

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 2 2016  
СЕРЫЯ ФІЗІКА-ТЭХНІЧНЫХ НАВУК

---

УДК 536.46: 621.762

*А. И. ЛЕЦКО, Т. Л. ТАЛАКО, Н. М. ПАРНИЦКИЙ*

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ХРОМА НА СТОЙКОСТЬ  
К ОКИСЛЕНИЮ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА НА ОСНОВЕ  $\beta$ -FeAl,  
УПРОЧНЕННОГО ВКЛЮЧЕНИЯМИ  $Al_2O_3$**

*Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,  
e-mail: skeyone@rambler.ru*

Представлены результаты исследований влияния структурного состояния хрома в композиционном СВС-порошке FeAl(Cr)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на его стойкость к окислению. Для изучения возможности легирования моноалюминидом железа хромом в процессе синтеза использовали реакционные смеси, содержащие в качестве источника хрома порошки оксида хрома или сплава ПХ-30. Порошки получали методом механоактивируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (МАСВС). Испытания на циклическое окисление проводили при температуре 700–1000 °С в атмосфере воздуха в течении 2 ч. В случае использования для легирования интерметаллида сплава ПХ-30 полученный порошок проявляет больший прирост массы в отличие от порошка, синтезированного из реакционной смеси, содержащей оксид хрома, в котором хром не только легировал алюминид, но и присутствовал в свободном состоянии.

*Ключевые слова:* алюминид железа, легированный хромом, композиционный порошок, реакционная смесь, механоактивируемый самораспространяющийся высокотемпературный синтез (МАСВС).

*A. I. LETSKO, T. L. TALAKO, N. M. PARNITSKY*

**EFFECT OF STRUCTURAL CONDITION OF CHROMIUM ON OXIDATION RESISTANCE  
OF COMPOSITE POWDER BASED ON  $\beta$ -FeAl REINFORCED WITH  $Al_2O_3$  INCLUSIONS**

*Powder Metallurgy Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,  
skeyone@rambler.ru*

The results of studies of effect of structural state of chromium in the composite SHS-powder FeAl(Cr)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on its resistance to oxidation are presented. To study the possibility of alloying of mono-aluminide iron with chromium, the synthesis reaction mixture containing a source of chromium as chromium oxide powders or alloy PX-30 were used. Powders were prepared by self-propagating mechanoactivated high-temperature synthesis (MASHS). Cyclic oxidation tests were conducted at a temperature of 700–1000 °C in an air atmosphere for 2 hours. In the case of alloying the intermetallic alloy PX-30, the resultant powder exhibits a greater weight gain in contrast to powders prepared from a reaction mixture comprising a chromium oxide in which chromium is not only alloyed aluminide but is present in a free state.

*Keywords:* aluminide iron alloyed chromium, composite powder, reaction mixture, mechanoactivated high-temperature synthesis (MASHS).

**Введение.** Интерметаллидные сплавы на основе алюминидов представляют класс материалов, которые характеризуются уникальными свойствами для конструкционных применений при повышенной температуре в неблагоприятной окружающей среде. Их основные достоинства – прочность при повышенных температурах, стойкость к окислению и коррозии, сравнительно низкая плотность и высокая температура плавления. При этом они более легкие и дешевые, чем многие жаропрочные сплавы на никелевой основе [1–4]. Некоторые из данных сплавов в настоящее время широко используются для производства ключевых деталей и защитных покрытий, работающих при высоких температурах в таких отраслях, как авиа- автомобиле- и энергостроение [5].

Известно, что среди различных алюминидов железа наилучшей стойкостью к высокотемпературному окислению при высоких механических свойствах обладает  $\beta$ -FeAl (37–49 ат.% Al),

который имеет фазовую структуру  $\beta 2$  (CsCl-тип) [6,7]. Однако основным недостатком сплава  $\beta$ -FeAl является его низкая механическая прочность выше 600 °С из-за низкого сопротивления ползучести, препятствующего его высокотемпературному применению [8]. Для решения этой проблемы материал либо упрочняют добавками дисперсных оксидов ( $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ), или используют в качестве защитных покрытий на основе, имеющей хорошую механическую прочность при высоких температурах, но относительно низкую коррозионную стойкость [9–11].

Однако даже при относительно высоком содержании Al скорость окисления  $\beta$ -FeAl оказывается слишком высокой [12] по сравнению с другими суперсплавами на основе алюминия, такими как FeCrAl (например, FeCrAlloy и MA956), а уровень сопротивления отслоению оксидной пленки оказывается неудовлетворительным из-за формирования поверхностных пустот [13].

