

ДЕТОНАЦІЙНІ ПОКРИТТЯ, ОТРИМАНІ НАПИЛЕННЯМ ЛЕГОВАНИХ ПОРОШКІВ НА ОСНОВІ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ Fe–Al

Н.В. Вігілянська, Т.В. Цимбаліста, А.І. Кільдій, К.В. Янцевич, З.Г. Іпатова, М.А. Васильківська

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: pewinataliya@gmail.com

Наведено результати дослідження структури, фазового складу та властивостей детонаційних покриттів, які було отримано напиленням механічної суміші порошків Fe та сплавів AlMg та TiAl, а також композиційних порошків того ж складу, які було отримано методом механохімічного синтезу. Встановлено, що у покриттях, які було отримано з механічних сумішей порошків, синтезу інтерметалідів не відбувається і покриття складаються з вихідних компонентів та їх оксидів. Тому в якості матеріалів для напилення доцільно використовувати порошки, які було отримано методом механохімічного синтезу, внаслідок чого формуються покриття, основною фазою в яких є інтерметалід Fe–Al. Покриття систем Fe–AlMg і Fe–TiAl, які було отримано напиленням композиційних порошків, характеризуються щільною ламелярною структурою, що складається з шарів металевих і оксидних складових, які чергуються. Покриття мають високу жаростійкість в температурному діапазоні 700...800 °С, порівнянну з жаростійкістю литих сплавів системи залізо-алюміній і дозволяють підвищити жаростійкість вуглецевих сталей в 6...20 разів. Корозійна тривкість детонаційних покриттів Fe–AlMg і Fe–TiAl в 3%-му розчині NaCl перевищує корозійну тривкість вуглецевої сталі без покриття в 13,3 і 28,0 разів, відповідно. Отримані результати дозволяють рекомендувати розроблені покриття для захисту деталей, що експлуатуються в умовах агресивних середовищ при температурі до 800 °С. Бібліогр. 19, табл. 2, рис. 3.

Ключові слова: інтерметаліди системи Fe–Al, механохімічний синтез, композиційні порошки, детонаційне напилення, покриття, жаростійкість, корозійна тривкість

Вступ. Інтерметалідні сплави на основі алюмінідів заліза Fe–Al є перспективними матеріалами, які розглядаються в якості замінників жароміцних сталей та сплавів завдяки комплексу їх фізико-механічних та експлуатаційних властивостей, а також низькій вартості їх вихідних компонентів [1–3]. Зокрема, інтерметалідні сплави на основі алюмініду заліза є привабливими матеріалами для ряду промислових використань як в якості литих матеріалів, так і в якості захисних покриттів при середніх і високих температурах через їх високі механічні властивості, відносно низьку щільність, стійкість до високотемпературного окислення та відмінну корозійну тривкість в окислювальних та сульфідуючих середовищах [4–6]. Недоліками інтерметалідних сплавів системи Fe–Al, що обмежують їх широке практичне застосування, є їхня низька пластичність при кімнатній температурі, недостатня міцність і опір повзучості при температурі вище 600 °С. Підвищення пластичності та характеристик міцності інтерметалідів Fe–Al досягається шляхом введення до їх складу легуючих елементів за рахунок утворення в структурі сплаву карбідів і боридів, твердих розчинів, потрійних інтерметалідних сполук [7–10].

Для нанесення покриттів на основі інтерметалідів системи Fe–Al з легуючими елементами переважно застосовуються методи плазмового, високошвидкісного

газополуменового (HVOF) та детонаційного напилення [11]. В якості матеріалів для напилення використовуються порошки, отримані розпиленням та механічним легуванням; в якості легуючих елементів застосовують Cr, B, Zr. Одержані покриття на основі інтерметаліду Fe–Al характеризуються високою корозійною тривкістю в різних агресивних середовищах, зносостійкістю, стійкістю до термоудару та високотемпературного окислення (аж до 1000 °С); твердість покриттів становить 3...5 ГПа [11, 12].

Метою цієї роботи було дослідження структури, фазового складу та властивостей покриттів, які було отримано детонаційним напиленням порошків на основі інтерметалідів Fe–Al, легуваних Mg та Ti.

