

УДК 621.793.72: 620.193.5

С.В. Невежин, В.С. Верхорубов, Г.А. Ример, А.С. ТабатчиковУральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия**ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННЫЕ ПОРОШКОВЫЕ ПРОВОЛОКИ
Fe–Cr–Al–Ti–Si–Y ДЛЯ ДУГОВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ
ЖАРСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ¹**

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 позволяет обеспечить ее однородность по химическому и гранулометрическому составу 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–Y, 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: угол естественного откоса и коэффициент сыпучести шихты, система легирования, экономнолегированные порошковые проволоки, дуговая металлизация, жаростойкие покрытия.

¹ На основе статьи «Порошковые проволоки Fe–Cr–Al для дуговой металлизации жаростойких покрытий» / Ю.С. Коробов, М.А. Филиппов, С.В. Невежин, В.А. Хотинов, С.А. Балин // Сварка и диагностика. 2014. № 3. С. 61–64.

S.V. Nevezhin, V.S. Verhorubov, G.A. Rimer, A.S. Tabatchikov

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin,
Ekaterinburg, Russian Federation

ECONOMICALLY ALLOYED CORED WIRE Fe–Cr–Al–Ti–Si–Y FOR ARC SPRAYING OF HEAT-RESISTANT COATINGS

The work was monitored charge uniformity cored wires, which determines the angle of repose and its coefficient of flowability. It has been established that a special blend composition obtained by limiting the content of coarse and fine fractions of components in comparison with the standard composition of the charge of components having the initial granulation, a smaller angle of repose and flowability is large, thus ensuring its uniform in particle size and chemical compositions and improve coating quality. By thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy to analyze the influence of additional alloying wires with titanium, silicon and yttrium on heat resistance. It was established that for the alloying of the base alloy Fe–Cr–Al and for spraying coatings introduction of titanium and silicon prevents the formation carbide $(Fe,Cr)_7C_3$ and aluminum nitride AlN and flow the local high temperature corrosion and yttrium - segregation of sulfur at the interface due to the formation of sulfides Y_2S_3 . Unlike base alloy spraying coatings for these effects are achieved with the introduction of the charge cored wires of high amounts of titanium and silicon, which is associated with the conditions of their formation in arc spraying. On the basis of the established principles designed cored wire alloying system Fe–Cr–Al–Ti–Si, for applying spraying coatings. Coating from developed cored wires have heat resistance one level austenitic steels and much higher in comparison with pearlitic and martensitic-ferritic steel, widely used in boiler construction.

Keywords: angle of repose and coefficient of flowability of the charge, alloying system, core wire, arc spraying, heat-resistance coatings.

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 применения 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, кремния и иттрия может оказывать влияние, аналогичное описанному 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 диаметром 2 мм с оболочкой из низкоуглеродистой стали с различным содержанием кремния, титана и иттрия. Расчетный химический состав покрытий из проволоки ППХ15Ю5СТ, мас. %: 17,5Cr; 6,0Al; 1,0Si; 1,0Ti; Fe осн.; из проволоки ППХ15Ю5СТ2И, мас. % 17,5Cr; 6,0Al; 1,4Si; 2,7Ti; 0,5V; Fe осн. Критерием выбора исходного состава проволок было содержание хрома и алюминия как для сплава марки Х15Ю5 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 [5–7].

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. В работе контролировали однородность шихты ПП, для которой определяли угол естественного откоса и коэффициент сыпучести.

С учетом результатов исследований [8] 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 составу 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 ДМ, 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 ($30 \times 20 \times 3 \pm 0,1$) мм из стали 12Х1МФ наносили гальваническое никелевое покрытие толщиной 10 мкм. Никель удалялся струйно-абразивной обработкой 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 (ТУ 14-ЗР-55). Более того, удельное изменение массы образцов покрытий сопоставимо со значениями для аустенитных сталей 12Х18Н12Т и 20Х23Н18 (ГОСТ 5632), используемых в котлостроении (табл. 1) [9, 10].

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 (рис. 1, табл. 2) в фазах вида Al₂O₃ – порядка 4 мас. %, в покрытиях из ППХ15Ю5СТ2И (рис. 2, табл. 3) 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 [11] 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 $(Al, Y)_2O_3$, $(Al, Ti, Y)_2O_3$ составляет 0,05 мас. %, тогда как для покрытия оно не превышает 0,02 мас. %, для покрытий из ППХ15Ю5СТ в фазах вида Al_2O_3 – 0 мас. %, тогда как для покрытия – превышает 0,07 мас. %, что может свидетельствовать о формировании сульфидов Y_2S_3 на границе раздела «оксидная пленка – покрытие» при легировании последнего иттрием. Можно сделать заключение, что добавка иттрия способствует благоприятному нахождению серы в покрытии. Сера присутствует в виде сульфидов Y_2S_3 , что снижает ее сегрегацию на границе раздела.