Проведенные исследования [14–17] показали, что добавки 2–10 мас.% Cr имели положительный эффект на механические свойства и на коррозионную стойкость при высоких температурах таких интерметаллидов, как  $Ni_3Al$ ,  $Fe_3Al$ ,  $NiAl$ ,  $TiAl$ . Однако для оценки влияния структурного состояния хрома на стойкость к окислению  $\beta 2$ -FeAl данных этих работ недостаточно.

Цель настоящей статьи – исследование влияния структурного состояния хрома на стойкость к окислению композиционного порошка на основе алюминиды железа, упрочненного включениями  $Al_2O_3$ .

**Материалы и методы испытаний.** Для исследования выбраны композиции  $Al_{0.4}Fe_{0.6}(Cr)/Al_2O_3$ , содержащие 92–94 мас.% интерметаллида Fe – 40 ат.% Al и 6–8 мас.% оксида. Для изучения возможности легирования моноалюминиды железа хромом в процессе синтеза использовали реакционные смеси, содержащие в качестве источника хрома порошки оксида хрома ( $Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + Al + Fe$ ) или сплава ПХ-30 ( $ПХ-30 + Fe_2O_3 + Al$ ). Содержание хрома в порошках варьировали от 6,0 до 18,53 мас.%.

Порошки получали методом МАСВС. Благодаря высоким скоростям химических реакций в активированных материалах и пониженным температурам синтеза, методом МАСВС можно успешно получать требуемые композиционные материалы [18, 19].

Микроструктуру полученных порошков исследовали методами оптической и сканирующей электронной микроскопии с микрорентгеноспектральным анализом (оптические микроскопы «Polyvar» (Австрия) и «Neophot-20» (Германия); сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения «Mira» фирмы Tescan, (Чехия) с микрорентгеноспектральным анализатором «INCA 350» фирмы Oxford Instruments, Англия).

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре общего назначения ДРОН-3.0 в  $CuK_\alpha$ -монохроматизированном излучении с использованием системы автоматизации, включающей в себя все функции управления гониометром и программную часть с пакетом программ по сбору, обработке и анализу полученных данных. Сбор и обработку информации осуществляли с помощью программы WinDif. Расшифровку фазового состава полученной рентгенограммы проводили в программе Crystallographica SearchMatch (Oxford), микродюрметрические исследования – на микротвердометре «Akashi» (Япония) при нагрузках 25 и 200 г. Стойкость порошков к окислению оценивали по приросту массы в процессе циклического окисления образцов в воздушной атмосфере в печи с естественной конвекцией. Образцы порошков выдерживали при 700 °С, 900 °С, 1000 °С в течение 2 ч.

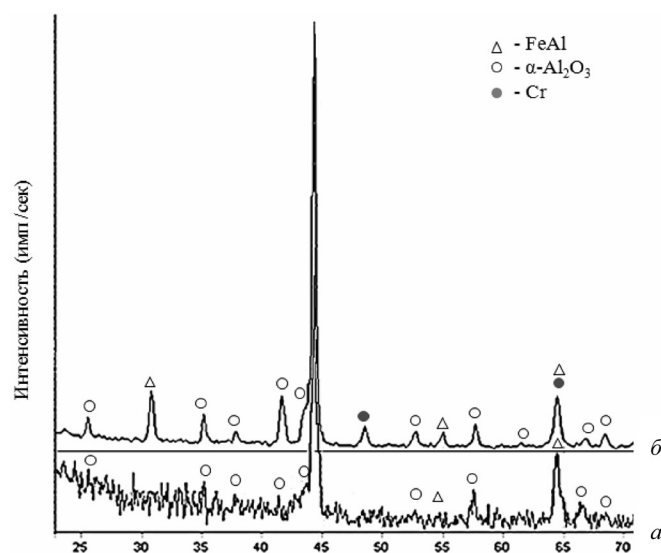


Рис. 1. Дифрактограммы композиционных порошков FeAl(Cr)/ $Al_2O_3$ , полученных методом МАСВС из реакционных смесей: а – ПХ-30 +  $Fe_2O_3$  + Al, б –  $Fe_2O_3$  +  $Cr_2O_3$  + Al + Fe

