

Конструкционные металлические материалы в процессе обработки и эксплуатации при нагреве в коррозионно-активных средах подвергаются химической коррозии и разрушению. При химической коррозии происходит окисление поверхности металла, в результате чего снижается работоспособность и надежность материала. Одним из наиболее рациональных путей решения этой проблемы является нанесение на поверхности металлических конструкций защитных покрытий, которые обладают высокой жаростойкостью. Распространенным способом оценки жаростойкости покрытий является исследование кинетики процесса окисления.

Данная работа посвящена исследованию жаростойкости при температурах 400-800 °С покрытий TiCNiCr-Eu₂O₃, полученных методом электроискрового легирования (ЭИЛ).

Методика эксперимента

В качестве исходных компонентов для изготовления электродов использовались порошки карбида титана, никеля, хрома и оксида европия. Электроды TiCNiCr и TiCNiCr-Eu₂O₃ размером 4×4×50 мм получали методом порошковой металлургии. В качестве подложек использовались полированные стальные диски 40х размером 30х5 мм. Покрытия осаждали с использованием установки «Alier-Metal 303» в режиме прямой (ПП) и обратной (ОП) полярности. Покрытия наносили на всю поверхность образца в течение 20 минут с каждой стороны.

Структуру и состав электродов и покрытий определяли с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на микроскопе Hitachi S-3400N, рентгенофазового анализа (РФА) на приборе D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с использованием Cu-K_α излучения. Кинетика окисления полученных покрытий TiCNiCr и TiCNiCr-Eu₂O₃ исследовалась гравиметрическим методом на весах KERN 770 после 10, 30, 60 и 180 минут отжига при каждой температуре. Показатель окисления (Δm_s), выраженный через изменение массы образца в результате окисления, отнесенное к единице поверхности, определяли по формуле $\Delta m_s = (m_1 - m_0)/S_0$, где m_0 - начальная масса образца, г; m_1 - масса образца с продуктами окисления, г; S_0 - площадь поверхности образца, м². Распределение элементов по глубине после отжига было получено с помощью оптического эмиссионного спектрометра тлеющего разряда (ОЭСТР) GD Profiler-2 производства компании HORIBA Jobin Yvon (Франция) в режиме послойного элементного анализа материала.

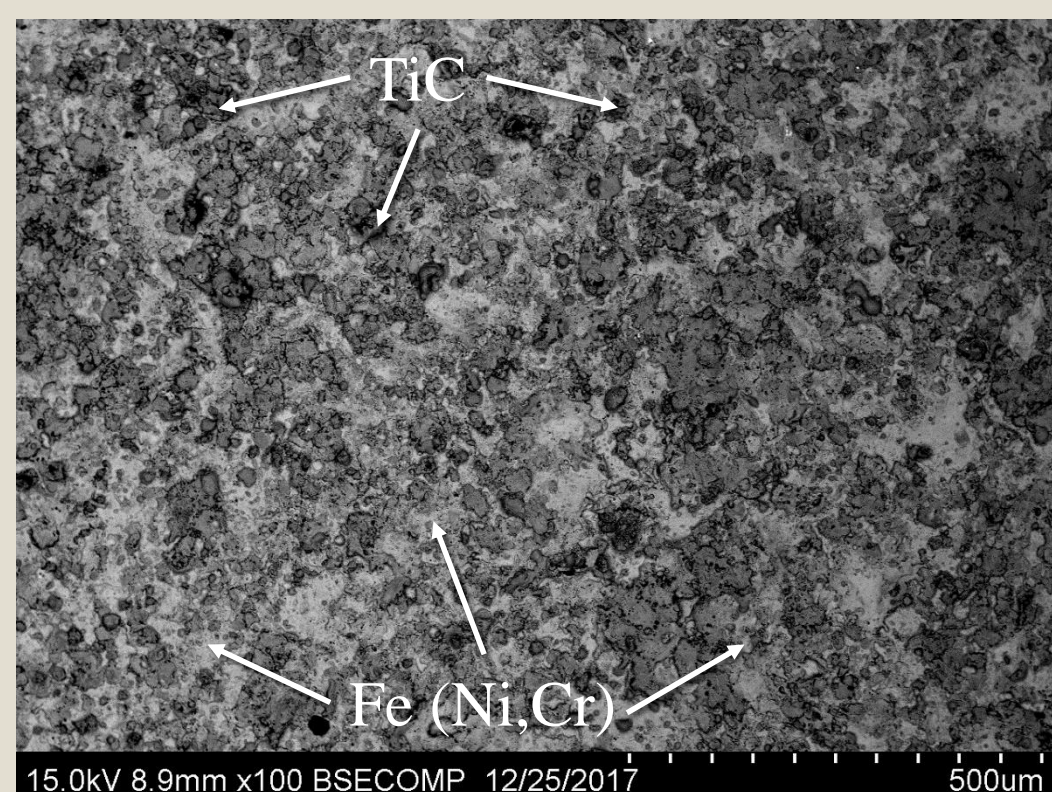
Состав электродов по данным ЭДС

Электрод	Состав, % вес.				Электрод	Состав, % вес.				
	Ti	C	Ni	Cr		Ti	C	Ni	Cr	Eu
TiCNiCr	71.0	19.0	2.9	7.1	TiCNiCr-Eu ₂ O ₃	69.5	15.6	2.5	6.9	5.7