Таблица 1

Показатели жаростойкости котельных сталей

| Марка стали | Класс стали | Удельное изменение массы сталей после выдержки при 700 °С на воздухе, г/(м ² ·ч) |
|-----------------------|----------------------------|---|
| 12Х1МФ, ГОСТ 20072 | Феррито-перлитная сталь | 80 |
| 1Х12В2МФ, ТУ 14-3Р-55 | Мартенсито-ферритная сталь | 6 |
| 12Х18Н12Т, ГОСТ 5632 | Аустенитная сталь | 0,4 |
| 20Х23Н18, ГОСТ 5632 | | 0,1 |

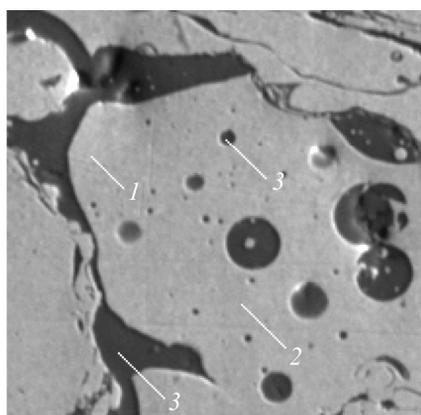


Рис. 1. Микрохимический состав поперечного сечения покрытия ППХ15Ю5СТ после испытаний на жаростойкость: 1–3 – спектры микроструктуры

Таблица 2

Макрохимический состав покрытия ППХ15Ю5СТ
после испытаний на жаростойкость, мас. %

| Спектр (см. рис. 1) | C | O | Al | Si | P | S | Ti | Cr | Fe | Y | Фаза |
|---------------------------|------|-------|-------|------|------|------|------|-------|-------|---|-------------------|
| 1 | 1,36 | | 1,30 | 1,02 | 0,00 | 0,07 | 0,68 | 17,17 | 78,39 | – | α -фаза Fe |
| 2 | 1,53 | | 1,13 | 1,00 | 0,00 | 0,00 | 0,67 | 16,91 | 78,74 | – | α -фаза Fe |
| 3 | 1,74 | 38,94 | 51,28 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 4,11 | 2,25 | 1,64 | – | Al_2O_3 , TiC |

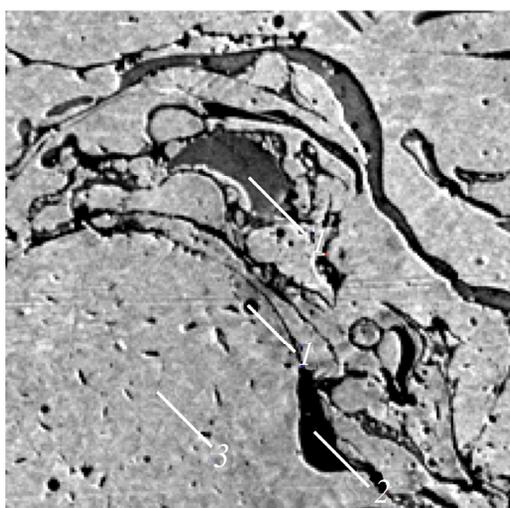


Рис. 2. Микрохимический состав поперечного сечения покрытия ППХ15Ю5СТ2И после испытаний на жаростойкость: 1–3 – спектры микроструктуры

Таблица 3

Макрохимический состав покрытия ППХ15Ю5СТ2И
после испытаний на жаростойкость, мас. %

| Спектр (см. рис. 2) | C | O | Al | Si | P | S | Ti | Cr | Fe | Y | Фаза |
|---------------------------|------|-------|-------|------|------|------|------|-------|-------|-------|----------------------|
| 1 | 1,83 | 29,91 | 23,92 | 0,86 | 0,11 | 0,05 | 8,04 | 3,82 | 2,70 | 28,78 | $(Al, Y)_2O_3$, TiC |
| 2 | 1,38 | 36,12 | 41,47 | 0,38 | 0,00 | 0,05 | 4,22 | 1,88 | 2,58 | 11,91 | $(Al, Y)_2O_3$ |
| 3 | 1,01 | – | 0,11 | 1,09 | 0,00 | 0,02 | 0,84 | 17,31 | 79,62 | 0,00 | α -фаза Fe |

Для хромоалюминиевых сплавов за счет легирования кремнием и титаном предотвращается формирование железохромистых карбидов $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ и нитридов алюминия AlN , являющихся инициаторами ЛВК [3], а за счет легирования иттрием повышается адгезия оксидной пленки Al_2O_3 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 жаростойкости материала. Следует отметить, что для покрытий указанный эффект достигается при введении в состав шихты порошковых проволок базовой системы легирования Fe-Cr-Al большего количества титана и кремния, в сравнении с стандартным хромоалюминиевым сплавом X15Ю5 по ГОСТ 10994 в 4,3 и 1,9 раза соответственно.

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

Сделаем следующие 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 железохромистых карбидов $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ и нитридов алюминия (AlN) и протекание локальной высокотемпературной коррозии, а введение 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.