в себя все функции управления гониометром и программную часть с пакетом программ по сбору, обработке и анализу полученных данных. Сбор и обработку информации осуществляли с помощью программы WinDif. Расшифровку фазового состава полученной рентгенограммы проводили в программе Crystallographica SearchMatch (Oxford), микродюрметрические исследования – на микротвердометре «Akashi» (Япония) при нагрузках 25 и 200 г. Стойкость порошков к окислению оценивали по приросту массы в процессе циклического окисления образцов в воздушной атмосфере в печи с естественной конвекцией. Образцы порошков выдерживали при 700 °С, 900 °С, 1000 °С в течение 2 ч.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Дифрактограммы синтезиро-

ванных порошков представлены на рис. 1. По данным рентгенофазового анализа, в обоих случаях основными идентифицируемыми фазами являются FeAl и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Отражения от исходных фаз в продуктах синтеза не идентифицируются. Кроме того, в порошке, полученном из реакционной смеси, содержащей оксид хрома, идентифицируется незначительное количество металлического хрома (рис. 1, б).

Отсутствие самостоятельных рефлексов, характерных для металлического хрома и его соединений, на дифрактограмме порошка, полученного из реакционной смеси, содержащей ПХ-30 (рис. 1, а), может свидетельствовать о растворении хрома в решетке моноалюминида железа в процессе синтеза. Это подтверждается данными микрорентгеноспектрального анализа (рис. 2, а).

На дифрактограмме порошка, полученного из реакционной смеси, содержащей ПХ-30, практически не видно линии сверхструктурного отражения ( $2\theta \approx 31$  град), что является показателем разупорядоченной структуры интерметаллида. Вероятно, в процессе синтеза растворенный хром при относительно быстром нагреве и охлаждении не успел покинуть решетку железа.

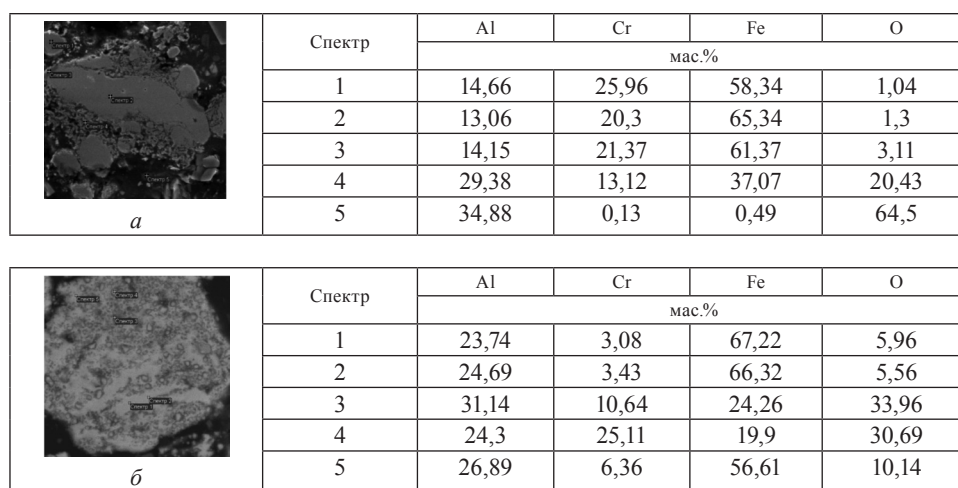


Рис. 2. Микроструктуры и таблицы результатов локального микрорентгеноспектрального анализа синтезированных порошков на основе моноалюминида железа, полученных из реакционных смесей ПХ-30 + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al (а) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al + Fe (б)

По результатам полуколичественного рентгенофазового анализа, относительное содержание фаз составляет: 94% фазы FeAl и 6% оксида  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для порошка, полученного из реакционной смеси, содержащей ПХ-30, и 87,3% FeAl, 6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 6,6% Cr для порошка, полученного из реакционной смеси, содержащей оксид хрома.

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что в порошке, полученном с использованием порошка сплава ПХ-30 (рис. 2, а), оксидные частицы расположены, главным образом, по периферии интерметаллидных частиц, в то время как в порошке, полученном из реакционной смеси, содержащей оксид хрома (рис. 2, б), оксидные частицы имеют более однородное распределение в объеме материала. При этом хром обнаруживается как в составе интерметаллида (до 3,5 мас.%), так и в виде отдельных включений в областях оксидных частиц.

Микротвердость обоих порошков практически одинакова и составляет  $H_{v25(N10)} = 300$  (170–464) кгс/мм<sup>2</sup> для порошка, полученного из реакционной смеси, содержащей ПХ-30, и  $H_{v25(N10)} = 295$  (168–464) кгс/мм<sup>2</sup> для порошка, полученного из реакционной смеси, содержащей оксид хрома.

