

Л.Г.Ворошнин, Г.В.Борисенко, Ф.Г.Ловшенко  
Г.М.Левченко, Т.А.Проскураина

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ ДИФфуЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Поверхностное легирование металлов и сплавов рядом элементов позволяет значительно повысить их сопротивление высокотемпературному окислению.

Анализ данных /1-3 и др./ по механизмам высокотемпературного окисления показывает, что повышение жаростойкости может быть достигнуто введением в сплав элементов со следующими свойствами:

обладающих большей свободной энергией образования окислов, чем основной металл сплава, и обеспечивающих протекание процесса избирательного окисления;

образующих сложные окислы типа шпинели с минимальным параметром решетки;

уменьшающих дефектность решетки окисла;

способных к внутреннему окислению и созданию эффективных диффузионных барьеров;

увеличивающих пластичность окисной пленки и делающих ее способной к самозалечиванию.

Наиболее полно приведенным требованиям отвечает алюминий, хром и кремний.

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния параметров химико-термической обработки на жаростойкость алитированных, хромированных и хромосилицированных покрытий.

Исследование выполнено на образцах железа и сталей 08, 45 и У8 с применением методов математического планирования экспериментов.

Алитирование осуществлялось в смеси порошков ферроалюминия (70%  $Al$ ), окиси алюминия и хлористого аммония. В качестве независимых переменных выбраны: температура насыщения,  $^{\circ}C$  ( $X_1$ ), содержание в смеси  $FeAl$ , % ( $X_2$ ) и  $NH_4Cl$ , % ( $X_3$ ) и время обработки, час ( $X_4$ ). Окись алюминия вводилась в смесь до 100%.

После насыщения образцы испытывались на жаростойкость в ферфоровых, предварительно прокаленных до постоянного веса тиг-

дях в воздушной атмосфере муфельной печи при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 26 часов.

Параметром оптимизации ( $Y$ ) являлся привес, отнесенный к единице площади поверхности образца.

План экспериментов (дробная реплика  $2^{4-1}$ ), условия их проведения и полученные результаты приведены в таблице 1.

Результаты статистической обработки экспериментальных данных показаны в таблице 2. Рассчитанные для армо-железа и стали У8 линейные модели адекватно представляют локальный участок поверхности отклика (расчетные значения критерия Фишера при 1%-ном уровне значимости меньше табличных).

Величина и знак коэффициентов регрессии линейной модели позволяют оценить влияние исследованных факторов (в пределах их изменения) на скорость окисления.

Жаростойкость алитированных покрытий наиболее сильно зависит от продолжительности насыщения, несколько меньше от содержания в смеси  $\text{FeAl}$  и практически не зависит от температуры обработки.

Оптимальные условия насыщения определены в результате крутого восхождения по градиентам построенных линейных моделей. Условия проведения экспериментов и полученные результаты приведены в таблице 3.

Лучшие результаты для армо-железа и стали У8 получены в 9-ом опыте крутого восхождения при следующих условиях:

армо-железо	-	$t = 1100^{\circ}\text{C}$ ;	$\tau = 3$ час;	$\text{FeAl} = 23\%$ ;
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 77\%$ ;	$\text{NH}_4\text{Cl} = 0,5\%$ ;			
сталь У8	-	$t = 1100^{\circ}\text{C}$ ;	$\tau = 3$ час;	$\text{FeAl} = 23\%$ ;
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 77\%$ ;	$\text{NH}_4\text{Cl} = 1,1\%$ .			

Необходимо отметить, что при алитировании в смеси, содержащей более 30%  $\text{FeAl}$  (температура насыщения  $1010-1070^{\circ}\text{C}$ ), не удалось получить диффузионные покрытия с хорошим качеством поверхности, в связи с чем испытания на жаростойкость образцов, обработанных по режимам I-7 крутого восхождения, не проходились.

Жаростойкость алитированных сталей исследовалась при температурах 800, 900 и  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 100 часов. Кинетика окисления приведена на рис. I и удовлетворительно подчиняется параболическому временному закону.

