

## ДИФФУЗИОННЫЕ ЖАРСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ И УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛЕЙ

А.Л. Борисова<sup>1</sup>, Н.И. Капорик<sup>1</sup>, Т.В. Цымбалистая<sup>1</sup>, М.А. Васильковская<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины. 03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: borisov@pwi.ru.kiev.ua

<sup>2</sup>Институт проблем материаловедения им. Францевича.

03680, г. Киев, ул. Кржижановского, 3. E-mail: kparis-gpk@ukr.net

Представлены результаты исследования жаростойкости диффузионных покрытий на стали 08X17T и стали 45, полученных методами алитирования и хромоалитирования в порошковых смесях при температуре 900...950 °С в течение 2...5 ч. По кинетическим зависимостям окисления образцов с покрытиями в температурном интервале 800...1000 °С построены параметрические диаграммы жаростойкости, позволяющие проводить оценку долговечности защитных покрытий при температурах до 1000 °С. Библиогр. 8, табл. 3, рис. 7.

*Ключевые слова:* алитирование, хромоалитирование, жаростойкие покрытия, микроструктура, фазовый состав, кинетика окисления, параметр жаростойкости

Все типы защитных покрытий, в том числе и жаростойкие, по характеру их формирования можно разделить на две основные группы: диффузионные и наслоенные покрытия [1].

I — покрытия диффузионного типа, состав которых является продуктом взаимодействия насыщающей среды с металлом основы. Их получают насыщением поверхности защищаемого металла одним или несколькими элементами для образования защитного слоя.

II — покрытия наслоенного типа, наносимые на поверхность защищаемого металла из жаростойкого материала, например, методами газотермического напыления.

Наиболее широко применяются покрытия диффузионного типа. Их преимуществом является хорошее сцепление с основой и сравнительно простая технология нанесения, недостатком — высокая температура формирования, довольно активное диффузионное взаимодействие с основой.

Покрытия наслоенного типа наносятся, как правило, на холодную или подогретую до невысокой температуры основу, однако имеют более слабое, по сравнению с диффузионными покрытиями, сцепление с основой и требуют использования и более сложного оборудования.

Совмещение способов формирования защитных покрытий, по-видимому, позволит значительно уменьшить недостатки обеих групп.

При выполнении проекта программы «Ресурс — 2» Р5.1.2 «Повышение долговечности и эффективности работы рекуперативных теплообменников путем нанесения жаростойких излучающих покрытий для защиты поверхностей нагрева, которые работают в потоке продуктов сгорания топлива, и совершенствования конструкций внутренних

вторичных излучателей» были разработаны жаростойкие покрытия двух типов. Результаты исследования покрытий, получаемых методами газотермического напыления из композиционного порошка FeAlCr с добавкой 2 мас. % CeO<sub>2</sub>, опубликованы в работе [2]. Настоящая работа посвящена решению той же проблемы с помощью покрытий диффузионного типа.

К наиболее перспективным диффузионным методам получения жаростойких покрытий на сталях относятся процессы алитирования и хромоалитирования [3–6]. При этом помимо жаростойкости диффузионное насыщение поверхности металлов и сплавов алюминием и одновременное или последовательное насыщение алюминием и хромом приводит к повышению коррозионной и эрозионной стойкости. Среди многочисленных методов алитирования и хромоалитирования наиболее широкое распространение и промышленное применение получил метод насыщения в порошковых смесях.

Известно, что структура, фазовый состав, защитные свойства и долговечность покрытий зависят от таких факторов, как состав порошковой смеси, температура и время диффузионного насыщения, содержание легирующих элементов и многое другое, в связи с чем решение задачи повышения долговечности и эффективности работы конкретных деталей требует проведения дополнительных исследований.

В настоящей работе проводилось исследование процессов алитирования и хромоалитирования стали 08X17T (применяется для внешних вторичных излучателей рекуператоров) и стали 45 (для выяснения возможной замены легированной стали на углеродистую).

**Методы и материалы.** Процессы алитирования и хромоалитирования проводили в специальных контейнерах с плавким затвором при температуре 900...950 °С в течение 2...5 ч. Основными компонентами порошковых смесей были:

порошок алюминиевой пудры (источник алюминия при алитировании), смесь порошков хрома и алюминия (при хромоалитировании);

порошок фтористого алюминия  $AlF_3$  (активатор процесса);

порошок оксида алюминия (инертная добавка, предотвращающая спекание частиц порошков алюминия и смеси алюминия с хромом);

порошок гидрида титана (для извлечения остатков кислорода из порошковой смеси).

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РСФА) выполняли на дифрактометре ДРОН-3 в  $CuK_{\alpha}$ -излучении с графитовым монохроматором. Фазы расшифровывали с помощью элементной базы данных ASTM.

Вырезку образцов с покрытиями выполняли на станке Isomet 1000. Вырезанные образцы заливали протокрилом марки М, шлифование проводили с использованием наждачной бумаги зернистостью от 600 до 1200, а полирование — алмазными

кругами от 80...40 до 20...14 на станке Row Rafterow Metasines. Финишную полировку выполняли на войлочном круге с использованием суспензии оксида хрома. Для выявления микроструктуры травление образцов проводили в спиртовом растворе  $NH_3$  для стали 45 и HF для стали 08X17T. Металлографические исследования выполняли на микроскопе Neophot 32, оснащенный цифровым фотоаппаратом. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 50 г. Количество измерений составляло не менее 50.