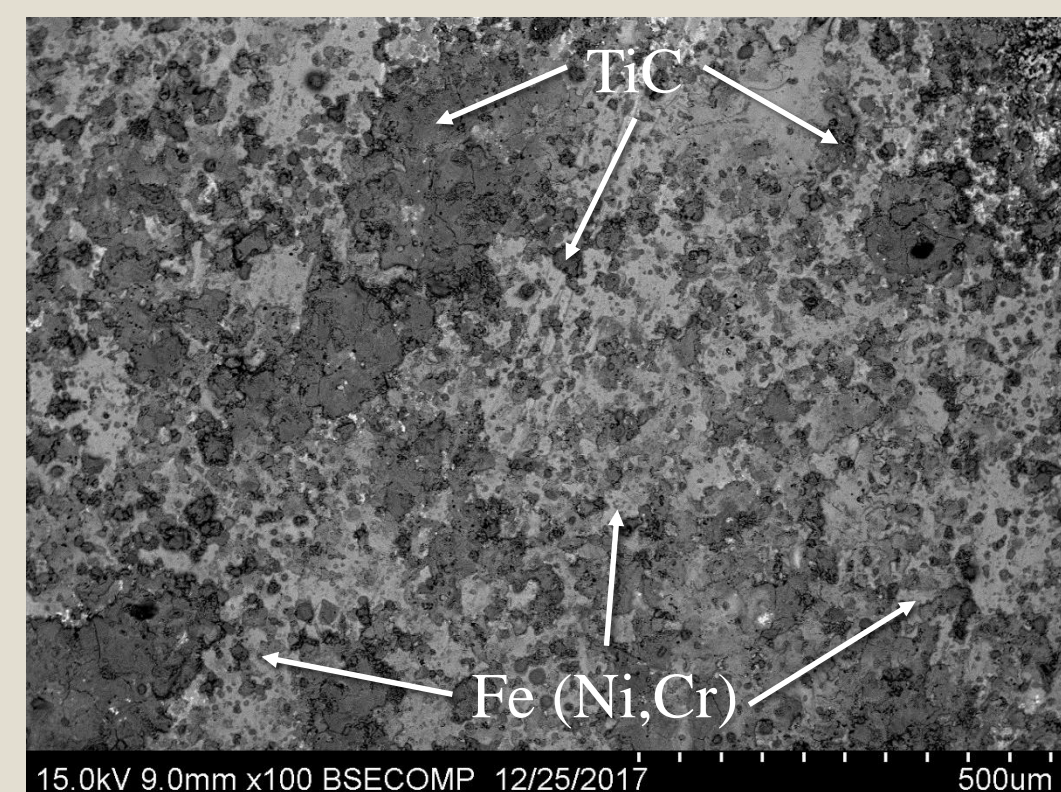
Состав и структура покрытий

№	Покрытие	Состав покрытия, % вес.					
		Ti	C	Ni	Cr	Eu	Fe
Прямая полярность							
1	TiCNiCr	31.7	11.3	3.6	6.8	-	46.6
2	TiCNiCr-Eu ₂ O ₃	34.4	11.0	4.3	6.9	6.5	36.9
Обратная полярность							
3	TiCNiCr	36.7	14.2	3.6	5.5	-	40
4	TiCNiCr-Eu ₂ O ₃	33.9	11.9	3.1	4.9	11.9	34.3