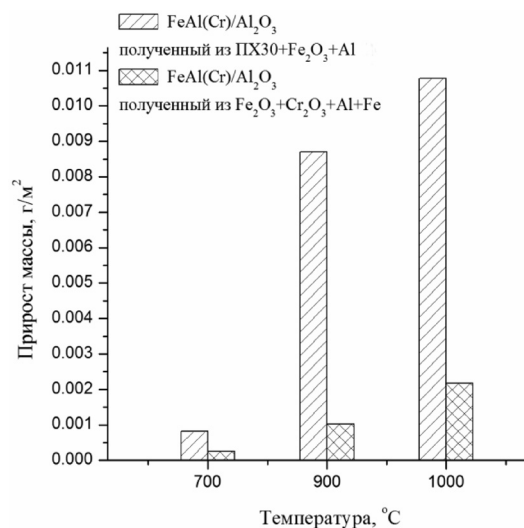


Рис. 3. Сравнительная стойкость СВС-порошков в условиях циклического окисления в воздушной атмосфере печи при 700–1000 °C в течение 2 ч

Результаты циклических испытаний синтезированных порошков на стойкость к окислению представлены на рис. 3. Из диаграммы можно отметить, что величина прироста массы для обоих порошков возрастает с увеличением температуры. Несмотря на высокое содержание растворенного хрома (18,53 мас.%), в интерметаллиде композиционного порошка, полученного из реакционной смеси, содержащей ПХ-30, удельный прирост массы в диапазоне 700–1000 °С при том же соотношении железа и алюминия и концентрации оксида алюминия значительно больше по сравнению с порошком, полученным из реакционной смеси, содержащей оксид хрома, в котором хром не только растворен в интерметаллиде (до 3,5 мас.%), но и присутствует в свободном состоянии. Сравнительные дифрактограммы указанных порошков после окисления представлены на рис. 4.

Сравнение дифрактограмм порошков после окисления показало, что их фазовый состав почти полностью соответствует составу исходных синтезированных композиций и включает FeAl и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что свидетельствует в пользу высокой жаростойкости полученных композиций (рис. 4). Структура интерметаллида в порошке, полученном из реакционной смеси, содержащей ПХ-30 (рис. 4, а), становится более упорядоченной, что особенно заметно по появлению характерного пика на  $2\theta \sim 31$  град при 900 и 1000 °С. Достаточно высокая жаростойкость порошка, синтезированного из реакционной смеси, содержащей оксид хрома, вероятно, является следствием наличия в его составе свободного хрома по сравнению с порошком, полученным из реакционной смеси, содержащей ПХ-30, в котором хром был растворен.

