СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 620.22:669

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-4-251-7-12

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

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Fe-Cr-Al НА ИХ ЖАРОСТОЙКОСТЬ*

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: mv@vstu.ru

Исследовано влияние химического состава алюминидных покрытий системы Fe-Cr-Al на их жаростойкость при 1100 °С. Показано, что после алитирования в расплаве силумина наибольшей жаростойкостью обладает покрытие, полученное на сплаве X15Ю5, глубина проникновения коррозии в котором через 500 ч не превысила 2,5 мкм. В сплавах с более высоким содержанием хрома (23 ат. %) глубина проникновения коррозии через 500 ч увеличивается (до 8,9 мкм). Снижение содержания хрома (до 5 ат. %) или алюминия (до 10 ат. %) в поверхностном слое сопровождается критическим ростом скорости коррозии. На основании данных об изменении концентрации алюминия в поверхностном слое наибольшей жаростойкостью обладает покрытие, полученное на сплаве X23Ю5.

Ключевые слова: алюминиды железа, алитирование, покрытие, жаростойкость.

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

THE INFLUENCE OF THE Fe-Cr-Al SYSTEM COATINGS CHEMICAL COMPOSITION ON THEIR HEAT RESISTANCE

Volgograd State Technical University

The influence of the chemical composition of the Fe-Cr-Al system coatings on their heat resistance at 1100 °C was investigated. It is shown that the lowest oxidation rate is possessed by the coating obtained by aluminizing the Cr15Al5 alloy in the silumin melt, for which the depth of corrosion penetration after 500 h at 1100 °C was 2.5 μm. The depth of corrosion penetration in coating with a higher chromium content (23 at.%) reaches 8.9 μm. A decrease in the chromium content (up to 5 at.%) or aluminum (up to 10 at.%) in the surface layer is accompanied by a critical increase in the corrosion rate. Based on the kinetics of changes in the aluminum content in the surface layer, it was established that the coating obtained on the Cr23Al5 alloy has the highest heat resistance.

Keywords: iron aluminides, aluminizing, coating, heat resistance.

Алюминидные покрытия хорошо зарекомендовали себя в качестве жаростойких материалов, обеспечивающих стабильную работу деталей в окислительных средах при высоких температурах. Жаростойкость покрытий на основе алюминидов железа обеспечивается за счет формирования плотной пленки оксида алюминия на поверхности, которая эффективно защищают материал от воздействия кислорода [1]. При этом наибольшей стабильностью при высоких температурах, в окислительных средах

и средах, содержащих водяные пары и выхлопные газы [2–3], обладает оксид $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для достижения максимальной стабильности α -модификации оксида алюминия, а также для препятствия формированию оксидов железа и метастабильных модификаций оксида алюминия алюминидные покрытия легируют Cr, Si и рядом других элементов [4–5].

Одним из наиболее эффективных способов алитирования является метод погружения в расплав [6–7], позволяющий регулировать

толщину наносимого слоя, а также получать легированные покрытия за счет изменения состава ванны. Легирование алюминидного покрытия (например, Cr) можно достичь и путем нанесения на защищаемую поверхность подслоя, содержащего данный элемент.

Целью настоящей работы стала оценка влияния химического состава покрытий на основе алюминидов железа на их жаростойкие свойства.

Материалы и методика эксперимента

Исследование проводили на образцах с покрытиями различного химического состава, полученными на сплавах X15Ю5 и 12Х18Н10 методом погружения в расплав алюминия или силумина с последующей термообработкой (ТО) (табл. 1) [8]. В качестве эталона использовали сплав X15Ю5 (далее Cr15), который способен сохранять жаростойкие свойства при 1150 °С в течение 120 ч [9].