Прямая полярность

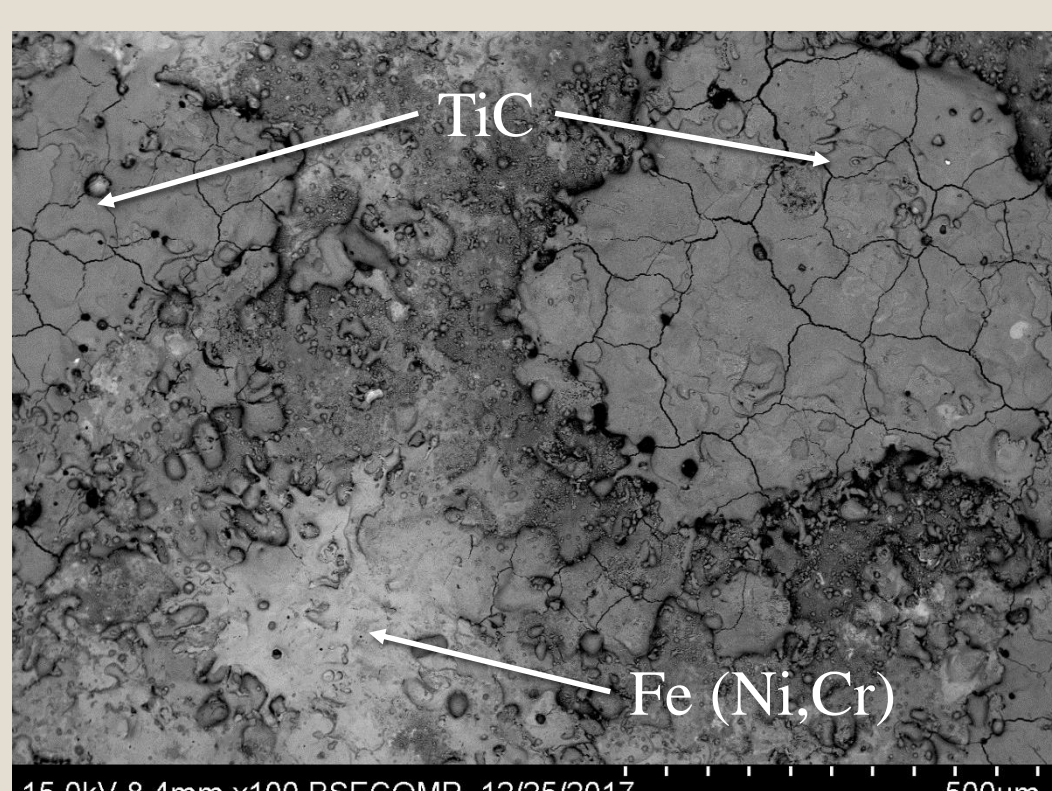


1

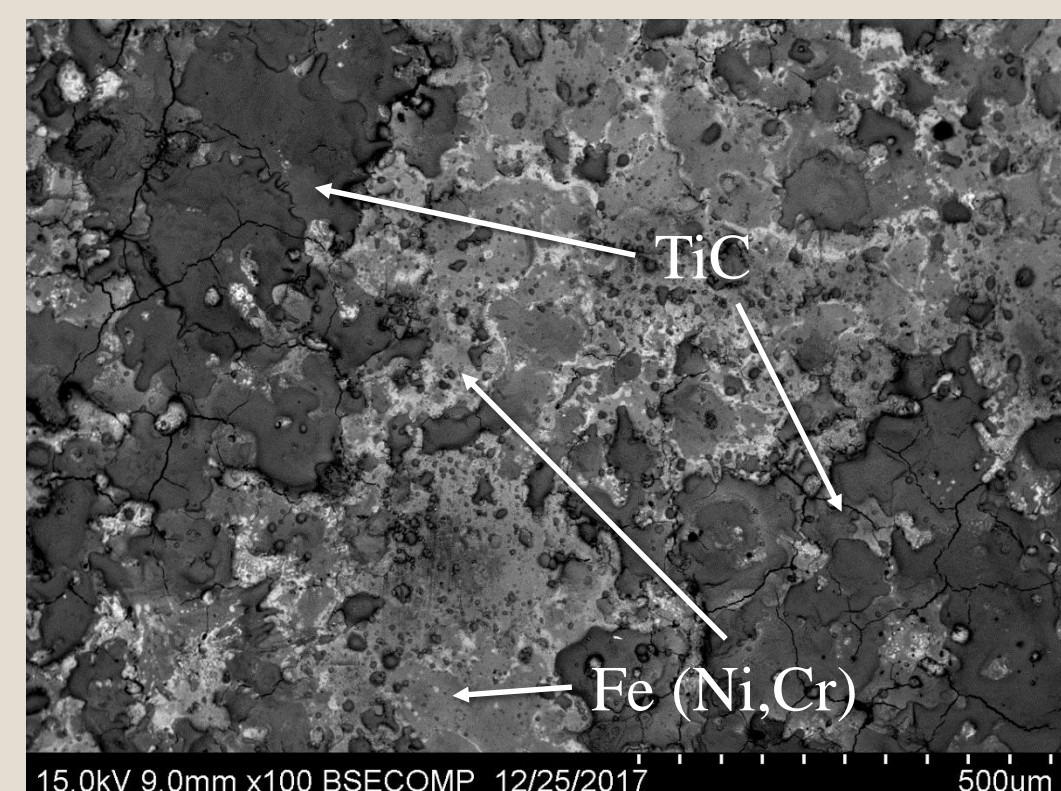