Матеріали та методики досліджень. Для детонаційного напилення використовували композиційні порошки (КП) складів $86\text{Fe} + 14(\text{Al}5\text{Mg})$ і $60,8\text{Fe} + 39,2 (62,5\text{Ti}37,5\text{Al})$ (мас. %), які було отримано методом механохімічного синтезу (МХС) шляхом обробки суміші порошків у планетарному млині, та механічні суміші того ж складу (табл. 1). В якості вихідних порошків для отримання механічних сумішей і КП використовували порошок заліза та сплавів AlMg-5 і T65Ю35. Склади порошкових сумішей були розраховані на отримання інтерметаліду Fe_3Al . При використанні в якості легуючих елементів Ti та Mg підвищення властивостей покриттів на основі інтерметаліду Fe–Al

може бути здійснено за рахунок формування твердих розчинів та некогерентних сполук.

Напилення покриттів проводили на установці детонаційного напилення «Перун-С» з використанням раніше вибраного режиму напилення покриттів на основі інтерметаліду Fe_3Al , при якому частинки КП нагріваються до $0,8 \dots 0,9 T_{\text{пл}}$ та прискорюються до максимальної швидкості руху [14]. В якості параметрів роботи установки були використані: витрата пального газу (пропан-бутан) – $0,5 \text{ м}^3/\text{год}$, витрата кисню – $1,3 \text{ м}^3/\text{год}$, витрата газу-розріджувача (повітря) – $0,6 \text{ м}^3/\text{год}$, витрата транспортуючого газу (повітря) – $0,4 \text{ м}^3/\text{год}$, частота пострілів – $400/\text{хв}$, завантаження порошку – $120 \text{ мг}/\text{постріл}$, дистанція напилення – 110 мм . Для напилення використовували порошки розміром частинок $40 \dots 80 \text{ мкм}$.

Для дослідження структури покриттів застосовували метод металографії (мікроскоп «Неофот-32» з приставкою для цифрової зйомки), фазового складу – рентгеноструктурний фазовий аналіз (РСФА) на дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні з графітовим монохроматором при кроковому переміщенні $0,1^\circ$ та часу експозиції в кожній точці 4 сек з наступною комп'ютерною обробкою цифрових даних. Ідентифікацію фаз здійснювали за допомогою бази даних ASTM.

Таблиця 1. Характеристика порошків для напилення [13]

Склад, мас. %	Метод отримання	Фазовий склад
86Fe + 14(Al5Mg)	Механічне змішування	Fe, тв. р-н Mg в Al
	MXC	Тв. р-н Mg в Fe_3Al
60,8Fe + 39,2(62,5Ti37,5Al)	Механічне змішування	Fe, TiAl
	MXC	Тв. р-н Al в FeTi ($\text{Fe}_{1-x}\text{TiAl}_x$)