Таблица 1

Режимы получения, химический и фазовый состав испытуемых образцов

Обозначение образца	Подложка	Режим алитирования и состав ванны	Термообработка	Химический состав покрытия	Фазовый состав покрытия
Al/Cr5	15Х5М	740 °С, 5 min чистый Al	1100 °С, 5 ч	47 ат. % Al, 2 ат. % Cr	FeAl(Cr) / Fe ₃ Al(Cr) / αFe(Al, Cr)
Al/Cr15	X15Ю5	740 °С, 10 min чистый Al	1100 °С, 20 ч	43 ат. % Al, 8 ат. % Cr	FeAl(Cr) / Fe ₃ Al(Cr) / αFe(Al, Cr)
Al-Si/Cr15	X15Ю5	740 °С, 10 min Al-12% Si	1100 °С, 20 ч	40 ат. % Al, 7 ат. % Cr, 5 ат. % Si	FeAl(Cr, Si) / Fe ₃ Al(Cr, Si) / αFe(Al, Cr, Si)
Al/Cr23	X23Ю5	740 °С, 10 min чистый Al	1100 °С, 20 ч	44 ат. % Al, 12 ат. % Cr	FeAl(Cr) / Fe ₃ Al(Cr) / αFe(Al, Cr)
Cr15	X15Ю5	—	—	10 ат. % Al, 15 ат. % Cr	αFe(Al, Cr)

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).

Жаростойкость полученных алюминидных покрытий оценивали по привесу массы в соот-

ветствии с ГОСТ 6130–71 «Металлы. Методы определения жаростойкости». Испытания проводили на образцах размером 10×20×2 мм. Образцы помещали в печь в отдельных керамических тиглях. Взвешивание образцов проводили в керамических тиглях перед испытаниями и в процессе испытаний, извлекая их из печи через определенные промежутки времени. На основании данных об изменении массы рассчитывали толщину слоя покрытия, подвергшегося коррозии.

Для оценки времени сохранения жаростойких свойств получаемых покрытий проводили исследования 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 настоящей работе защитные свойства получаемых покрытий оценивали по времени снижения концентрации Al в поверхностном

слое до 10 ат. %, что соответствует его содержанию в сплавах X15Ю5 и X23Ю5 и является минимально необходимой концентрации Al для стабильного формирования оксидной пленки Al_2O_3 [10].

Результаты и обсуждение

Металлографические исследования покрытий после алитирования и термообработки

представлены на рис. 1. Покрытия имеют слоистую структуру, соответствующую данным, представленным в табл. 1. Покрытия Al/Cr15, Al-Si/Cr15, Al/Cr23 – бездефектны, а на поверхности покрытия Al/Cr5 и по границе слоев FeAl(Cr) и $\text{Fe}_3\text{Al}(\text{Cr})$ наблюдается диффузионная пористость, характерная для нелегированных алюминидов железа [11].

а

б

в

г

Рис. 1. Структура алюминидных покрытий Al/Cr5 (а), Al/Cr15 (б), Al-Si/Cr15 (в) и Al/Cr23 (г)

На рис. 2 представлен график зависимости увеличения массы исследуемых образцов от времени выдержки при 1100 °С. Все образцы по характеру изменения их массы можно условно разделить на две группы.

К первой относятся образцы Al/Cr15, Al-Si/Cr15 и Al/Cr23. Для этих образцов в исследованном диапазоне температур наблюдается две стадии окисления: параболическая и логарифмическая. Параболическая стадия наблюдается в первые 25 ч для образцов Al/Cr15, Al-Si/Cr15 (50 ч для Al/Cr23) и связана с образованием и ростом защитной оксидной пленки. По

достижении критической толщины оксидной пленки (2–3 мкм [12]) дальнейшее изменение массы образцов подчиняется логарифмическому закону и характеризуется очень низкой скоростью процесса. На этой стадии происходит медленный рост пленки оксида Al и ее частичное отслаивание при достижении критической толщины.

Ко второй группе относятся образцы Al/Cr5 и эталонный сплав Cr15. Скорость изменения массы значительно выше, чем для образцов из первой группы, и имеет линейную или параболическую, переходящую в линейную, зависимость.

Рис. 2. Увеличение массы образцов Cr15 (1), Al/Cr5 (2) (а), Al/Cr15 (3), Al-Si/Cr15 (4) и Al/Cr23 (5) (б) в процессе высокотемпературных испытаний при 1100 °C

Рис. 3. Дифрактограммы, полученные с поверхности образцов Al/Cr5 (1), Al/Cr15 (2), Al/Cr23 (3) и Cr15 (4) после 20 (I) и 500 ч (II) испытаний при 1100 °C

Наилучшие показатели по увеличению массы показали образцы Al/Cr15, Al-Si/Cr15. Как видно из рис. 2 легирование Si обеспечивает минимальную скорость увеличения массы.