**Результаты и обсуждение.** На рис. 1. представлена микроструктура, на рис. 2 — рентгенограмма диффузионных покрытий на стали 08X17T и стали 45, а в табл. 1 их характеристика.

Как следует из представленных данных, при диффузионном насыщении сталей алюминием на поверхности формируются слои интерметаллида железа, отличающиеся по толщине и твердости. Хром, как известно, тормозит диффузию алюминия в железо, что приводит к меньшей толщине алитированного слоя на стали 08X17T по сравнению его со сталью 45, в то время как его твердость из-за наличия хрома повышается. Следует отметить, за областью интерметаллида FeAl

**Таблица 1.** Характеристика жаростойких покрытий

Покрытие	Характеристика покрытия					
	Толщина, мкм		Микротвердость, МПа		Фазовый состав	
	08X17T	Сталь 45	08X17T	Сталь 45	08X17T	Сталь 45
Алитирование	160±15	230±20	3240±450	2560±490	FeAl	FeAl, Fe <sub>3</sub> Al
Хромоалитирование	200±10	205±10	3340±630	2800±690	FeAl, Fe <sub>31,2</sub> Cr <sub>10,3</sub> Al <sub>58,5</sub>	FeAl, Fe <sub>3</sub> Al

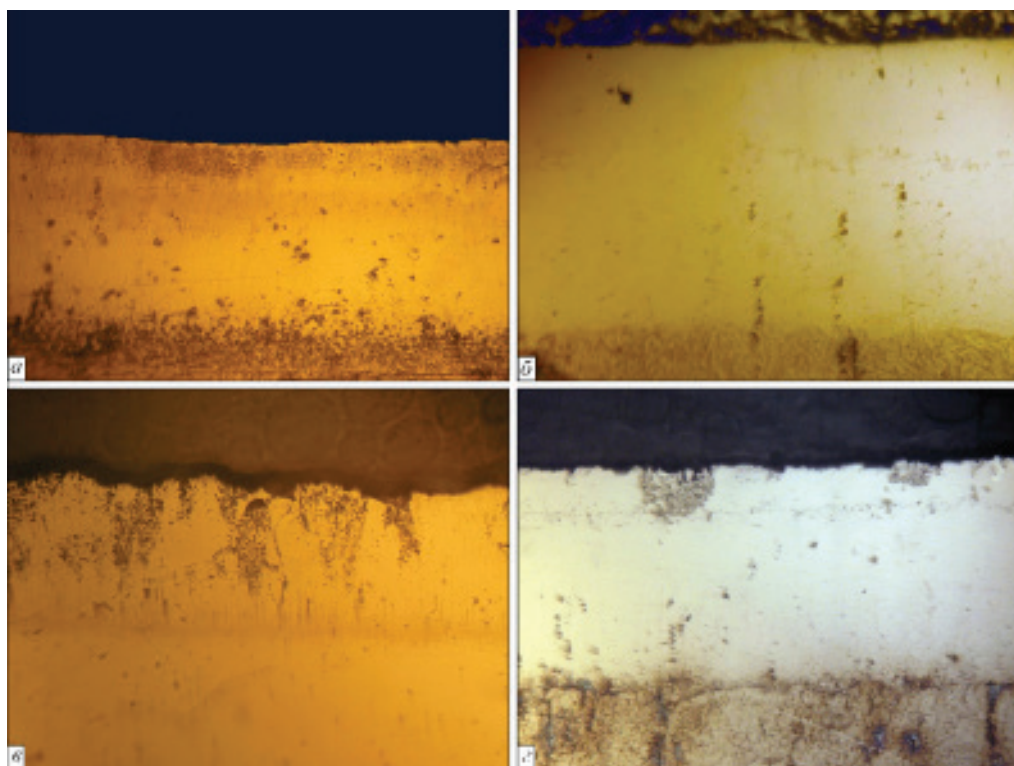


Рис. 1. Микроструктура (×400) алитированных (а, б) и хромоалитированных (в, з) стали 08X17T (а, в) и стали 45 (б, з)