2

Обратная полярность

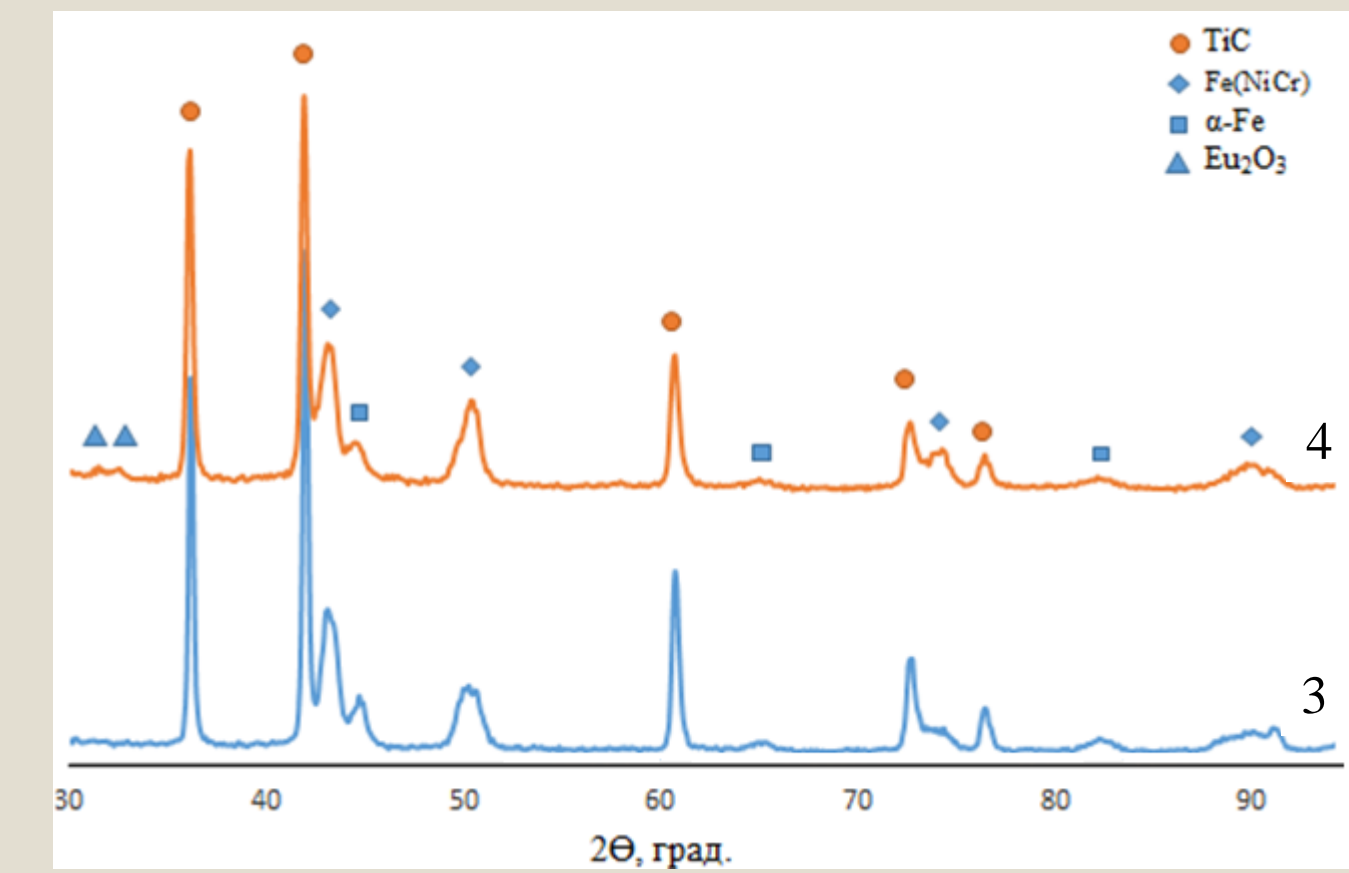
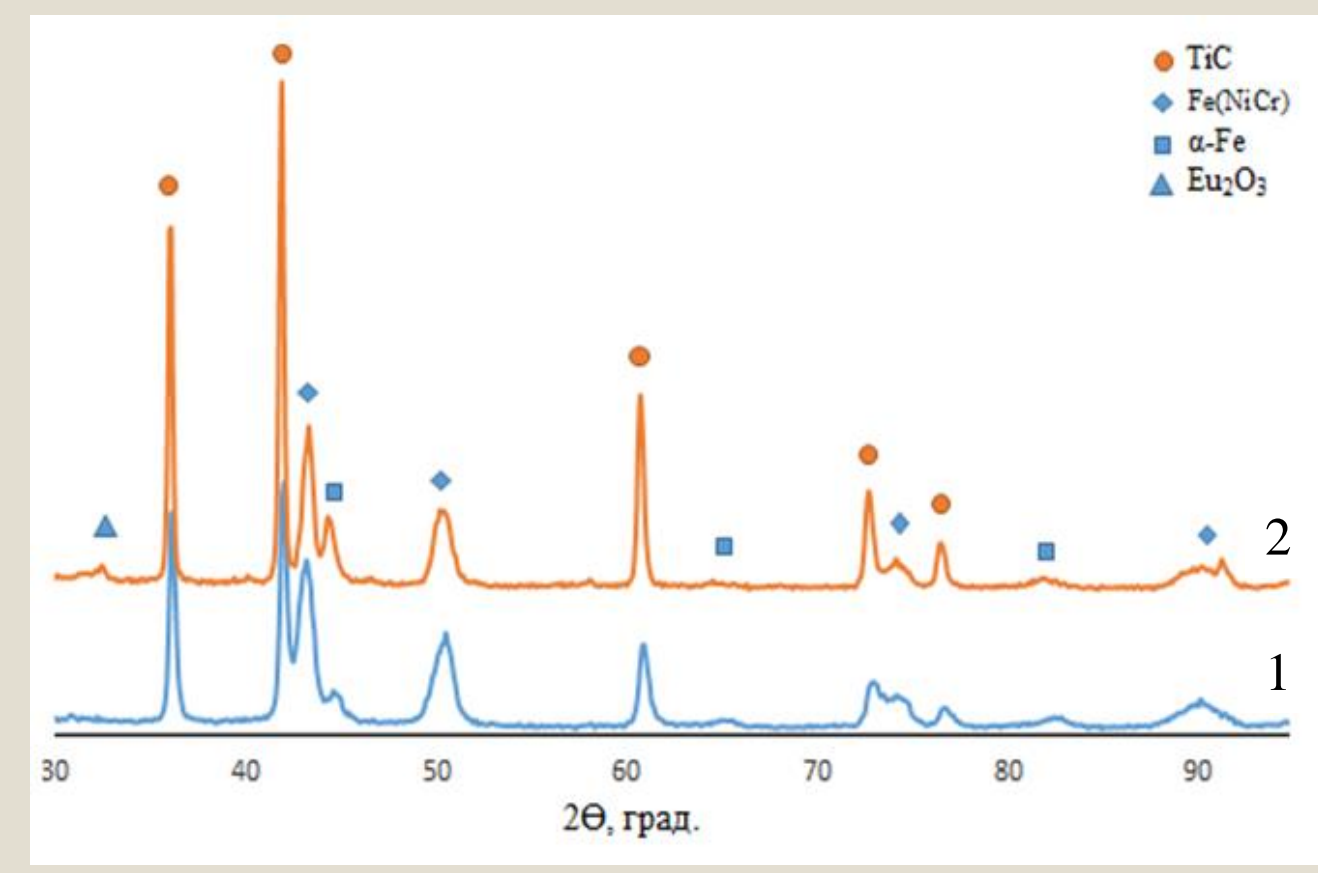