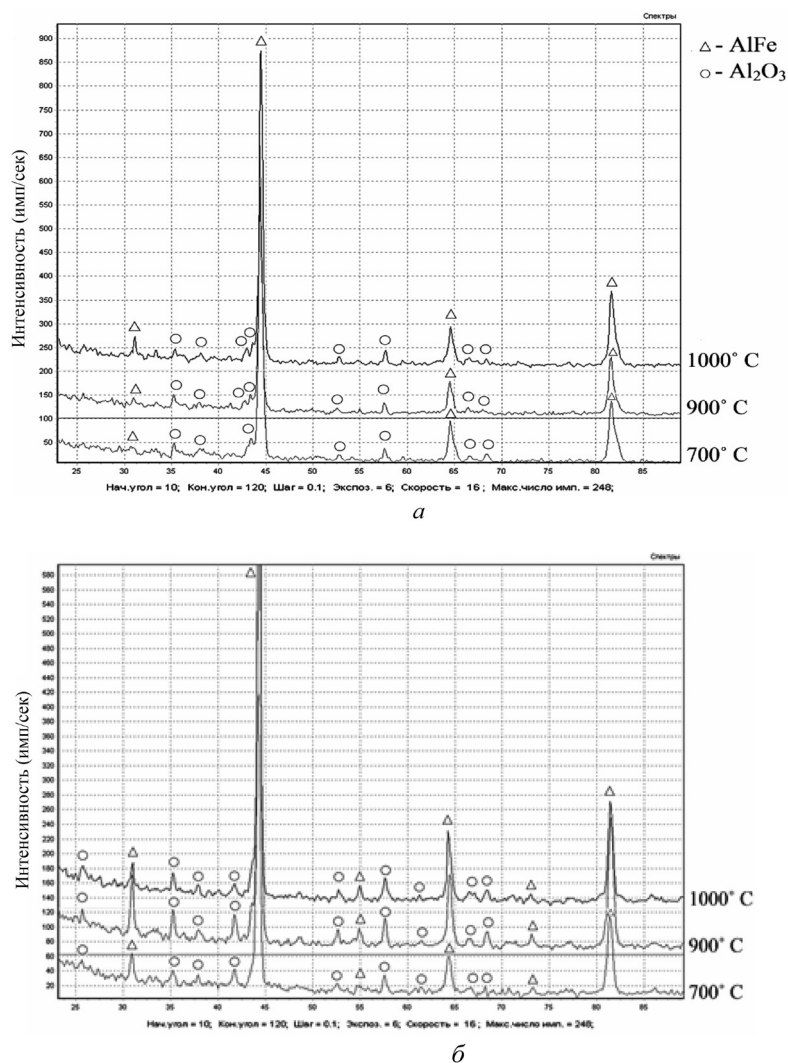


Рис. 4. Дифрактограммы композиционных порошков FeAl(Cr)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после окисления из реакционной смеси, содержащей ПХ-30 (а), и из реакционной смеси, содержащей оксид хрома (б)



Согласно исследованиям [20–23], окисление  $\beta$ -FeAl-сплавов с высоким содержанием Al сопровождается образованием переходной зоны из метастабильного  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Этот процесс сопровождается постоянным расходом Al для роста  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в основном на начальном этапе процесса окисления) до образования более жаростойкого  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Кинетика изотермического окисления  $\beta$ -FeAlCr [24] показала, что дополнительное легирование Cr ускоряет процесс преобразования  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Авторы [24] предположили, что процесс перехода от  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был ускорен благодаря образованию в тонком слое  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фазы  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которая также может формироваться на начальном этапе окисления. В [25] высказано предположение, что поскольку и  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеют одинаковую пространственную группу R3c и  $\alpha$ -корундовую структуру, присутствие  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствует кристаллизации  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на свободной поверхности газ/пленка  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом процесс перехода  $\theta \rightarrow \alpha$  ускоряется при наличии большого количества центров кристаллизации  $\alpha$ -фазы на  $\theta$ -слое. Отсутствие на дифрактограммах порошков после окисления характерного пика  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на угле 33 град [14] также свидетельствует в пользу достаточно быстрого образования и роста пленки из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В [24] показано, что с увеличением содержания хрома в покрытиях  $\beta$ -FeAlCr, кинетика окисления была быстрее, отсюда можно предположить, что достаточно высокий прирост массы порошка, полученного из реакционной смеси, содержащей ПХ-30, может быть связан с формированием большего количества Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уже на начальной стадии окисления.

Присутствие в составе синтезированных порошков 6 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вероятно, является одним из факторов, способствующих росту  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Заключение.** Из реакционных смесей методом механоактивируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получены композиционные порошки на основе моноалюминиды железа, легированного хромом и упрочненного тугоплавкими включениями Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлено, что легированный хромом моноалюминид железа может быть сформирован как в системах, полученных с использованием алюминотермической реакции восстановления оксида хрома, так и при использовании в качестве исходного порошка сплава ПХ-30.

Более высокая стойкость к окислению порошка, полученного из реакционной смеси, содержащей оксид хрома, по сравнению с порошком, полученным из реакционной смеси, содержащей ПХ-30, несмотря на высокое содержание хрома в последнем, может быть связана с формированием включений свободного хрома и упорядоченной  $\beta$ 2-структуры. Однако для уточнения этого предположения требуются дополнительные исследования.