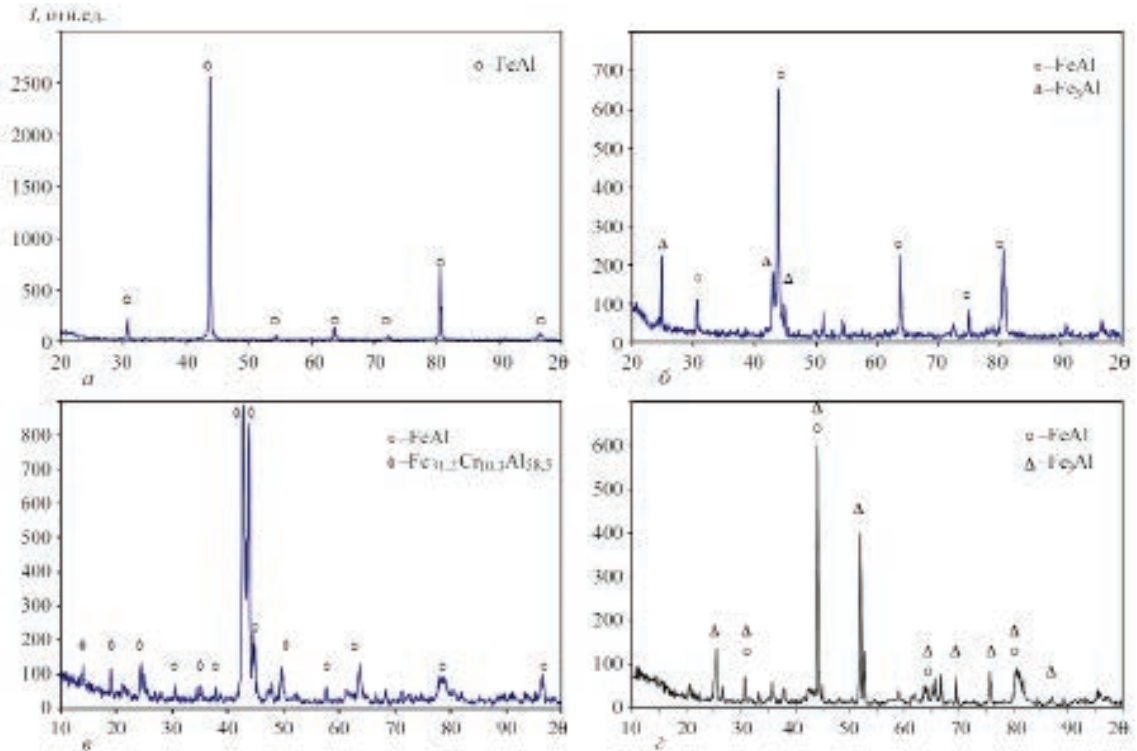


Рис. 2. Рентгенограммы диффузионных покрытий на стали 08X17T (а, в) и стали 45 (б, г), полученных методами алитирования (а, б) и хромоалитирования (в, г)

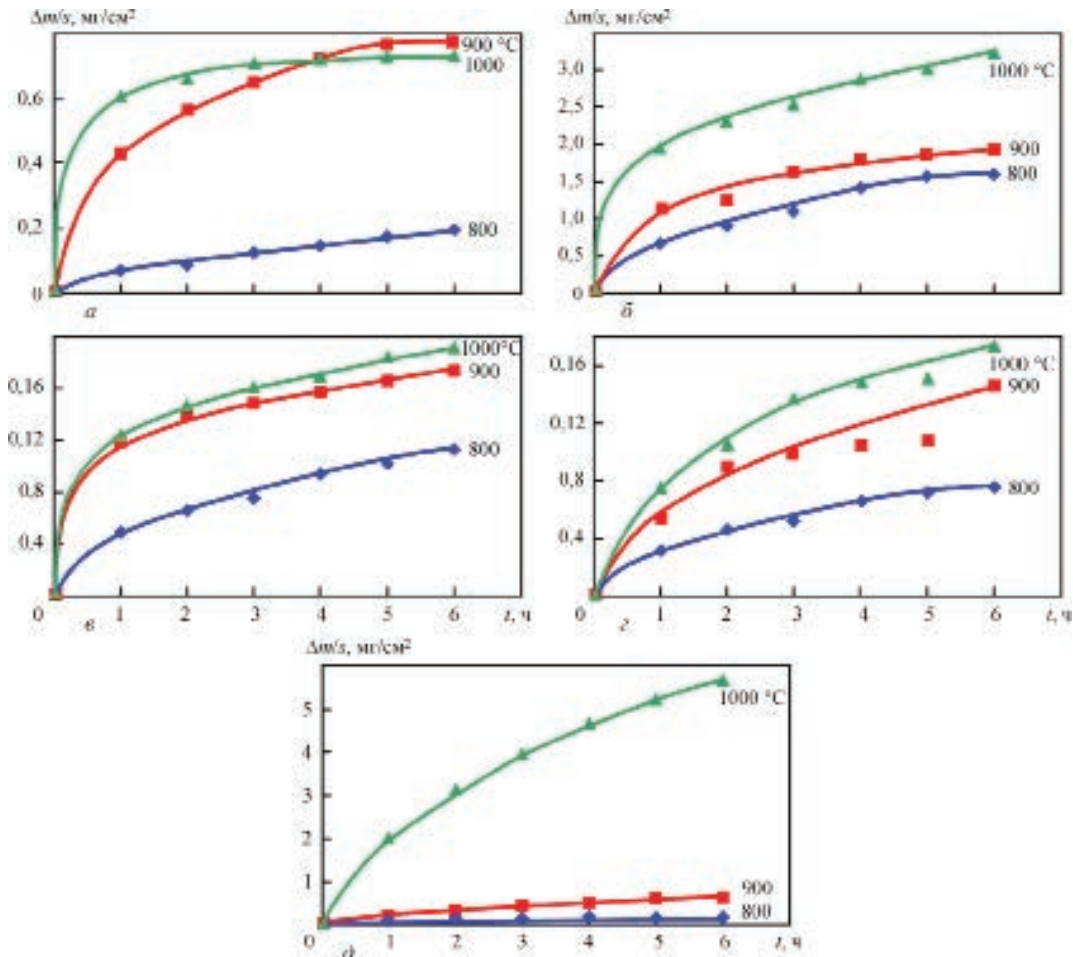


Рис. 3. Кинетические зависимости окисления алитированных (а, б) и хромоалитированных (в, г) стали 08X17T (а, в) и стали 45 (б, г), а также незащищенной стали 08X17T (д)