3



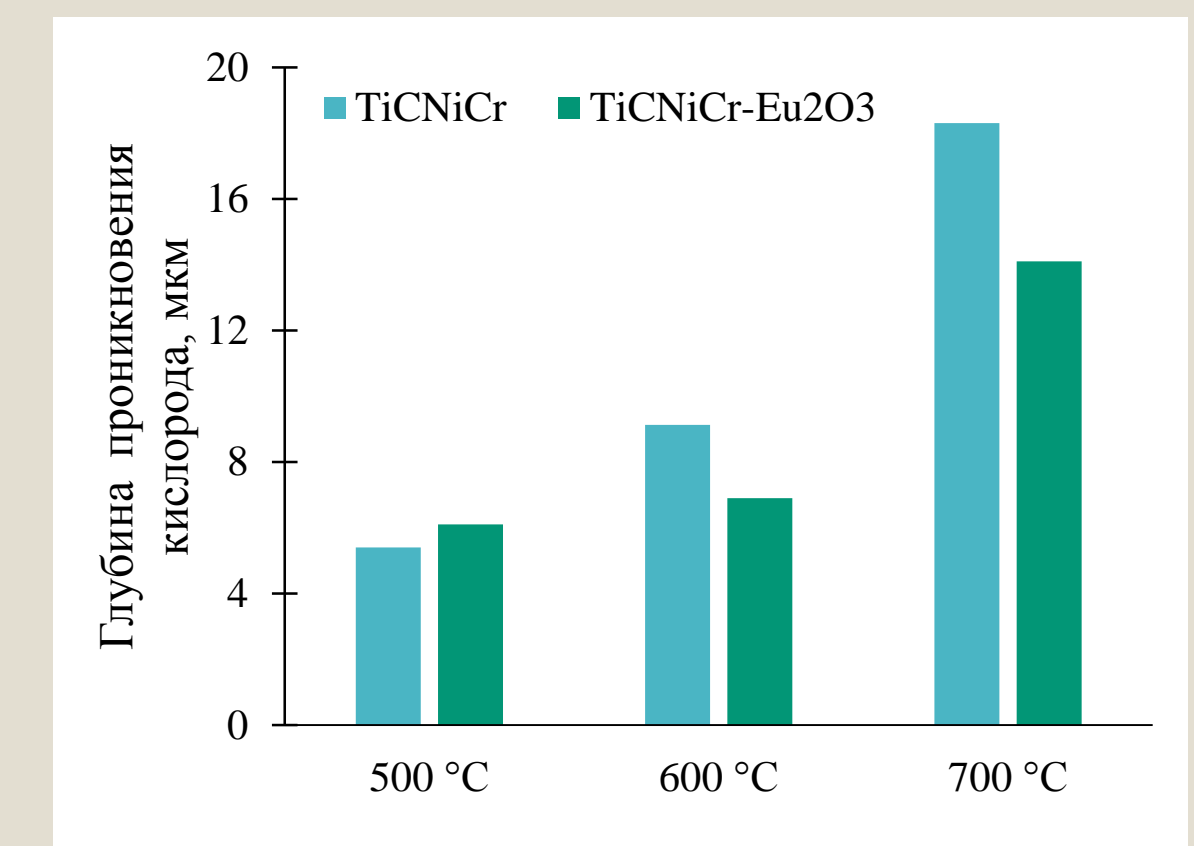
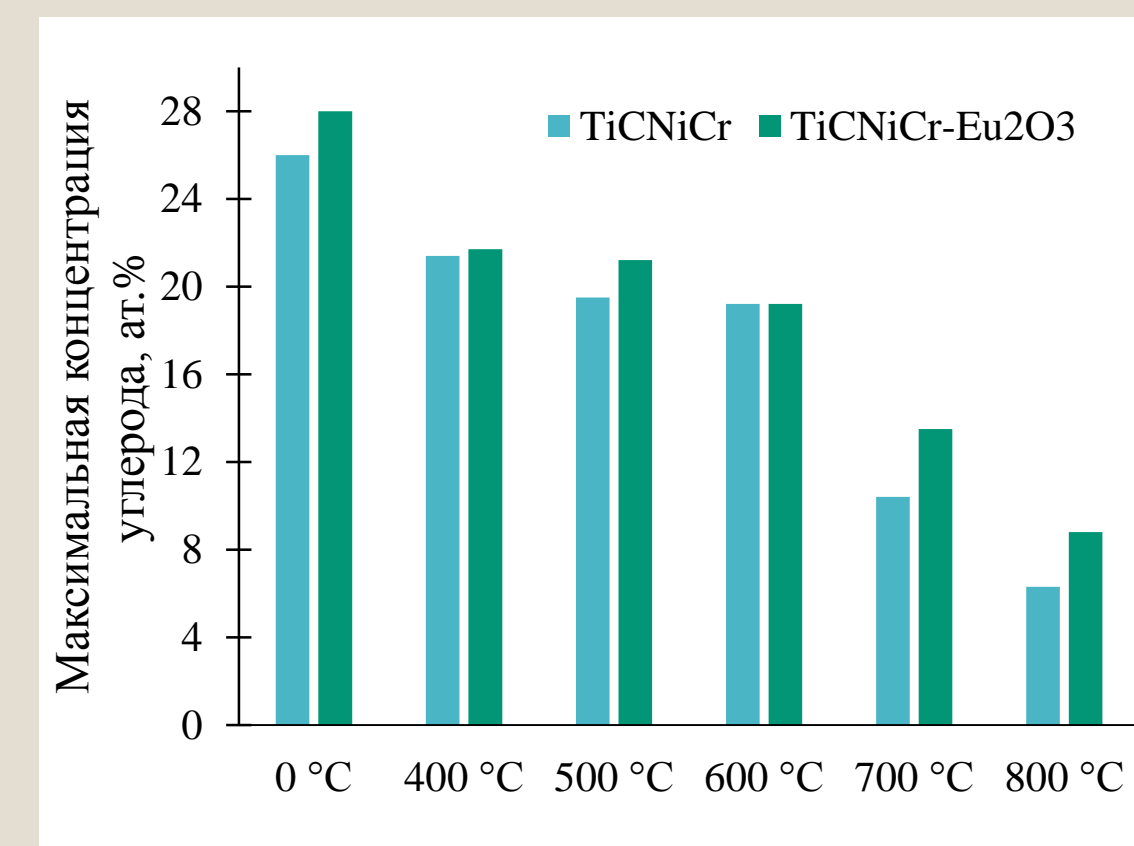
