

ПОРОШКОВЫЕ ПРОВОЛОКИ Fe–Cr–Al ДЛЯ ДУГОВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ЖАРСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

**Ю.С. Коробов, М.А. Филиппов, А.С. Табатчиков,
С.В. Невежин, В.С. Верхорубов, Г.А. Ример**

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург*

В работе контролировали однородность шихты порошковых проволок, для чего определяли угол ее естественного откоса и коэффициент сыпучести. Установлено, что шихта специального состава, полученная за счет ограничения содержания крупных и мелких фракций компонентов, в сравнении с шихтой стандартного состава из компонентов, имеющих исходную грануляцию, имеет меньший угол естественного откоса и большую сыпучесть, что позволило обеспечить ее однородность по химическому и гранулометрическому составам и повысить качество покрытий. Методами термогравиметрического анализа и сканирующей электронной микроскопии проанализировано влияние дополнительного легирования проволок титаном, кремнием и иттрием на жаростойкость. Установлено, что как для сплавов базовой системы легирования Fe–Cr–Al, так и для металлизационных покрытий, введение титана и кремния позволяет предотвратить формирование железохромистых карбидов $(Fe,Cr)_7C_3$ и нитридов алюминия AlN и протекание локальной высокотемпературной коррозии, а иттрия – сегрегацию серы на границе раздела за счет формирования сульфидов Y_2S_3 . В отличие от стандартных хромоалюминиевых сплавов для металлизационных покрытий указанные эффекты достигаются при введении в состав шихты порошковых проволок повышенного количества титана и кремния, что связано с условиями их формирования при дуговой металлизации. На основе установленных закономерностей разработаны порошковые проволоки системы легирования Fe–Cr–Al–Ti–Si, предназначенные для нанесения жаростойких металлизационных покрытий. Металлизационные покрытия из разработанных порошковых проволок имеют жаростойкость одного уровня с аустенитными сталями и на порядок выше в сравнении с перлитными и мартенситно-ферритными сталями, широко используемыми в котлостроении.

Ключевые слова: шихта, система легирования, дуговая металлизация, жаростойкие покрытия, порошковая проволока, адгезионная прочность, пористость покрытий.

С целью снижения ремонтных затрат при защите от газовой коррозии перспективно нанесение жаростойких покрытий из сплавов системы легирования Fe–Cr–Al в форме порошковых проволок (ПП) методом дуговой металлизации (ДМ). Применение ПП для ДМ, в отличие от сплошных проволок, позволяет проще получить жаростойкие покрытия сложной системы легирования [1].

Хромоалюминиевые сплавы обладают высокой жаростойкостью, за счет того, что на их поверхности при нагреве формируется оксидная пленка Al_2O_3 , которая характеризуется высокой температурой плавления, химической и термической стабильностью [2], благодаря чему обеспечивается продолжительный срок службы защищаемых деталей. Дополнительное легирование указанных сплавов титаном и кремнием позволяет предотвратить формирование железохромистых карбидов $(Fe,Cr)_7C_3$ и нитридов алюминия (AlN) и протекание локальной высокотемпературной коррозии (ЛВК) [3]. Легирование иттрием позволяет повысить адгезию оксидной пленки Al_2O_3 к основному металлу путем предотвращения сегрегации серы на границе раздела, захвата серой электронов у металлических атомов и ослабления связи оксида с металлом за счет формирования сульфидов Y_2S_3 [4]. Для металлизационных покрытий системы легирования Fe–Cr–Al введение титана, крем-

ния и иттрия может оказывать влияние, аналогичное приведенному для хромоалюминиевых сплавов. Однако дополнительное влияние могут оказать условия формирования покрытий при ДМ.

Цель работы – исследование влияния условий формирования ДМ-покрытий системы легирования Fe–Cr–Al на их жаростойкость.

Методы исследования

Для сравнения жаростойкости выбраны ПП $\varnothing 2,0$ мм с оболочкой из низкоуглеродистой стали, с различным содержанием кремния, титана и иттрия. Расчетный химический состав покрытий из проволоки ППХ15Ю5СТ, мас. % 17,5 Cr; 6,0 Al; 1,0 Si; 1,0 Ti; Fe осн.; из проволоки ППХ15Ю5СТ2И, мас. % 17,5 Cr; 6,0 Al; 1,4 Si; 2,7 Ti; 0,5 Y; Fe осн. Критерием выбора исходного состава проволок было содержание хрома и алюминия как для сплава марки X15Ю5 по ГОСТ 10994 базовой системы легирования Fe–Cr–Al. Необходимое содержание титана, кремния и иттрия в проволоках было определено согласно расчетам по модели окисления распыляемых частиц при ДМ [5].

