25Al11Cr после ТО 900 °C 1 ч (а) и 20 ч (б); 1100 °C, 5 мин (в), 20 ч (з)

Рис. 5. Дифрактограммы, снятые с поверхности образца 40Al7Cr после ТО 900 °C 1 ч (а) и 20 ч (б); 1100 °C, 5 мин (в), 20 ч (з)

Нагревы при 1100 °C образцов 10Al15Cr с малыми временами выдержки показали, что на начальных стадиях окисление идет только с образованием корунда, с повышением време-

ни выдержки появляются рефлексy, соответствующие $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ (рис. 2, в–г). Нагревы образцов 18Al13Cr, 25Al11Cr и 40Al7Cr показали схожие результаты (рис. 3–5). На малых временах выдержки сначала появляются рефлексy корунда и герценита. С увеличением времени выдержки появляются FeAl_2O_4 , $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ и $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$.

а

б

Рис. 6. СЭМ изображение оксидного слоя на образце 18Al13Cr и распределение химических элементов по его толщине

Выводы

1. Применение при рентгеноструктурном анализе метода скользящего пучка позволяет за счет снижения вклада подложки в дифракционную картину определять фазовый состав тонких оксидных пленок, формирующихся при высокой температуре на поверхности покрытий системы Fe-Cr-Al.

2. При 900 °C на поверхности покрытия, содержащего 10 ат. % Al, образуется корунд ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$) и поликристаллический оксид $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$, который при больших временах выдержки заменяется на герценит FeAl_2O_4 . С увеличением концентрации Al в поверхностном слое дополнительно формируется метастабильный оксид $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$, а при 40 ат. % Al еще и хромшпинель FeCr_2O_4 . Увеличение температуры до 1100 °C интенсифицирует процесс окисления, при этом характер окисления образцов не изменяется.

3. Присутствие на поверхности покрытий системы Fe-Cr-Al метастабильных модификаций оксида Al связано со снижением в тонких поверхностных слоях при длительных выдержках концентрации Cr, обеспечивающего ускоренную трансформацию метастабильных оксидов в стабильный оксид $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Opila E. J. Volatility of common protective oxides in high-temperature water vapor: current understanding and unanswered questions / E. J. Opila // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2004. – Т. 461. – С. 765–774.
2. Lai G. Y. High-temperature corrosion and materials applications / G. Y. Lai // ASM international, 2007. – 461 с.
3. Kanthal A. B. Kanthal Handbook–Heating Alloys for Electric Household Appliances / A. B. Kanthal // Box 502, SE-73427 Hallstahammar, Sweden. – 2001. 28 с.
4. Handbook on the Material Properties of FeCrAl Alloys for Nuclear Power Production Applications (FY18 Version: Revision 1) / K. G. Field et al. // Oak Ridge National Lab. (ORNL), Oak Ridge, TN (United States), 2018. – №. ORNL/SPR-2018/905.
5. Коломыцев, П. Т. Жаростойкие диффузионные покрытия / П. Т. Коломыцев. – Москва : Металлургия, 1979. – 272 с.
6. Criteria for the formation of protective Al_2O_3 scales on Fe–Al and Fe–Cr–Al alloys / Z. G. Zhang et al. // Corrosion Science. – 2006. – Т. 48. – №. 3. – С. 741–765.
7. Алитирование поверхности сплава X15Ю5 погружением в расплав / В. Г. Шморгун, А. И. Богданов, О. В. Слаутин, В. П. Кулевич, А. Г. Фатыхова, Е. В. Журавлева // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (227) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 88–91.
8. Трансформация химического и фазового состава в слоистом покрытии $\text{FeAl}(\text{Cr}, \text{Si})$ / $\text{Fe}(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Si})$ при высокотемпературных нагревах / В. Г. Шморгун, А. И. Богданов, В. П. Кулевич, Е. В. Жу-

равлева // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 10 (233) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении»). – С. 21–24.

9. Comparison of the high-temperature oxidation of uncoated and CVD–FBR aluminized AISI-304 stainless steel / F. J. Pérez et al. // Oxidation of metals. – 2002. – Т. 58. – № 5–6. – С. 563–588.

10. Initial oxidation of Fe–Al and Fe–Cr–Al alloys: Cr as an alumina booster / M. H. Heinonen et al. // Oxidation of metals. – 2011. – Т. 76. – №. 3-4. – С. 331.

11. High temperature oxidation of Fe–Al and Fe–Cr–Al alloys: The role of Cr as a chemically active element / E. Airiskallio et al. // Corrosion Science. – 2010. – Т. 52. – № 10. – С. 3394–3404.