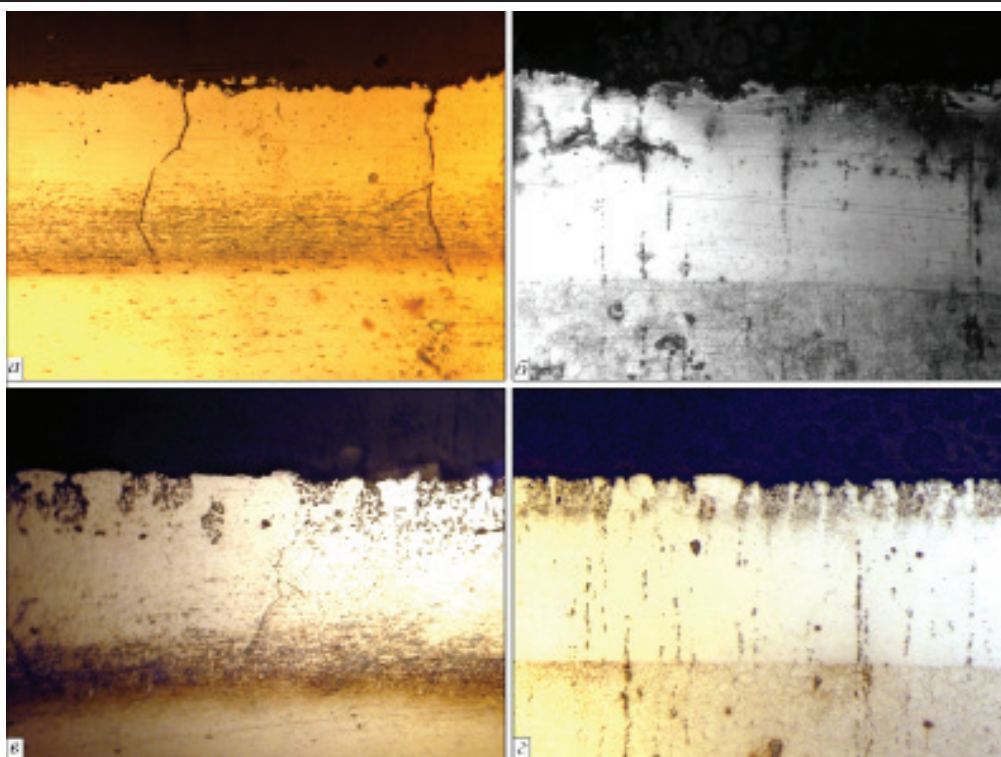


Рис. 4. Микроструктура ( $\times 200$ ) алитированных (а, б) и хромоалитированных (в, г) стали 08X17Т (а, в) и стали 45 (б, г) после испытания на жаростойкость при температуре 1000 °С в течение 5 ч

располагается область твердого раствора алюминия в железе, простирающаяся на глубину до 400 мкм (для стали 08X17Т), и до 600 мкм (для

стали 45), при этом микротвердость его плавно уменьшается по направлению к сердцевине (от 2000 до 1500 МПа).