Существующие операции контроля качества ПП нечувствительны к неоднородностям шихты по длине проволоки, а значит, допускают брак в виде дефектов покрытий при их напылении на узлы оборудования. Поэтому в работе контроли-

ровали однородность шихты ПП, для которой определяли угол естественного откоса и коэффициент сыпучести [6].

С учетом результатов исследований [6], предложили два состава шихты ПП Х15Ю5СТ2И с различным гранулометрическим составом компонентов для их исследования на склонность к сепарации. Стандартный состав № 1 изготовили из компонентов шихты, имеющих исходную грануляцию от 160 до 320 мкм. Специальный состав № 2 с грануляцией компонентов шихты не более 200 мкм получили за счет ограничения содержания крупных и мелких фракций компонентов. Шихта состава № 2 в сравнении с шихтой состава № 1 имеет меньший угол естественного откоса (32,06 и 39,04°) и большую сыпучесть (коэффициент сыпучести 0,31 и 0,28), что позволяет обеспечить ее однородность по химическому и гранулометрическому составам и повысить качество покрытий.

Покрытие из указанных проволок толщиной 0,4 мм наносили методом активированной дуговой металлизации (АДМ). Режим нанесения покрытий: ток – 250 А, напряжение – 30 В, дистанция напыления – 100 мм, давление воздуха и пропана, соответственно 0,42 и 0,40 МПа, скорость перемещения пистолета относительно напыляемой поверхности 0,1 м/с, рабочая дистанция 100 мм, толщина покрытия 400 мкм. В отличие от типовой АДМ при АДМ в качестве транспортирующего газа используется не сжатый воздух, а продукты сгорания пропано-воздушной смеси, благодаря чему создается восстановительная атмосфера, препятствующая насыщению расплавленного металла кислородом [4].

Жаростойкость покрытий определяли по ГОСТ 9.312. Для этого на пластины 30×20×3±0,1 мм из стали 12Х1МФ наносили гальваническое никелевое покрытие толщиной 10 мкм. Никель удалялся САО со стороны пластины 30×20 мм на которую затем наносили АДМ-покрытие. Образцы с покрытием и без него выдерживали в течение 100 ч в печи ПВК-1,4-25 на воздухе при температуре 700 °С. Жаростойкость образцов покрытий характеризовали как величину обратную удельному изменению их массы в результате выдержки. Структуру и микрохимический состав покрытий изучали на сканирующем электронном микроскопе VEGA II XMU.

Результаты исследования и их обсуждение

Удельное изменение массы образцов покрытий из ППХ15Ю5СТ и ППХ15Ю5СТ2И после испытаний на жаростойкость составило 0,8–0,6 г/(м²·ч), что существенно ниже аналогичных значений для перлитных сталей и мартенситно-ферритных сталей 12Х1МФ ГОСТ 20072 и 1Х12В2МФ ТУ14-ЗР-55. Более того, удельное изменение массы образцов покрытий сопоставимо со значениями для аусте-

нитных сталей 12Х18Н12Т и 20Х23Н18 ГОСТ 5632, используемых в котлостроении [7].

Исследование микрохимического состава покрытий после испытаний на жаростойкость показало, что отдельные частицы с размерами (1–10) мкм содержат повышенное количество Ti: в покрытиях из ППХ15Ю5СТ в фазах вида Al₂O₃ порядка 4 мас. %, в покрытиях из ППХ15Ю5СТ2И в фазах вида (Al,Y)₂O₃ порядка 4 мас. %, а в фазах вида (Al,Ti,Y)₂O₃ порядка 8 мас. %. Предположительно они соответствуют карбиду TiC, как термодинамически более вероятному соединению из возможных в покрытии [8] и демонстрируют повышенное в несколько раз содержание Al и O при сниженном в несколько раз содержании Cr и Fe в сравнении со средними значениями для покрытия. В то же время содержание S для покрытий из ППХ15Ю5СТ2И в фазах вида (Al,Y)₂O₃, (Al,Ti,Y)₂O₃ составляет 0,05 мас. %, тогда как для покрытия оно не превышает 0,02 мас. %, для покрытий из ППХ15Ю5СТ в фазах вида Al₂O₃ – 0 мас. %, тогда как для покрытия – превышает 0,07 мас. %, что может свидетельствовать о формировании сульфидов Y₂S₃ на границе раздела «оксидная пленка–покрытие» при легировании последнего иттрием. Таким образом, можно сделать заключение, что добавка иттрия способствует благоприятному нахождению серы в покрытии. Она присутствует в виде сульфидов Y₂S₃, что снижает ее сегрегацию на границе раздела.