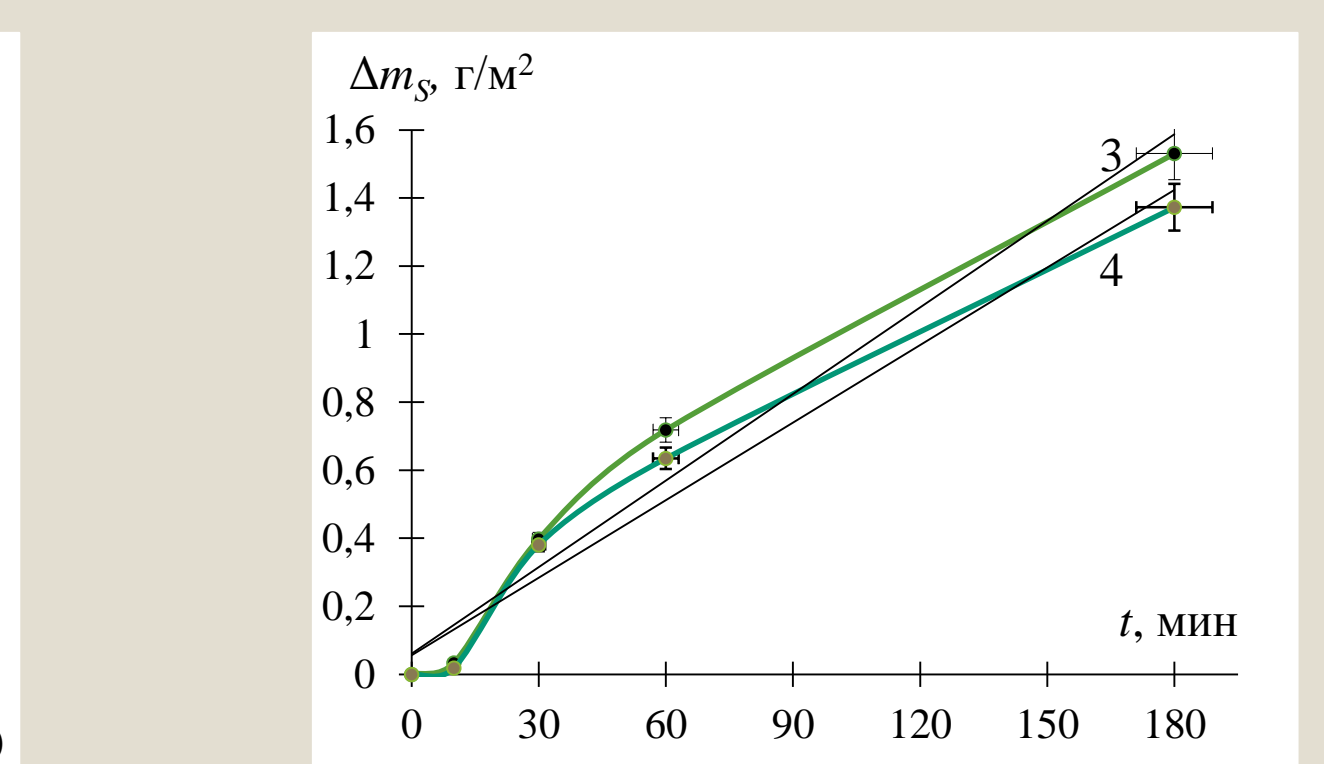
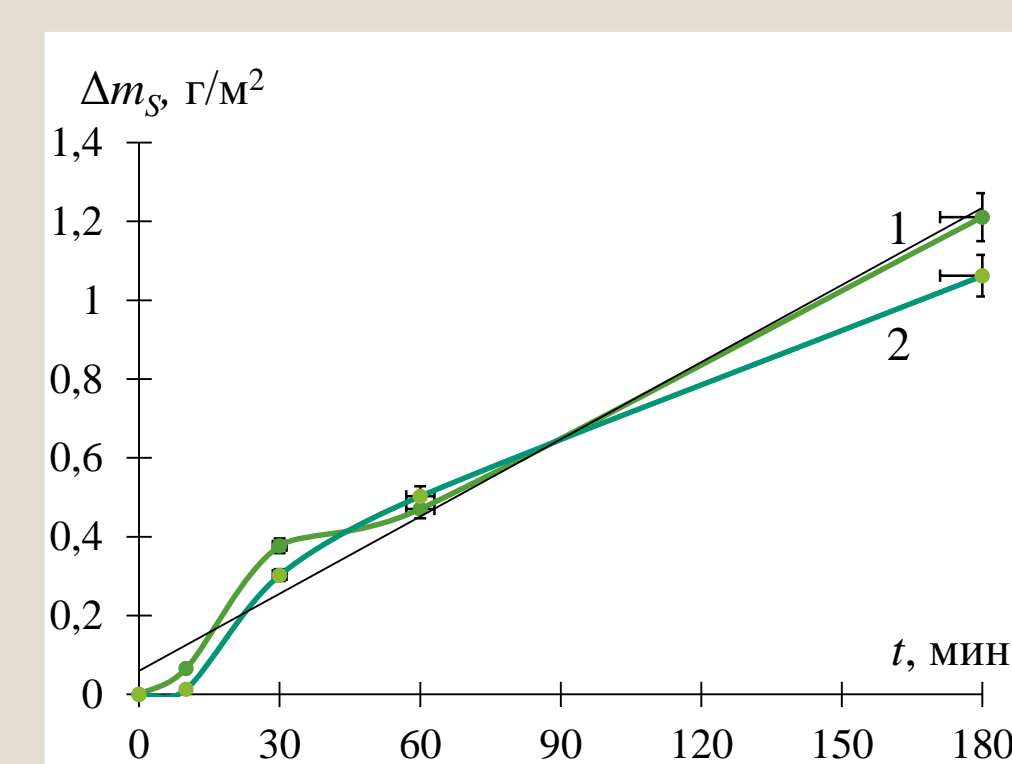