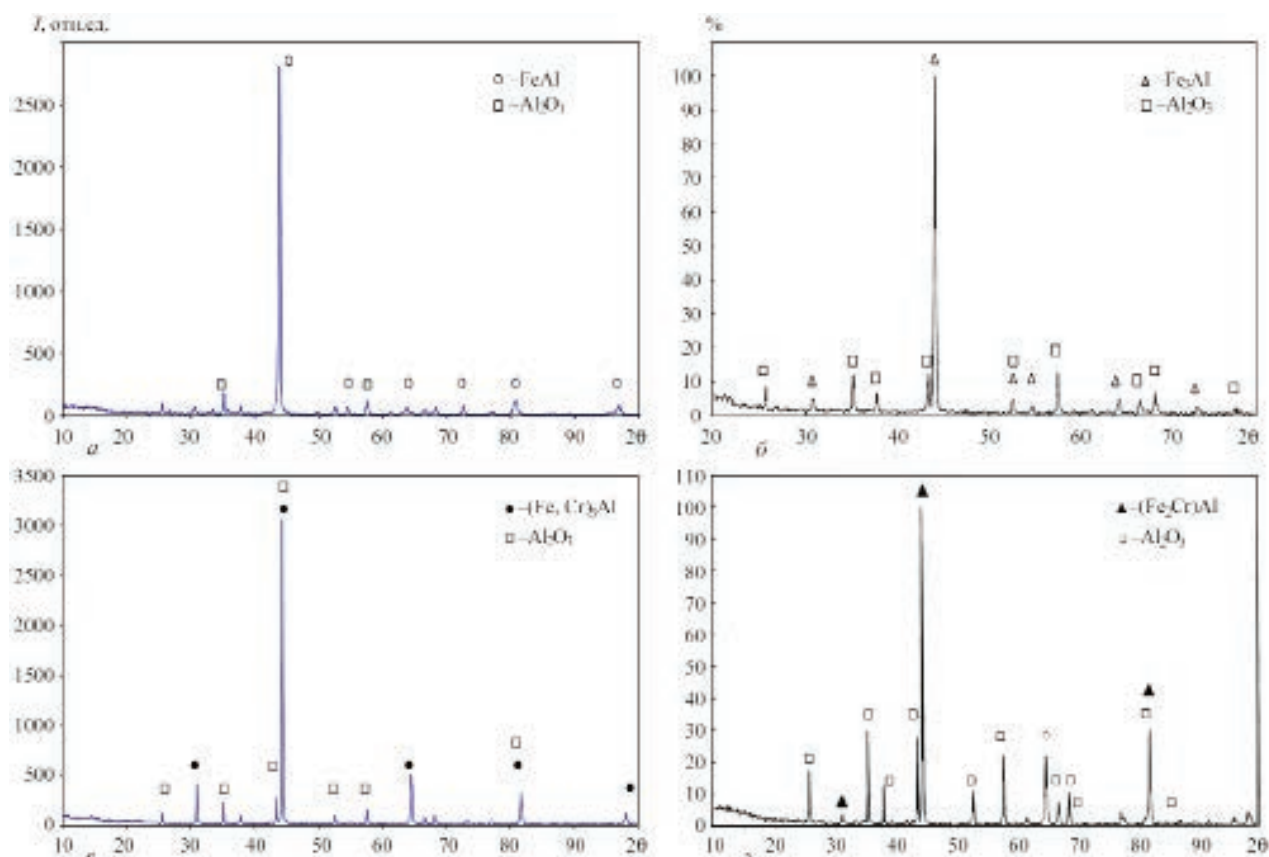


Рис. 5. Рентгенограммы алитированных (а, б) и хромоалитированных (в, г) стали 08X17Т (а, в) и стали 45 (б, г) после испытания на жаростойкость при температуре 1000 °С в течение 5 ч

Таблица 2. Характеристика покрытий после испытаний на жаростойкость при температуре 1000 °С в течение 5 ч

Покрытие	Характеристика покрытия					
	Толщина, мкм		Микротвердость, МПа		Фазовый состав	
	08X17T	Сталь 45	08X17T	Сталь 45	08X17T	Сталь 45
Алитирование	320±15	320±20	2780±560	2370±400	FeAl, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Хромоалитирование	290±5	300±10	3260±520	2230±320	(Fe,Cr) <sub>3</sub> Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Fe <sub>2</sub> Cr)Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

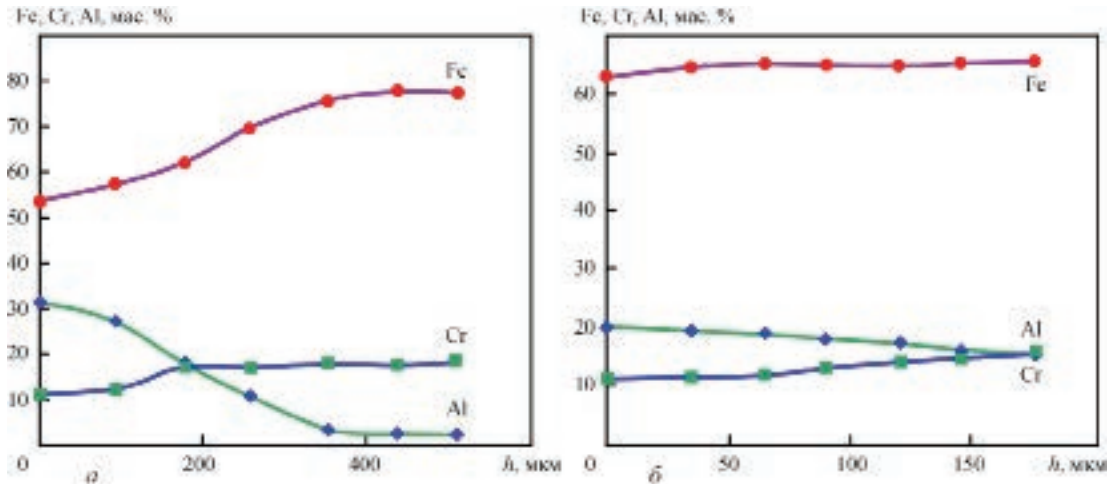


Рис. 6. Распределение элементов по глубине диффузионных слоев хромоалитированной стали 08X17T в исходном состоянии (а) и после окисления на воздухе при температуре 1000 °С в течение 5 ч (б)

При хромоалитировании стали 08X17T в поверхностном слое покрытия обнаружено два интерметаллида: FeAl, легированный хромом, и Fe<sub>31,2</sub>Cr<sub>10,3</sub>Al<sub>58,5</sub> (фаза, близкая по составу к Fe<sub>3</sub>CrAl<sub>6</sub>), а на стали 45 — FeAl и Fe<sub>3</sub>Al, легированные хромом. Микротвердость этих покрытий несколько выше, чем алитированных слоев на тех же сталях.

Типичные кинетические зависимости окисления диффузионных покрытий и незащищенной стали 08X17T представлены на рис. 3, а на рис. 4 и 5 — микроструктура и рентгенограммы покрытий после испытаний на жаростойкость при температуре 1000 °С.