Для хромоалюминиевых сплавов за счет легирования кремнием и титаном предотвращается формирование железохромистых карбидов (Fe,Cr)₇C₃ и нитридов алюминия AlN, являющихся инициаторами ЛВК [3], а за счет легирования иттрием повышается адгезия оксидной пленки Al₂O₃ к основному металлу. Из приведенных результатов видно, что для покрытий наблюдаются аналогичные эффекты: на поверхности сплавов и покрытий при нагреве формируется пленка двойных оксидов типа шпинелей, благодаря чему обеспечивается высокий уровень их жаростойкости. Следует отметить, что для покрытий указанный эффект достигается при введении в состав шихты ПП базовой системы легирования Fe–Cr–Al большего количества титана и кремния в сравнении со стандартным хромоалюминиевым сплавом Х15Ю5 по ГОСТ 10994, в 4,3 и 1,9 раза соответственно.

На основе указанных решений для повышения срока службы узлов оборудования ТЭС, работающих в условиях газовой коррозии, разработаны ПП и технологии нанесения жаростойких АДМ-покрытий.

Выводы

1. Установлено, что как для сплавов базовой системы легирования Fe–Cr–Al, так и для металлизационных покрытий, введение титана и кремния позволяет предотвратить формирование железо-

хромистых карбидов $(Fe,Cr)_7C_3$ и нитридов алюминия (AlN) и протекание локальной высокотемпературной коррозии, а иттрия – сегрегацию серы на границе раздела за счет формирования сульфидов Y_2S_3 . В отличие от стандартных хромоалюминиевых сплавов для металлизационных покрытий указанные эффекты достигаются при введении в состав шихты порошковых проволок повышенного количества титана и кремния, что связано с условиями их формирования при дуговой металлизации.

2. На основе установленных закономерностей разработаны порошковые проволоки системы легирования Fe–Cr–Al–Ti–Si, предназначенные для нанесения жаростойких металлизационных покрытий. Металлизационные покрытия из разработанных порошковых проволок имеют жаростойкость одного уровня с аустенитными сталями и на порядок выше в сравнении с перлитными и мартенситно-ферритными сталями, широко используемыми в котлостроении.

Литература

1. *Iron-based coatings arc-sprayed with cored wires for applications at elevated temperatures /*

B. Wielage, H. Pokhmurska, M. Student et al. // Surface Coatings Technology. – 2013. – 220. – P. 27–35.

2. *Lai, G.Y. High-Temperature Corrosion and Materials Applications / G.Y. Lai. – ASM International, 2007. – 461 p.*

3. Жуков, Л.Л. Сплавы для нагревателей / Л.Л. Жуков. – М.: Металлургия, 1985. – 144 с.

4. *Sigler, D.R. Aluminum Oxide Adherence on Fe–Cr–Al Alloys Modified with Group IIIB, IVB, VB, and VIB Elements / D.R. Sigler // Oxidation of Metals. – 1989. – 32. – pp. 337–355.*

5. *Modeling a formation of Fe–Cr–Al coating produced by arc spraying / Yu. Korobov, M. Filipov, M. Shallimov, S. Nevezhin // ITSC 2011. ASM International. – 2011. – P. 1463–1466.*

6. Шалимов, М.П. Влияние гранулометрического состава компонентов на сыпучесть шихты порошковой проволоки / М.П. Шалимов, П.А. Табатчиков // Сварка и Диагностика. – 2012. – № 5 – С. 45–48.

7. Никитин, В.И. Расчёт жаростойкости металлов / В.И. Никитин. – М.: Металлургия, 1976. – 207 с.

8. *David, J.Y. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals / J.Y. David. – Netherlands: Elsevier, 2008. – 574 p.*

Коробов Юрий Станиславович, д-р техн. наук, заведующий кафедрой технологии сварочного производства механико-машиностроительного института, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; yukorobov@gmail.com.

Филиппов Михаил Александрович, д-р техн. наук, профессор кафедры металловедения института материаловедения и металлургии, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; filma1936@mail.ru.

Табатчиков Александр Семенович, доцент кафедры технологии сварочного производства механико-машиностроительного института, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; tabatchikov48@mail.ru.