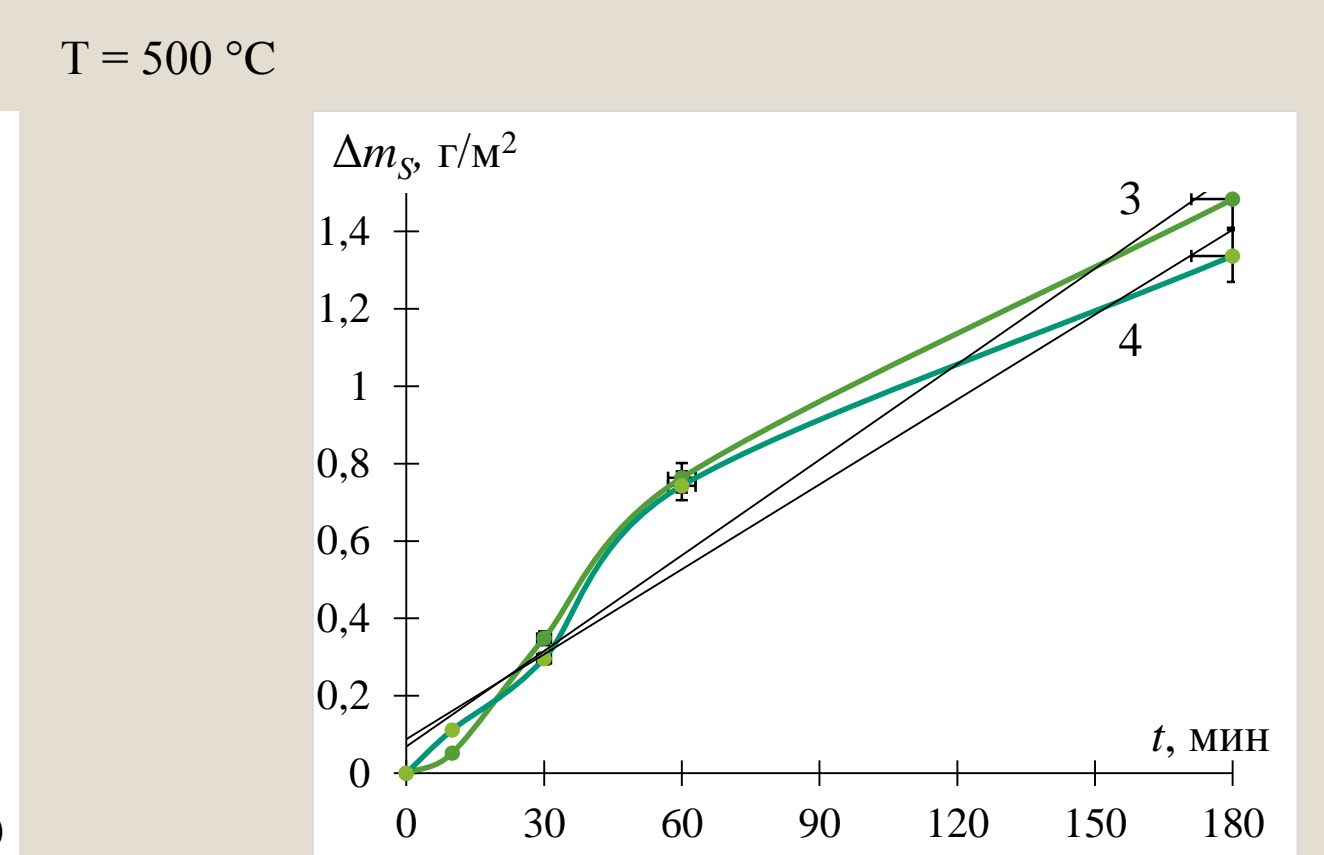
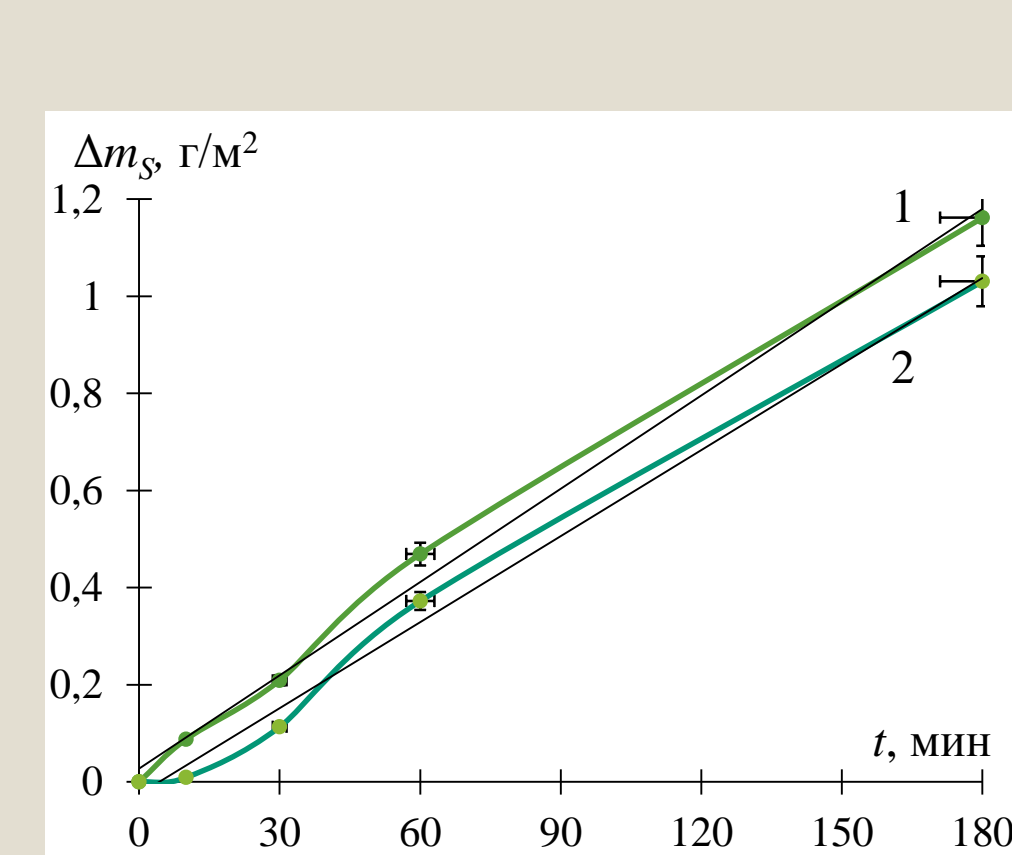
4