Как следует из представленных данных (рис. 3), механизм окисления диффузионных покрытий подчиняется параболическому временному закону во всем исследованном температурном интервале 800...1000 °С. Судя по результатам РСФА (рис. 5, табл. 2), основные изменения фазового состава в процессе окисления диффузионных покрытий — это образование оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в поверхностных слоях, за которым располагается область интерметаллидов FeAl или Fe<sub>3</sub>Al (в случае алитирования) или интерметаллидов FeAl и Fe<sub>3</sub>Al, легированных хромом (в случае хромоалитирования), постепенно переходящие в твердые растворы. Судя по результатам рентгено-спектрального микроанализа, содержание алюминия в покрытии снижается как в результате образования оксидной пленки, так и рассасывания его в основе. Так, например, на поверхности хромо-

алитированной стали 08X17T в исходном состоянии (рис. 6, а) содержание алюминия составляет около 31 мас. %, что соответствует составу интерметаллида FeAl, постепенно снижаясь на глубине около 150 мкм до 15 % (примерное содержание Al в Fe<sub>3</sub>Al), а далее до 2 % на глубине 600 мкм. После окисления при температуре 1000 °С в течение 6 ч эти величины составляют соответственно около 20 % и в поверхностном слое примерно 15 мас. % на глубине около 200 мкм (рис. 6, б).

Сравнивая микроструктуру диффузионных покрытий в исходном состоянии (рис. 1) и после окисления при максимальной температуре 1000 °С (рис. 4), можно отметить наличие продольных (по глубине) трещин на стали 08X17T и практическое их отсутствие на стали 45.

Дефекты в диффузионных покрытиях подобного рода возникают в связи с возникновением остаточных напряжений, величина и знак которых зависят от химического и фазового состава диффузионного слоя, который в данном случае существенно отличается (см. рис. 2, табл. 1). Что касается влияния такого рода трещин на жаростойкость защитных покрытий, то оно далеко неоднозначно. Дело в том, что для долговечности покрытий, работающих при высоких температурах, не менее важной характеристикой является термостойкость, от которой зависит сохранение или отслаивание защитного слоя в процессе испытаний. Одним из путей повышения термостойкости заключается в снижении эффективного модуля упругости защитного слоя путем создания

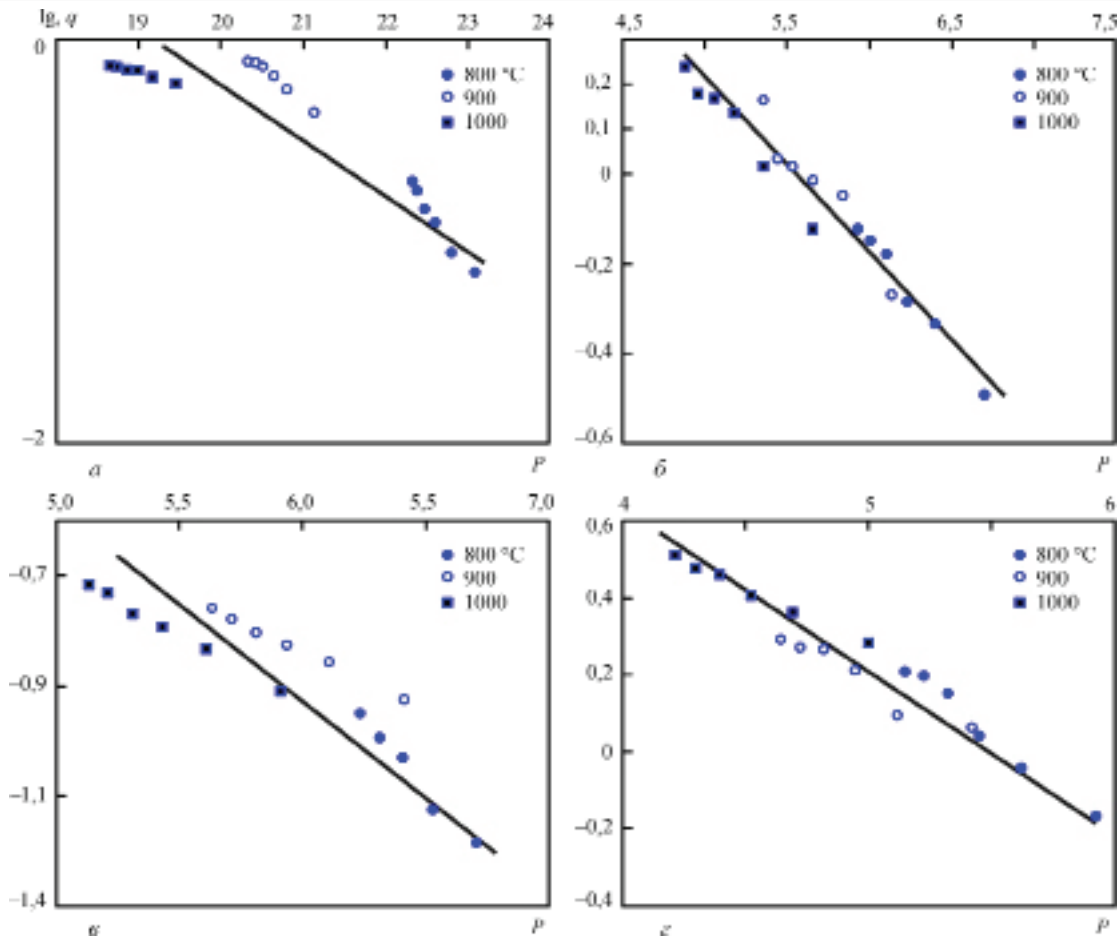


Рис. 7. Параметрические диаграммы жаростойкости для алитированных (а, б) и хромоалитированных (в, з) стали 08X17Т (а, в) и стали 45 (б, з) по результатам испытаний на жаростойкость при температурах 800...1000 °С в течение 1...5 ч