Список литературы

1. Iron-based coatings arc-sprayed with cored wires for applications at elevated temperatures / B. Wielage [et al.] // *Surface Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 220. – P. 27–35.
2. Lai G.Y. *High-Temperature Corrosion And Materials Applications*. – ASM International, 2007. – 461 p.
3. Жуков Л.Л. *Сплавы для нагревателей*. – 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 // *Oxidation of Metals*. – 1989. – Vol. 32. – P. 337–355.
5. Modeling a formation of Fe–Cr–Al coating produced by arc spraying / Yu. Korobov [et al.] // *ITSC 2011*. ASM International. – 2011. – P. 1463–1466.
6. Korobov Yu., Nevezhin S. Modeling of particle oxidation at Arc Spraying // *Surface Modification Technologies XXV*, Sweden. – 2011. – P. 101–108.
7. Optimization of Alloying of Heat Resistant Core Wires for Arc Spraying By Neural Network Modeling / Yu. Korobov [et al.] // *5th International Conference on Thermal Process Modeling and Computer Simulation*, USA. – 2014. – P. 729–733.
8. Шалимов М.П., Табатчиков П.А. Влияние гранулометрического состава компонентов на сыпучесть шихты порошковой проволоки // *Сварка и диагностика*. – 2012. – № 5. – С. 45–48.
9. Никитин В.И. *Расчет жаростойкости металлов*. – М.: *Металлургия*, 1976. – 207 с.
10. High-Temperature Oxidation Behavior of Fe–25Cr–5Al Arc Spraying Coatings / Yu. Korobov [и др.] // *International Thermal Spray Conference Exposition, ITSC 2012*, USA. – 2012. – P. 729–733.
11. David J.Y. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. – Amsterdam, 2008. – 574 p.

References

1. Wielage B., Pokhmurska H., Student M., Gvozdeckii V., Stupnyckyj T., Pokhmurskii V. Iron-based coatings arc-sprayed with cored wires

for applications at elevated temperatures. *Surface Coatings Technology*, 2013, vol. 220, pp. 27-35.

2. Lai G.Y. High-Temperature Corrosion and Materials Applications. *Published by ASM International with a Product*, 2007. 461 p.

3. Zhukov L.L., Plemiannikova I.M., Mironova M.N. Splavy dlya nagrevatelei [Alloys for heaters]. Moscow, Metallurgy, 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, pp. 337-355.

5. Korobov Yu., Filipov M., Shallimov M., Nevezhin S. Modeling a formation of Fe-Cr-Al coating produced by arc spraying. *Thermal Spray 2011. ASM International*, 2011, pp. 1463-1466.

6. Korobov Yu., Nevezhin S. Modeling of particle oxidation at Arc Spraying. *Surface Modification Technologies XXV. Sweden*, 2011, pp. 101-108.

7. Korobov Yu., Nevezhin S., Verkhorubov V., Rimer G., Zhilin A. Optimization of Alloying of Heat Resistant Core Wires for Arc Spraying By Neural Network Modeling. *5th International Conference on Thermal Process Modeling and Computer Simulation. USA*, 2014, pp. 729-733.

8. Shalimov M.P., Tabatcikov P.A. Vliianie granulometricheskogo sostava komponentov na sypuchest' shikhty poroshkovoii provoloki [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.

9. Nikitin V.I. Raschet zharostoikosti metallov [Calculation of heat resistance of metals]. Moscow: Metallurgy, 1976. 207 p.

10. Korobov Yu., Nevezhin S., Filippov M., Karabanalov M. High-Temperature Oxidation Behavior of Fe-25Cr-5Al Arc Spraying Coatings. *International Thermal Spray Conference Exposition ITSC 2012. USA*, 2012, pp. 729-733.

11. David J.Y. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. *Elsevier corrosion series. Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge, Cambridge, UK*, 2008. 574 p.

Получено 06.05.2015

Невежин Станислав Владимирович (Екатеринбург, Россия) – аспирант кафедры «Технология сварочного производства» Механико-машиностроительного института Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина; e-mail: snevezhin@gmail.com.

Верхорубов Вадим Сергеевич (Екатеринбург, Россия) – аспирант кафедры «Технология сварочного производства» Механико-машиностроительного института Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина; e-mail: v.verkhorubov@mail.ru.

Ример Григорий Андреевич (Екатеринбург, Россия) – магистрант кафедры «Технология сварочного производства» Механико-машиностроительного института Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина; e-mail: rimergrigoriy@gmail.com.

Табатчиков Александр Семенович (Екатеринбург, Россия) – доцент кафедры «Технология сварочного производства» Механико-машиностроительного института Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина; e-mail: tabatchikov48@mail.ru.

Nevezhin Stanislav (Ekaterinburg, Russian Federation) – Graduate Student, Department “Welding Technology”, Mechanical Engineering Institute, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; e-mail: snevezhin@gmail.com.

Verhorubov Vadim (Ekaterinburg, Russian Federation) – Graduate Student, Department Welding Technology, Mechanical Engineering Institute, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; e-mail: v.verkhorubov@mail.ru.

Rimer Grigory (Ekaterinburg, Russian Federation) – Undergraduate chair, Department “Welding Technology”, Mechanical Engineering Institute, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; e-mail: rimergrigoriy@gmail.com.

Tabatchikov Alexander (Ekaterinburg, Russia) – Associate Professor, Department “Welding Technology”, Mechanical Engineering Institute, Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin; e-mail: tabatchikov48@mail.ru.