Фазовый состав покрытий



Кинетика окисления

Покрытие	500 °С		600 °С		700 °С	
	Δm_s , г/м ²	$v_{\text{окис}} \times 10^3$, г/мин	Δm_s , г/м ²	$v_{\text{окис}} \times 10^3$, г/мин	Δm_s , г/м ²	$v_{\text{окис}} \times 10^3$, г/мин
1	1.162	0.045	1.211	0.046	2.289	0.088
2	1.031	0.039	1.062	0.040	2.938	0.111
3	1.484	0.053	1.531	0.054	3.741	0.133
4	1.337	0.048	1.373	0.050	1.926	0.070



Были получены покрытия TiCNiCr и TiCNiCr-Eu₂O₃. Структура поверхности была типичной для электроискровых покрытий. Методом РДА установлено, что фазовые составы всех покрытий близки, основными элементами покрытий являлись карбид титана TiC, γ -Fe и α -Fe. В случае покрытий 2 и 4 на рентгенограмме были найдены пики, соответствующие Eu₂O₃. Эксперименты, проведенные при 400 °С, не позволили выявить механизм окисления из-за малых значений (менее 0.2 г/м²) и большого разброса величины Δm_s в случае покрытий с добавкой Eu₂O₃. После дальнейшего отжига при температурах 500 и 600 °С скорость окисления покрытий 2 и 4 была на 12% и 10% ниже скорости окисления покрытий 1 и 3. При температуре 700 °С скорость окисления покрытия 2 резко возросла и составила 0.111 мг/мин, что на 14% больше скорости окисления недопированного покрытия. В случае покрытий, полученных при ОП, введение оксида европия положительно сказывалось на показателях жаростойкости при T = 700 °С. Следует отметить, что во всех случаях зависимость показателя окисления от времени выдержки близка к линейной. Исследования методом ОЭСТР, проведенные для исходных покрытий и покрытий после отжига, позволили установить, что покрытия 1 и 2 в исходном состоянии имеют близкие концентрации углерода. После отжига при 700 °С разница в содержании углерода между покрытиями 1 и 2 составляла 25%. При дальнейшем отжиге на 800 °С тенденция сохранилась, углерод выгорал меньше в случае покрытия 2. Что так же свидетельствует о большей жаростойкости покрытий TiCNiCr-Eu₂O₃.

Более подробно см.:

[1] Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.D. Sytchenko, etc. Tech. Phys. Lett. 2018. V. 44. P. 753-755.

[2] Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Д. Сытченко и др. Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. С. 104-110.

[3] Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.D. Sytchenko, etc. CIS Iron and Steel Review. 2018. V. 16. P. 57-62.