деформационной структуры [7]. Это может быть достигнуто благодаря сохранению значительной остаточной пористости или создания искусственным путем микротрещин, ориентированных перпенди-

кулярно поверхности раздела покрытия с основной [8]. Как показали исследования, в нстоящей работе наличие трещин в покрытиях не отразилось на характер их окисления, о чем свидетельствуют кине-

Таблица 3. Результаты расчета параметров жаростойкости хромоалитированной стали 45

Температура, К	$10^3/T$	Время окисления, ч	$\lg t$	Удельный прирост массы, мг/см <sup>2</sup>	$\lg q$	$\frac{Q \lg q}{RT}$	Параметр жаростойкости P
1073	0,932	1	0	0,32	-0,49	6,71	6,709746
		2	0,301	0,467	-0,33		6,408746
		3	0,477	0,52	-0,28		6,232746
		4	0,602	0,66	-0,176		6,107746
		5	0,699	0,72	-0,143		6,010746
		6	0,778	0,75	-0,12		5,931746
1173	0,852	1	0	0,54	-0,267	6,138	6,137731
		2	0,301	0,9	-0,046		5,836731
		3	0,477	0,97	-0,012		5,660731
		4	0,602	1,04	0,018		5,535731
		5	0,699	1,08	0,03		5,438731
		6	0,778	1,457	0,16		5,359731
1273	0,785	1	0	0,75	-0,122	5,65	5,655584
		2	0,301	1,04	0,0185		5,354584
		3	0,477	1,36	0,136		5,178584
		4	0,602	1,47	0,168		5,053584
		5	0,699	1,51	0,179		4,956584
		6	0,778	1,727	0,237		4,877584

$Q = 33025,5$

тические зависимости окисления диффузионных покрытий, представленные на рис. 3.

Проведенные исследования позволили путем построения параметрических диаграмм жаростойкости (рис. 7) проводить оценку долговечности защитных деталей для любых температур до 1000 °С.

Методика построения параметрических диаграмм жаростойкости детально изложена в работе [4], а в табл. 3 в качестве примера представлены результаты расчета параметра жаростойкости хромоалитированной стали 45 по результатам настоящей работы.

### Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что алитирование повышает жаростойкость стали 45 в 2 раза, стали 08X17T — более чем в 7 раз, а хромоалитирование стали 45 — в 3,5 раза. Наиболее высокую жаростойкость в диапазоне 800...1000 °С имеет хромоалитированная сталь 08X17T, которая превышает стойкость незащищенной стали при 1000 °С более, чем в 25 раз. Сравнение результатов настоящей работы с предыдущими исследованиями [1] показало, что диффузионные покрытия (алитирование и хромоалитирование) способны в целом защищать от окисления сталь 08X17T и сталь 45 до более высоких температур (вплоть до 1000 °С) по сравнению с АДМ- и ЭДМ-покрытиями из композиционного порошка FeAlCr — CeO<sub>2</sub> (до 800 °С). Однако следует иметь в виду, что методы газотермического напыления характеризуются такими преимуществами по сравнению с диффузионными, как возможность защиты крупногабаритных деталей и получения больших толщин защитного слоя.

В настоящее время изготовлены образцы-прототипы внутренних вторичных излучателей рекуператоров из стали 08X17T и стали 45 с диффузионными и газотермическими покрытиями для длительных испытаний на основном стенде Института газа НАНУ в течение 2019–2020 гг.

## ДИФУЗІЙНІ ЖАРОСТІЙКІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ НЕРЖАВІЮЧОЇ ТА ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛЕЙ

А.Л. Борисова<sup>1</sup>, Н.І Капорік<sup>1</sup>, Т.В. Цимбаліста<sup>1</sup>, М.А. Васильківська<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ІЕЗ ім. С.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: borisov@pwi.ru.kiev.ua

<sup>2</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича.

03680, м. Київ, вул. Кржижанівського, 3. E-mail: kiparis-gpk@ukr.net

Представлено результати дослідження жаростійкості дифузійних покриттів на сталі 08X17T та сталі 45, отриманих методами алітування та хромоалітування в порошкових сумішах при температурі 900...950 °С протягом 2...5 год. За кінетичними залежностями окислення зразків з покриттями в температурному інтервалі 800...1000 °С побудовані параметричні діаграми жаростійкості, що дозволяють здійснювати оцінку довговічності захисних покриттів при температурах до 1000 °С. Бібліогр. 8, табл. 3, рис. 7.