### Список использованной литературы

1. Stoloff, N. S. Iron aluminides: present status and future / N. S. Stoloff // Materials Science and Engineering. – 1998. – Vol. A 258. – P. 1–14.
2. Deformability recrystallization of Fe-Al intermetallic phase – base alloy / D. Kuc [et al.] // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2007. – Vol. 20. – P. 143–146.
3. Kuc, D. The influence of deformation on the plasticity and structure of Fe<sub>3</sub>Al–5Cr alloy / D. Kuc, G. Niewieski, I. Bednarczyk // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2007. – Vol. 22/1. – P. 27–30.
4. Kang, B. S. J. Evaluation of fracture behaviour of iron aluminides / B. S. J. Kang, R. Cisloiu, // Theoretical and Applied Fracture, Mechanics. – 2006. – Vol. 45. – P. 25–40.
5. Sikka, V. K. Oxidation and Corrosion of Intermetallic Alloys / V. K. Sikka, G. Welsch, P. D. Desai // Metal Information Analysis Centre. – West Lafayette, Indiana, 1996.
6. Stott, F. H. Oxidation-sulphidation of iron aluminides / F. H. Stott, H. J. Grabke, M. Schutze // Oxidation of Intermetallics. – Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
7. High temperature corrosion behaviour of iron aluminides and iron aluminium-chromium alloys / J. Klower [et al.] // Oxidation of intermetallics. – Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
8. Morris, D. G. Development of high strength, high ductility and high creep resistant iron aluminide / D. G. Morris, M. A. Muñoz-Morris, J. Chao // Intermetallics. – 2004. – Vol.12. – P. 82–826.
9. Elevated Temperature Coatings / P. F. Tortorelli [et al.]. – Science and Technology, TMS, Warrendale, PA, 1995.
10. Pint, B. A. Oxidation of Intermetallics / B. A. Pint, P. F. Tortorelli, I. G. Wright. – Wiley, New York, 1996.
11. Subramanian, R. Iron-aluminide-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites by in situ displacement reactions: processing and mechanical properties / R. Subramanian // Mater. Sci. Eng. A. – 1998. – Vol. 254. – P. 119–128.
12. High temperature corrosion of B2 iron aluminides / A. Mignone [et al.] // Corros. Sci. – 1998. – Vol. 40. – P. 1331.
13. Grabke, H. J. Oxidation of NiAl and FeAl. Intermetallics / H. J. Grabke // Intermetallics. – 1999. – Vol. 7.

14. *Grabke, H. J.* Oxidation of Intermetallics / H. J. Grabke, M. Schütze. – Wiley, New York, 2007.
15. *Tortorelli, P. F.* Compositional Influences of the High Temperature Corrosion Resistance of Iron Aluminides, in Processing, Properties, and Applications of Iron Aluminides / P. F. Tortorelli, J. H. DeVan. – The Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA, 1994.
16. *DeVan, J. H.* Oxidation Behaviour of Fe<sub>3</sub>Al and Derived Alloys, Oxidation of High Temperature Intermetallics / J. H. DeVan. – TMS, Warrendale, 1989.
17. *Halfa, H.* Oxidation Behavior of Fe<sub>3</sub>Al-5Cr- (0, 0.5, 1.5) Ti Alloys at Temperature Ranges from 800 °C to 1200 °C / H. Halfa // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. – 2010. – Vol. 9. – P. 775–786.
18. *Киселева, Т. Ю.* Перераспределение атомов хрома между компонентами нанокompозита интерметаллид/оксид в процессе его получения / Т. Ю. Киселева [и др.] // Вестн. МГУ. Сер. 3. «Физика, астрономия». – 2008. – № 4.
19. Особенности самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нанокompозиционных порошков интерметаллид/оксид с использованием механокompозитов-прекурсоров / Т. Л. Талако [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2009. – № 5.
20. *Hindam, H. M.* Microstructure of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Ni–Al Alloys: Internal Precipitation and Transition to External Scale / H. M. Hindam, W. W. Smeltzer // J. Electrochem. Soc. – 1980. – Vol. 127 – P. 1622–1630.
21. *Doychak, J.* Oxidation of High Temperature Intermetallics / J. Doychak, J. L. Smialek, C. A. Barrett // The Minerals, Metals and Materials Society. – Warrendale, PA, 1989.
22. *Smialek, J. L.* Oxidation Behavior of FeAl + Hf, Zr, B / J. L. Smialek, J. Doychak, D. J. Gaydosh // Oxidation of Metals – 1990. – Vol. 34. – P. 259–27.
23. *Zhenyu, Liu* Effects of Chromium on the Oxidation Performance of β-FeAlCr Coatings / Liu Zhenyu, Wei Gao // Oxidation of Metals. – 2000. – Vol. 54. – P. 189–209.
24. *Doychak, J.* Transient Oxidation of Single-Crystal NiAl / J. Doychak, J. L. Smialek, T. E. Mitchell // Metall. Trans. – 1989. – Vol. 20A.
25. *Doychak, J.* TEM Studies of Oxidized NiAl and Ni<sub>3</sub>Al Cross Sections / J. Doychak, M. Rühle // Oxid. Met. – 1989. – Vol. 31.

Поступила в редакцию 04.10.2015