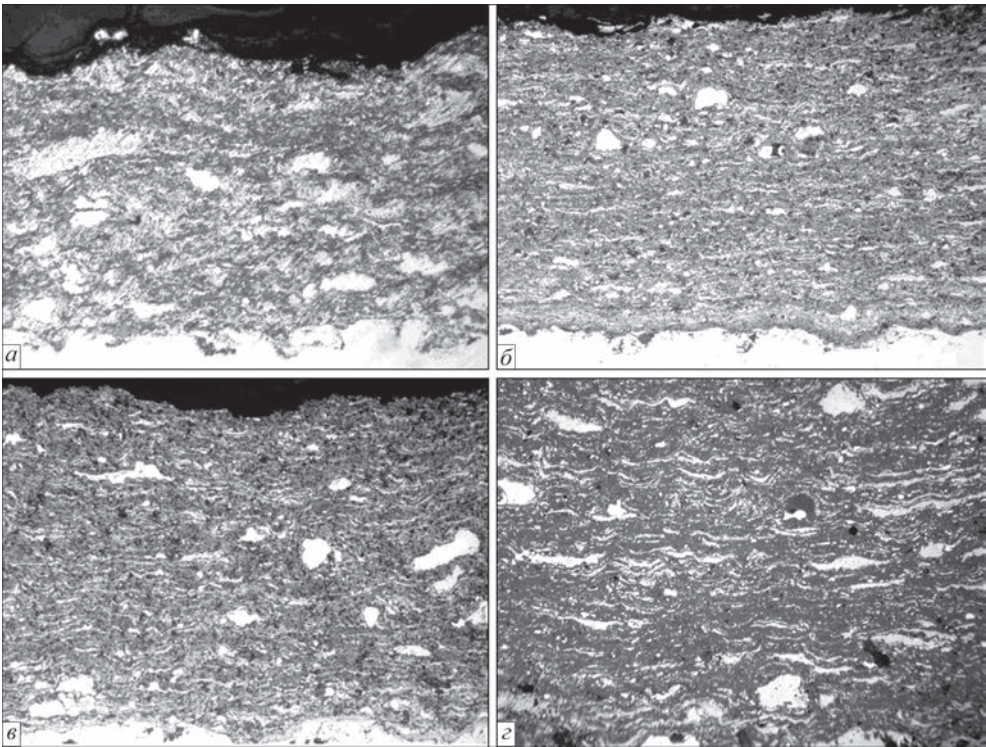


Рис. 1. Мікроструктура ($\times 400$) детонаційних покриттів, які було отримано напиленням порошків систем Fe-AlMg (а, б) і Fe-TiAl (в, г) з використанням механічних сумішей (а, в) і MXC-порошків (б, г)

казник корозії покриттів (K_p) та коефіцієнт гальмування корозійного процесу (γ) [15, 16].

Результати досліджень та їх обговорення. Покриття систем Fe–AlMg і Fe–TiAl, які було отримано напиленням механічних сумішей порошків, мають крупноламелярну структуру, що складається з шарів світлих і темних ламелей оксидів, які чергуються, з наявністю в структурі оплавлених частково деформованих частинок порошку (рис. 1, а, в). У випадку використання для напилення МХС-порошків формуються покриття з більш однорідною тонколамелярною структурою з незначною кількістю неповністю деформованих частинок (рис. 1, б, г). При цьому в покриттях системи Fe–TiAl відзначається менша кількість нерозплавлених частинок, що може бути пов’язано з фазовим складом порошків, що напилюються, від якого залежить ступінь проплавлення частинок в процесі напилення та ступінь деформації їх при формуванні шару покриття.

Дослідження фазового складу покриттів, які було отримано при напиленні порошків механічних сумішей систем Fe–AlMg та Fe–TiAl, показали, що синтез утворення інтерметалідів Fe–Al не встигає завершитися, а відбувається лише окислення вихідних компонентів порошку Fe, Al, Mg і Ti (рис. 2, а, в). Відсутність утворення інтерметалідів Fe–Al при напиленні механічних сумішей пояснюється маловірогідністю зіткнення та коагуляції частинок в струмені напилення та їх ви-

сокою швидкістю охолодження при формуванні шару покриття, що обмежує взаємодію порошків з протіканням реакції утворення нових фаз між вихідними компонентами. У випадку використання для напилення МХС-порошків формуються покриття на основі інтерметаліду FeAl з наявністю продуктів окислення компонентів порошків (рис. 2, б, г). На відміну від покриттів, які було отримано напиленням механічних сумішей, у покриттів з МХС-порошків залізо в чистому вигляді присутнє в невеликій кількості. У покритті системи Fe–TiAl присутня фаза вихідного матеріалу порошку TiAl та продукт взаємодії заліза та сплаву TiAl – фаза Fe_2Ti . Компонент магнію в покритті системи Fe–AlMg, як і у випадку напилення механічної суміші, присутній у вигляді складного оксиду $MgAl_2O_4$.

У зв’язку з тим, що в покриттях систем Fe–AlMg і Fe–TiAl, які було отримано напиленням механічних сумішей, інтерметалідні фази Fe–Al не утворюються, а залишаються вихідні компоненти та їх оксиди, для подальших досліджень жаростійкості та корозійної тривкості використовували покриття, які було отримано напиленням МХС-порошків.