*Ключові слова:* алітування, хромоалітування, жаростійкі покриття, мікроструктура, фазовий склад, кінетика окислення, параметр жаростійкості

### Список литературы

1. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Цымбалиста Т.В. и др. (2019) Жаростойкие газотермические покрытия на основе интерметаллида FeAlCr с добавкой CeO<sub>2</sub>. *Автоматическая сварка*, **9**, 31–39.
2. Аппен А.А. (1976) *Температуроустойчивые неорганические покрытия*. Изд. 2-е, пер. и доп. Ленинград, Химия.
3. Борисенюк Г.В., Васильев Л.А., Ворошнин Л.Г. и др. (1981) *Химико-термическая обработка металлов и сплавов*. Справочник. Москва, Металлургия.
4. Лыгденов Б.Д., Гурьев А.М., Мосоров В.И., Бутухаров В.А. (2015) Перспективные диффузионные покрытия. *Международный журнал экспериментального образования*, **12**(4), 1, 572–573.
5. Мубояджян С.А., Галоян А.Г. (2012) Диффузионные алюминиевые покрытия для защиты поверхности внутренней полосы лопаток турбин. *Металлы*, **5**, 4–13.
6. Бурнышев И.Н., Порываев Д.А. (2015) Алитирование сталей в динамической насыщающей среде. *Химическая физика и мезоскопия*, **17**, **3**, 364–371.
7. Grot A.S., Mortin I.K. (1981) Behavior of plasma-sprayed ceramic thermal-barrier coating for gas turbine applications. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 807–811.
8. Борисова А.Л., Адеева Л.И., Туник А.Ю. (1994) Влияние характеристик исходного материала и условий напыления на структуру и свойства газотермических покрытий. *Препр. НАН Украины Институт электросварки им. Е.О. Патона*.

### References

1. Borisov, Yu.S., Borisova, A.L., Tsybmalista, T.V. et al. (2019) Heat-resistant thermal coatings based on intermetallics with CeO<sub>2</sub> additives. *The Paton Welding J.*, **9**. In print.
2. Appen, A.A. (1976) *Temperature-resistant inorganic coatings*. 2nd ed. Leningrad, Khimiya [in Russian].
3. Borisenyuk, G.V., Vasiliev, L.A., Voroshnin, L.G. et al. (1981) *Chemical and heat treatment of metals and alloys*. In: Refer. book. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
4. Lygdenov, B.D., Guriev, A.M., Mosorov, V.I., Butukharov, V.A. (2015) Perspective diffusion coatings. *Int. J. of Experimental Education*, **12**(4), [in Russian]??
5. Muboyadzhyan, S.A., Galoyan, A.G. (2012) Diffusion aluminium coatings for protection of surface of inner sealing band of turbine blades. *Metally*, **5**, 4-13 [in Russian].
6. Burnyshev, I.N., Poryvaev, D.A. (2015) Aluminizing of steels in dynamic saturation medium. *Khimicheskaya Fizika i Mezoskopiya*, **17**(3), 364-371 [in Russian].
7. Grot, A.S., Mortin, I.K. (1981) Behavior of plasma-sprayed ceramic thermal-barrier coating for gas turbine applications. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 807-811.
8. Borisova, A.L., Adeeva, L.I., Tunik, A.Yu. (1994) *Influence of characteristics of initial material and conditions of spraying on structure and properties of thermal coatings*. Kyiv, PWI [in Russian].

## DIFFUSION HEAT-RESISTANT COATINGS FOR STAINLESS AND CARBON STEELS

A. L. Borisova<sup>1</sup>, N. I. Kaporik<sup>1</sup>, T. V. Tsymbalista<sup>1</sup>, M. A. Vasilkovskaya<sup>2</sup>

<sup>1</sup>E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazymir Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine.

E-mail:borisov@pwi.ru.kiev.ua

<sup>2</sup>I. M. Frantsevich Institute of Problems of Materials Science

<sup>3</sup>Krzhyzhanovskogo Str., 03680, Kyiv. E-mail: kiparis-gpk@ukr.net

The paper presents the results of investigation of heat-resistant diffusion coatings on steel 08Kh17T and steel 45, produced by aluminizing and chrome aluminizing methods in powder mixtures at 900...950 °C temperature for 2...5 h. The parametric diagrams of heat resistance were plotted on the kinetic dependencies of oxidation of the samples with coatings in 800...1000 °C temperature interval. They allow evaluating endurance of protective coatings at any temperatures up to 1000 °C. 8 Ref., 3 Tabl., 6 Fig.

*Keywords: aluminizing, chrome aluminizing, heat-resistant coatings, microstructure, phase composition, oxidation kinetics, heat resistance parameter*

Поступила в редакцию 24.07.2019

**Welding Alloys Group**

**X-ELIUM RANGE**

Благодаря полностью собственному производственному процессу компании Welding Alloys, линейка продукции X-ELIUM способна удовлетворить растущие потребности за счет снижения затрат на производство и техническое обслуживание

Данная линейка разработана научно-исследовательским отделом компании Welding Alloys, выполнена из инновационных сплавов и обеспечивает:

- ▶ большие преимущества по сравнению со стандартными сплавами при эквивалентной цене
- ▶ преимущества, которыми обладают стандартные сплавы, по более низкой цене

**Первые три продукта, включенные в линейку X-ELIUM**

Проволока с газообразующим покрытием марки **HARDFACE LP-G**  
Самый легкий путь наверх!  
Идеальное решение для сварки в неудобных положениях

Проволока для сварки открытой дугой марки **HARDFACE HCNB-O**  
Совершенствуйте ваши стандартные решения!  
Наплавка чугуна, превосходящая стандартные решения

Проволока для сварки открытой дугой с газообразующим покрытием марки **HARDFACE NCWB-0/G**  
Никогда не бойтесь сильных!  
Надежное решение для износостойкой наплавки с минимизацией минеральной зрости, обеспечивающее чрезвычайно высокую прочность с первого слоя