Увеличение содержания Cr в составе покрытия (образец Al/Cr23) оказывает негативное влияние на скорость его окисления. В работе [13] авторами отмечено, что увеличение содержания Cr в сплаве приводит к увеличению скорости прироста массы на начальных стадиях окисления за счет формирования хромсодержащего аморфного оксида на поверхности. Также такое поведение может быть связано с большим вкладом Cr в процесс формирования оксидной пленки. Оксиды Cr обладают меньшей в сравнении с $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ стабильностью при температурах выше 1000 °C. Данное предположение подтверждается увеличением количества рефлексов от хромсодержащих оксидов в сравнении с образцом Al/Cr15 (рис. 3).

Уменьшение содержания Cr в составе покрытия (Al/Cr5) приводит к критическому увеличению скорости окисления, что связано с образованием нестабильных оксидов богатых Fe (рис. 3).

Минимизация содержания Al до 10 ат. %, при высоком содержании Cr (образец Cr15) характеризуется более высокой скоростью окисления на начальных этапах (до ~150 ч) в сравнении с образцом Al/Cr5, содержащим большее количество Al на поверхности. Дальнейшее окисление образца Cr15 имеет более низкую скорость в сравнении с образцом Al/Cr5 за счет формирования защитной пленки на основе богатых Cr оксидов (рис. 3).

Расчет глубины проникновения коррозии после высокотемпературных испытаний при 1100 °C в течение 500 ч показал следующее. Минимальную глубину проникновения корро-

зии показал образец Al-Si/Cr15 (2,5 мкм), а максимальные значения показали образцы Cr15 и Al/Cr5 (табл. 2).

Таблица 2

Глубина проникновения коррозии, мкм

Al/Cr5	Al/Cr15	Al-Si/Cr15	Al/Cr23	Cr15
366,7	3,3	2,5	8,9	208,9

Испытания по изменению массы образцов в процессе высокотемпературных нагревов позволяют провести сравнительный анализ интенсивности окисления алюминидных покрытий различного химического состава, однако не позволяют оценить более важный параметр – срок, в течение которого данные покрытия будут сохранять свои жаростойкие свойства. Для этого параллельно были проведены исследования кинетики изменения химического состава покрытий в процессе высокотемпературных нагревов. Так как жаростойкость покрытий определяется их способностью формировать защитный слой из оксида Al, критерием жаростойкости была выбрана концентрация Al в поверхностном слое. Известно, что для стабильного формирования оксидной пленки Al_2O_3 минимальная концентрацией Al должна составлять 10 ат. %. Испытания в выбранном временном диапазоне (500 ч) не обеспечивают снижение концентрации Al в поверхностном слое ниже 10 ат. %, поэтому срок, в течение которого покрытие будут сохранять свои жаростойкие свойства оценивали путем экстраполяции экспериментальных данных в логарифмических координатах.

Из рис. 4 видно, что покрытие Al/Cr5 способно сохранять свои жаростойкие свойства в течение ~130 ч, по истечении которых стано-

Рис. 4. Изменение концентрации Al в поверхностном слое покрытия Al/Cr5 (1), Al/Cr15 (2), Al-Si/Cr15 (3) и Al/Cr23 (4) в процессе высокотемпературных испытаний при 1100 °C

вится невозможным формирование стабильной защитной оксидной пленки оксида Al на поверхности. Полученный результат хорошо коррелирует с моментом (100–130 ч) изменения характера увеличения массы образца с параболического на линейный (рис. 2).

Покрyтия Al/Cr15 и Al-Si/Cr15 показали очень близкие значения концентрации Al в процессе испытаний, однако экстраполяция полученных данных (рис. 4) показала, что покрытие Al/Cr15 будет сохранять жаростойкие свойства при 1100 °C на 1000 ч меньше, чем покрытие Al-Si/Cr15 легированное Si (5000 ч против 6000 ч).

Несмотря на более высокую интенсивность окисления (рис. 2), образец Al/Cr23 показал максимальные значения времени сохранения жаростойких свойств (~20000 ч) (рис. 4), что связано с более высоким содержанием Cr в сплаве, замедляющим скорость диффузии Al [14].