На рис. 3 представлені кінетичні залежності окислення детонаційних покриттів та сталі 45 у температурному інтервалі 700...800 °С. З характеру кривих у всьому дослідженому температурному інтервалі випливає, що механізм окислення

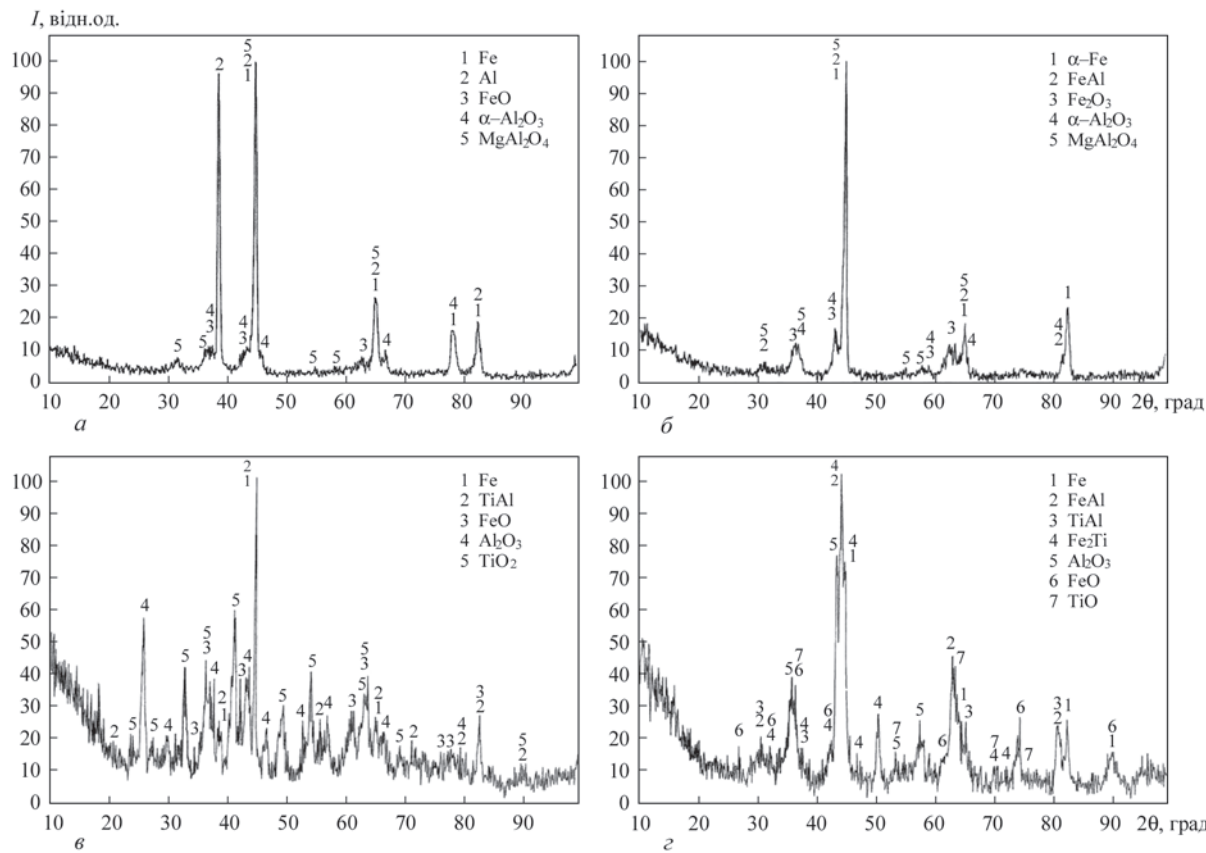


Рис. 2. Рентгенограми детонаційних покриттів, які було отримано напиленням порошків Fe–AlMg (а, б) і Fe–TiAl (в, г) з використанням механічних сумішей (а, в) і МХС-порошків (б, г)

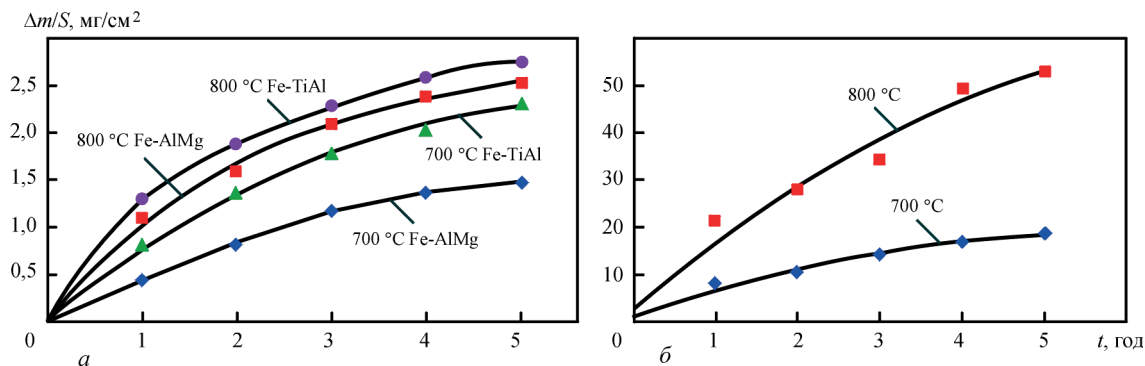


Рис. 3. Кінетичні криві окислення: а – детонаційних покриттів Fe–AlMg та Fe–TiAl; б – сталі 45 без покриття