Невежин Станислав Владимирович, аспирант кафедры технологии сварочного производства механико-машиностроительного института, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; snevezhin@gmail.com.

Верхорубов Вадим Сергеевич, аспирант кафедры технологии сварочного производства механико-машиностроительного института, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; v.verkhorubov@mail.ru.

Ример Григорий Андреевич, магистрант кафедры технологии сварочного производства механико-машиностроительного института, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург; rimergrigoriy@gmail.com.

Поступила в редакцию 16 января 2015 г.

CORED Fe–Cr–Al WIRES FOR ARC METALLIZATION OF HEAT-RESISTANT COATINGS

Yu.S. Korobov, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, yukorobov@gmail.com,

M.A. Filippov, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, filma1936@mail.ru,

A.S. Tabatchikov, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, tabatchikov48@mail.ru,

S.V. Nevezhin, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, snevezhin@gmail.com,

V.S. Verkhorubov, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, v.verkhorubov@mail.ru,

G.A. Rimer, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russian Federation, rimergrigoriy@gmail.com

To monitor the homogeneity of powered wires the angle of repose and its coefficient of flow ability were defined. It has been established that a burden of special composition obtained by limiting the amount of coarse and fine fractions in comparison with the standard burden having initial granulation has a smaller angle of repose and higher flow ability, providing uniformity in particle size and chemical composition and improving coating quality. The influence of additional alloy building of wires with titanium, silicon and yttrium on heat resistance was studied by thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy. It was defined that the introduction of titanium and silicon prevents the formation of carbide (Fe, Cr)₇C₃, aluminum nitride AlN and high temperature corrosion for both base alloy Fe–Cr–Al and for spraying coatings and the introduction of yttrium prevents the segregation of sulfur at the border due to the formation of sulfides Y₂S₃. For spraying coatings the same effects are achieved by the introduction of the wires of high amounts of titanium and silicon into the burden, which is associated with the conditions of their formation in arc spraying. On the basis of the established principles the powered wires of alloying system Fe–Cr–Al–Ti–Si were developed to be used as spraying coatings. Spraying coatings developed have the heat resistance equal to that of austenitic steels and much higher than that of ferrite-pearlite, ferrite-martensite steels that are widely used in boiler construction.

Keywords: charge, alloying system, arc spraying, heat-resistance coatings, core wire, adhesion, porosity of coatings.

References

1. Wielage B., Pokhmurska H., Student M., Gvozdeckii V., Stupnyckij T., Pokhmurskii V. Iron-Based Coatings Arc-Sprayed with Cored Wires for Applications at Elevated Temperatures. *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 220, pp. 27–35. doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.12.013.
2. Lai G.Y. *High-Temperature Corrosion And Materials Applications*. ASM International, 2007. 461 p.
3. Zhukov L.L. *Splavy dlya nagrevateley* [Alloys for Heaters]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. 144 p.
4. Sigler D.R. Aluminum Oxide Adherence on Fe–Cr–Al Alloys Modified with Group IIIB, IVB, VB, and VIB Elements. *Oxidation of Metals*, 1989, vol. 32, no. 5–6, pp. 337–355. doi: 10.1007/BF00665442.
5. Korobov Yu., Filippov M., Shallimov M., Nevezhin S. Modeling a Formation of Fe–Cr–Al Coating Produced by Arc Spraying. *Thermal Spray 2011: Proceedings of the International Thermal Spray Conference*. ASM International, 2011, pp. 1463–1466.
6. Shalimov M.P., Tabatchikov P.A. [Effect of Particle Size Distribution of the Components of the Charge on the Flowability of a Cored Wire]. *Svarka i diagnostika*, 2012, no. 5, pp. 45–48. (in Russ.)
7. Nikitin V.I. *Raschet zharostoykosti metallov* [Calculation of Heat Resistance of Metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976. 207 p.
8. David J.Y. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. Elsevier Publ., 2008. 574 p.

Received 16 January 2015

БИБЛИОГРАФИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СТАТЬИ

Порошковые проволоки Fe–Cr–Al для дуговой металлизации жаростойких покрытий / Ю.С. Коробов, М.А. Филиппов, А.С. Табатчиков и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2015. – Т. 15, № 1. – С. 81–84.

REFERENCE TO ARTICLE

Korobov Yu.S., Filippov M.A., Tabatchikov A.S., Nevezhin S.V., Verkhorubov V.S., Rimer G.A. Cored Fe–Cr–Al Wires for Arc Metallization of Heat-Resistant Coatings. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 81–84. (in Russ.)