Выводы

Окисление образцов Al/Cr15, Al-Si/Cr15 и Al/Cr23 при 1100 °C протекает в две стадии, на которых изменение массы образцов с течением времени подчиняется сначала параболическому закону, сопровождающемуся формированием и ростом стабильной оксидной пленки, а затем логарифмическому закону, характеризующемуся низкой скоростью окисления. Окисление образцов Al/Cr5 и Cr15 протекает с более высокой скоростью по линейной или параболической, переходящей в линейную, зависимости.

Минимальную глубину проникновения коррозии после высокотемпературных испытаний при 1100 °C в течение 500 ч показал образец Al-Si/Cr15 – 2,5 мкм. Аналогичное покрытие, не легированное Si, подверглось коррозии на глубину 3,3 мкм. Увеличение содержания Cr в составе покрытия в образце Al/Cr23 привело к увеличению глубины проникновения коррозии до 8,9 мкм, что связано с формированием богатых Cr оксидов.

Время сохранения жаростойких свойств, оцененное при экстраполяции данных по изменению концентрации Al в поверхностном слое покрытий при высокотемпературных испытаниях при 1100 °C, составило: для образца

Al/Cr23 ~ 20000 ч, Al-Si/Cr15 ~ 6000 ч, Al/Cr15 ~ 5000 ч, а для Al/Cr5 ~ 130 ч.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. High emissivity coatings for high temperature application: progress and prospect / He X. [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2009. – Т. 517. – №. 17. – С. 5120-5129.
2. *Kanthal, A. B. Kanthal Handbook—Heating Alloys for Electric Household Appliances* / A. B. Kanthal // Box 502, SE-73427 Hallstahammar, Sweden. – 2001.
3. Criteria for the formation of protective Al₂O₃ scales on Fe–Al and Fe–Cr–Al alloys / Zhang Z. G. [et al.] // *Corrosion Science*. – 2006. – Т. 48. – №. 3. – С. 741-765.
4. Initial oxidation of Fe–Al and Fe–Cr–Al alloys: Cr as an alumina booster / Heinonen M. H. [et al.] // *Oxidation of metals*. – 2011. – Т. 76. – №. 3. – С. 331-346.
5. High temperature oxidation of Fe–Al and Fe–Cr–Al alloys: The role of Cr as a chemically active element / Airiskallio E. [et al.] // *Corrosion Science*. – 2010. – Т. 52. – №. 10. – С. 3394-3404.
6. Шморгу́н, В. Г. Особенности диффузионного взаимодействия в сталеалюминиевом композите после сварки взрывом и алитирования погружением в расплав / В. Г. Шморгу́н, О. В. Слаутин, В. П. Кулевич // *Металлург*. – 2019. – № 7. – С. 84–89.
7. Awan, G. H. The morphology of coating/substrate interface in hot-dip-aluminized steels / Awan G. H., Ul Hasan F. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – Т. 472. – №. 1-2. – С. 157-165.
8. Aluminizing of the Cr15Al5 alloy surface by hot-dipping in the melt / Shmorgun V. G. [et al.] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing, 2019. – Т. 537. – №. 2. – С. 022069.
9. ГОСТ 12766.1–90. Проволока из прецизионных сплавов с высоким электрическим сопротивлением. Технические условия – Введ. 1991-01-01. – Москва : Изд-во стандартов, 1996. – 63 с.
10. High temperature oxidation of FeCrAl alloys— influence of Al concentration on oxide layer characteristics / Engkvist J. [et al.] // *Materials and corrosion*. – 2009. – Т. 60. – №. 11. – С. 876-881.
11. Study of high-temperature heating effect on transformation of structure and phase composition of coatings of Al-Fe system / Shmorgun V. G. [et al.] // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – IOP Publishing, 2017. – Т. 87. – №. 9. – С. 092025.
12. The influence of the chemical composition of the Fe-Cr-Al system coatings on the oxide films phase composition / Shmorgun V. G. [et al.] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing, 2020. – Т. 862. – №. 2. – С. 022059.
13. The Effect of Cr on the Lifetime of Al-Rich Amorphous Oxide Layer Formed on Fe–Cr–Al Alloys at 650° C / Yoneda S. [et al.] // *Oxidation of Metals*. – 2017. – Т. 88. – №. 5. – С. 669-686.
14. Cheng, W. J. Effect of chromium on the formation of intermetallic phases in hot-dipped aluminide Cr–Mo steels / Cheng W. J., Wang C. J. // *Applied surface science*. – 2013. – Т. 277. – С. 139-145.