Таблиця 2. Результати електрохімічних випробувань детонаційних покриттів Fe–AlMg та Fe–TiAl у різноманітних агресивних середовищах

Покриття	3%-й розчин NaCl				10%-й розчин H ₂ SO ₄			
	<i>E</i> _c , В	<i>i</i> _c , А/см ²	<i>K</i> _p , мм/рік	γ	<i>E</i> _c , В	<i>i</i> _c , А/см ²	<i>K</i> _p , мм/рік	γ
Fe–AlMg	–0,3	3,5·10 ^{–6}	0,038	13,3	–0,26	4,4·10 ^{–5}	0,452	1,3
Fe–TiAl	–0,28	1,1·10 ^{–6}	0,018	28,0	–0,22	2,4·10 ^{–5}	0,256	2,4
Сталь 45 без покриття	–0,50	5,0·10 ^{–5}	0,5035	–	–0,20	2,5·10 ^{–4}	0,6022	–

у всіх випадках підпорядковується параболичному часовому закону, який свідчить про те, що лімітуючою ланкою процесу є дифузійна стадія.

Отримані результати свідчать про високу жаростійкість детонаційних покриттів Fe–AlMg і Fe–TiAl, яка перевищує жаростійкість вуглецевої сталі у 6...10 разів при температурі 700 °С та у 18...20 разів при температурі 800 °С. Величина приросту маси $\Delta m/S \cdot t$ для всіх покриттів не перевищує 0,6 мг/см²·год, яка є порівнянною з характеристиками жаростійкості литих сплавів системи залізо–алюміній та дещо перевищує жаростійкість плазмових покриттів, які було отримано напиленням нелегованих порошоків FeAl [17, 18]

Порівнюючи результати кінетики окислення детонаційних покриттів з легованих порошоків на основі FeAl можна відзначити більш високу жаростійкість покриття Fe–AlMg, ніж покриття Fe–TiAl. Це пов’язано, найімовірніше, з наявністю у покритті Fe–AlMg алюміній–магнієвих шпінелей MgAl₂O₄, які мають більш високу стійкість до високотемпературного окислення, ніж оксиди алюмінію, заліза та титану, що формуються у покритті Fe–TiAl у процесі напилення.

Електрохімічні дослідження показали, що захисні властивості покриттів у 3%-му розчині NaCl на порядок вищі, ніж у 10%-му розчині H₂SO₄, що може бути пов’язано з різним видом деполаризації корозійного процесу (водневої у розчині сірчаної кислоти, кисневої у розчині 3%-го NaCl) [16].

Показано, що у розчині сірчаної кислоти детонаційні покриття, які нанесені на сталь 45, на один порядок знижує струм корозії і підвищують корозійну тривкість у 1,3...2,4 рази (табл. 2). Більш високі захисні властивості демонструють детонаційні покриття в розчині 3%-го NaCl. Проведені випробування показали, що в 3%-му роз-

чині NaCl швидкість корозії сталі 45 з нанесеними детонаційними покриттями зменшується в 13,3...28,0 разів порівняно зі сталлю без покриття. За корозійною тривкістю детонаційні покриття на основі FeAl не поступаються покриттям, нанесеними плазмовим методом [19].

Різниця в корозійній тривкості покриттів Fe–AlMg та Fe–TiAl пояснюється особливостями їхньої мікроструктури. Корозія може виникати на межах розподілу деформованих частинок (сплетів) у шарі покриття, та завдяки формуванню однорідної структури з наявністю по всій площі покриття тонких оксидних прошарків покриття системи Fe–TiAl мають більш високі корозійні властивості в досліджуваних електролітах.

Висновки

Розроблено Fe–Al-покриття, які було отримано методом детонаційного напилення, при якому в якості матеріалів для напилення були використані механічні суміші порошоків заліза з алюмінієвим сплавом Al5Mg та інтерметалідом TiAl, а також порошки тих же складів, які було отримано методом механохімічного синтезу.

Встановлено, що в умовах детонаційного напилення при використанні механічних сумішей порошоків не вдається забезпечити активну міжфазну взаємодію між компонентами та формування інтерметалідних фаз у покритті не відбувається. У випадку використання МХС-порошків формуються покриття на основі інтерметаліду FeAl з щільною ламелярною структурою, що складається з шарів металевих і оксидних складових, що чергуються.

Результати досліджень жаростійкості детонаційних покриттів систем Fe–AlMg і Fe–TiAl свідчать про їхню високу стійкість до високотемпе-

ратурного окислення в температурному діапазоні 700...800 °C. Використання для напилення порошків, легованих Ti, дозволяє підвищити жаростійкість вуглецевої сталі при температурі 700 °C у 6 разів, при температурі 800 °C – у 18 разів; у випадку використання порошків, легованих Mg, жаростійкість вуглецевої сталі підвищується в 10 разів при температурі 700 °C та в 20 разів при температурі 800 °C.

Встановлено, що нанесення детонаційних покриттів Fe–AlMg і Fe–TiAl дозволяє підвищити корозійну тривкість вуглецевої сталі в 3%-му розчині NaCl в 13,3 і 28,0 разів, відповідно.

Список літератури/References

- Deevi, S.C., Sikka, V.K. (1996) Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications. *Intermetallics*, 4(5), 357–375. Doi: 10.1016/0966-9795(95)00056-9
- Stoloff, N.S. (1998) Iron aluminides: present status and future prospects. *Materials Sci. and Engin.:* A, 258(1-2), 1–14. doi: 10.1016/s0921-5093(98)00909-5
- Palm, M., Stein, F., Dehm, G. (2019) Iron Aluminides. *Annual Review of Materials Research*, 49(1). Doi: 10.1146/annurev-matsci-070218-125911
- Zamanzade, M., Barnoush, A., Motz, C. (2016) A Review on the Properties of Iron Aluminide Intermetallics. *Crystals*, 6(1), 10. Doi: 10.3390/cryst6010010
- Senderowski, C., Chodala, M., Bojar, Z. (2015) Corrosion Behavior of Detonation Gun Sprayed Fe–Al Type Intermetallic Coating. *Materials*, 8(3), 1108–1123. Doi: 10.3390/ma8031108
- Peng, J., Moszner, F., Rechmann, J. et al. (2019) Influence of Al Content and Pre-oxidation on the Aqueous Corrosion Resistance of Binary Fe–Al Alloys in Sulphuric Acid. *Corrosion Science*, 149, 123–132. Doi: 10.1016/j.corsci.2018.12.040
- Baligidad, R.G., Prasad, V.V. Satya, Rao, A. Sambasiva (2007) Effect of Ti, W, Mn, Mo and Si on microstructure and mechanical properties of high carbon Fe–10.5 wt-%Al alloy. *Materials Science and Technology*, 23(5), 613–619. Doi: 10.1179/174328407x158631
- Stein, F., Schneider, A., Frommeyer, G. (2003) Flow stress anomaly and order–disorder transitions in Fe₃Al-based Fe–Al–Ti–X alloys with X=V, Cr, Nb, or Mo. *Intermetallics*, 11(1), 71–82. Doi: 10.1016/s0966-9795(02)00187-5
- Zamanzade, M., Vehoff, H., Barnoush, A. (2013) Effect of chromium on elastic and plastic deformation of Fe₃Al intermetallics. *Intermetallics*, 41, 28–34. Doi: 10.1016/j.intermet.2013.04.01
- Krein, R., Schneider, A., Sauthoff, G., Frommeyer, G. (2007) Microstructure and mechanical properties of Fe₃Al-based alloys with strengthening boride precipitates. *Intermetallics*, 15(9), 1172–1182. Doi: 10.1016/j.intermet.2007.02.005
- Deevi, S.C. (2020) Advanced Intermetallic Iron Aluminide Coatings for High Temperature Applications. *Progress in Materials Science*, 100769. Doi: 10.1016/j.pmatsci.2020.100769
- Cinca, N., Guilemany, J. M. (2012) Thermal spraying of transition metal aluminides: An overview. *Intermetallics*, 24, 60–72. Doi: 10.1016/j.intermet.2012.01.020
- Borisov, Yu.S., Borisova, A.L., Burlachenko, A.N. et al. (2017) Structure and properties of alloyed powders based on Fe₃Al intermetallic for thermal spraying produced using mechanochemical synthesis method. *The Paton Welding J.*, 9, 33–39. https://doi.org/10.15407/tpwj2017.09.06
- Borisov, Yu.S., Borisova, A.L., Astakhov, E.A. et al. (2017) Detonation coatings of intermetallic powders of Fe–Al system produced using mechanical alloying. *The Paton Welding J.*, 4, 23–29. https://doi.org/10.15407/tpwj2017.04.05
- Похмурський В.І., Хома М.С. (2008) *Корозійна втома металів та сплавів*. Львів, СПОЛІОМ.
- Pokhmurskyi, V.I., Khoma, M.S. (2008) *Corrosion fatigue of metals and alloys*. Lviv, SPOLOM [in Ukrainian].
- Сахненко М.Д., Ведь М.В., Ярошок Т.П. (2005) *Основи теорії корозії та захисту металів*. Харків, НТУ «ХПІ».
- Sakhnenko, M.D., Ved, M.V., Yaroshok, T.P. (2005) *Basics of the theory of corrosion and protection of metals*. Kharkiv, NTU KhPI [in Ukrainian].
- Hausild, P., Karlik, M., Skiba, T. et al. (2012) High Temperature Oxidation of Spark Plasma Sintered and Thermally Sprayed FeAl-Based Iron Aluminides. *Acta Physica Polonica A*, 122, 465–468. Doi: 10.12693/APHYSPOLA.122.465
- Marx, V., Palm, M. (2016) Oxidation of Fe–Al Alloys (5–40 at.% Al) at 700 and 900 °C. *Materials Science Forum*, 879, 1245–1250. Doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.879.1245
- Vihilianska, N.V., Gryshchenko, O.P., Iantsevych, K.V. et al. (2022) Corrosion resistance of plasma coatings based on composite powders with FeAl intermetallic. *The Paton Welding J.*, 12, 35–39. https://doi.org/10.37434/tpwj2022.12.05

DETONATION COATINGS PRODUCED BY SPRAYING OF ALLOYED POWDERS BASED ON Fe–Al INTERMETALLICS

N.V. Vigilianska, T.V. Tsymbalista, A.I. Kildii, C.V. Iantsevitch, Z.G. Ipatova, M.A. Vasylykivska

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine. 11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine.

E-mail: pewinatoliya@gmail.com

The research results on the structure, phase composition, and properties of detonation coatings produced by spraying a mechanical mixture of Fe powders and AlMg and TiAl alloys, as well as composite powders of the same composition synthesized by the mechanochemical method, are presented. It was found that in the coatings produced with the use of mechanical mixtures of powders, the synthesis of intermetallic compounds does not occur and the coatings consist of initial components and their oxides. Therefore, it is advisable to use powders produced by the method of mechanochemical synthesis as spray materials. This results in the formation of coatings, in which the main phase is the Fe–Al intermetallic compound. Coatings of the Fe–AlMg and Fe–TiAl systems, produced by spraying of composite powders, are characterized by a dense lamellar structure consisting of alternating layers of metal and oxide components. The coatings exhibit high oxidation resistance in the temperature range of 700–800 °C, comparable to the oxidation resistance of cast iron–aluminium alloys, and allow increasing the oxidation resistance of carbon steels by 6–20 times. The corrosion resistance of Fe–AlMg and Fe–TiAl detonation coatings in a 3% NaCl solution exceeds the corrosion resistance of uncoated carbon steel by 13.3 and 28.0 times, respectively. The obtained results allow recommending to use the developed coatings for protection of parts operating in aggressive environments at temperatures of up to 800 °C. 19 Ref., 2 Tabl., 3 Fig.

Keywords: intermetallic compounds of the Fe–Al system, mechanochemical synthesis, composite powders, detonation spraying, coating, oxidation resistance, corrosion resistance

Надійшла до редакції 30.11.2023

Отримано у переглянутому вигляді 07.12.2023

Прийнято 12.03.2024