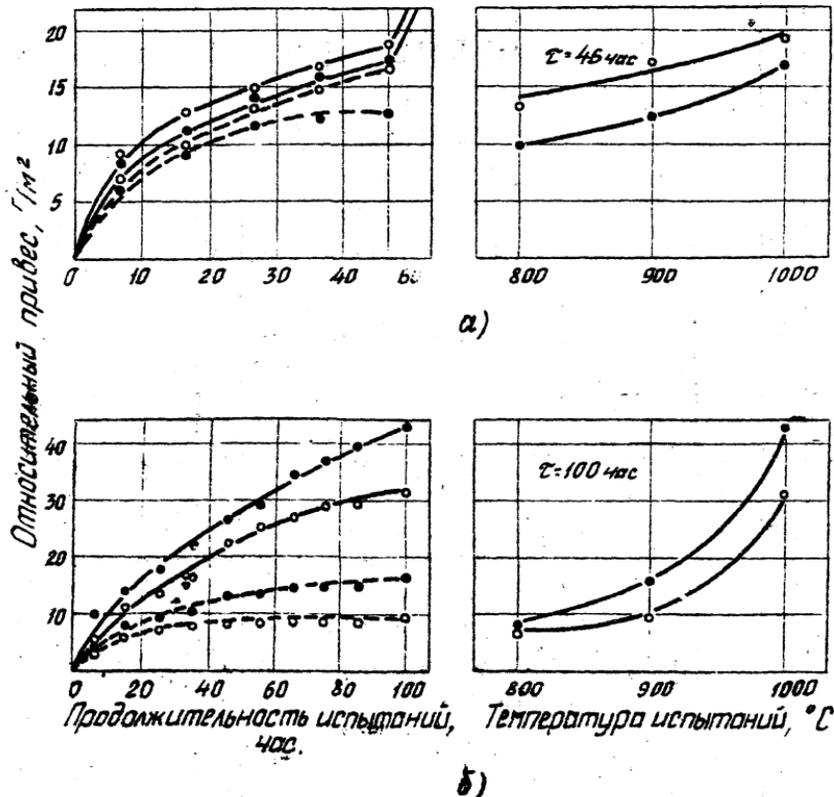


Рис.1. Жаростойкость диффузионных покрытий: а) хромирование; б) алитирование; - ○ - армко-железо; - ● - сталь У8; —  $t = 1000^\circ\text{C}$ ; - - -  $t = 900^\circ\text{C}$

Т а б л и ц а I

Алтитрование. Матрица планирования и  
результаты экспериментов

Факторы		$t, ^\circ\text{C}$	$\text{FeAl},$ %	$\text{NH}_4\text{Cl},$ %	$\tau,$ ч.	Привес, $\text{г/м}^2$ ; $t = 1000^\circ\text{C},$ $\tau = 26 \text{ ч.}$	
К о д	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	У	
Основной уровень (0)		1000	50	2	5		
Интервал варьиро- вания (J)		50	10	1	1		
Верхний уровень (+)		1050	60	3	6		
Нижний уровень (-)		950	40	1	4		
Опыты	I + -	-	-	-	-	4	10
	2 + +	+	+	-	-	13	18
	3 + +	-	-	+	-	19	22
	4 + +	-	-	-	+	12	13
	5 + -	+	+	+	-	14	18
	6 + -	+	+	-	+	32	40
	7 + -	-	-	+	+	26	25
	8 + +	+	+	+	+	19	25
Основной уровень9		0	0	0	0	19	20
	10(I)+	-	-	-	-	5	-
	11(4)+	+	-	-	+	-	11
	12(5)+	-	+	+	-	-	11
	13(6)+	-	+	-	+	-	38
	14(6)+	+	+	+	+	15	-
Основной уро- вень	15(9)	0	0	0	0	17	18

Т а б л и ц а 2

Алтирование. Результаты статистической обработки экспериментальных данных

Материал	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$\Delta b_i$	$S_{y_i}$	Линейная модуль	$F_{расч.}$	$F_{табл.}$ $F_{0,01}$
Армко-железо	17,4	-1,6	2,1	2,1	4,9	$\pm 2,2$	1,87	$Y=17,4+2,1X_2+2,1X_3+4,9X_4$	20,5	28,71
Сталь У8	21,4	-1,9	3,9	1,1	4,4	$\pm 3,28$	2,76	$Y=21,4+3,9X_2+4,4X_4$	8,8	15,52

Т а б л и ц а 3

Алитирование. Крутое восхождение по градиенту  
линейных моделей

Факторы	$t, ^\circ\text{C}$	FeAl, %	NH <sub>4</sub> Cl, %	$\tau$ час, мин	Привес, г/м <sup>2</sup> $t=1000^\circ\text{C}; \tau=26\text{ч.}$
К о д	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	У
Армко-железо					
$b_i$	-1,6	2,1	2,1	4,9	
$b_i \times J$	-80	2,1	2,1	4,9	
Ша г	10	3,0	0,3	40 мин	
I-7 Мысленные опыты	1010-1070	47-29	1,7-0,5	4 час. 20 мин 3 час.	
8 Реализованный опыт	1080	26	0,5	3 час.	15
9 - " -	1090	23	0,5	3 час.	13
10 - " -	1100	20	0,5	3 час.	19
11 - " -	1100	17	0,5	3 час.	16
12 - " -	1100	14	0,5	3 час.	19
Сталь У8					
$b_i$	-1,9	3,9	1,1	4,4	
$b_i \times J$	-95	39	1,1	4,4	
Ша г	10	3,0	0,1	20 мин	
I-7 Мысленные опыты	1010-1070	47-29	1,9-1,3	4 час. 40 мин 3 час.	
8 Реализованный опыт	1080	26	1,2	3 час.	20
9 - " -	1090	23	1,1	3 час.	18
10 - " -	1100	20	1,0	3 час.	19
11 - " -	1100	17	0,9	3 час.	48
12 - " -	1100	14	0,8	3 час.	53

Т а б л и ц а 4

Хромирование. Результаты статистической обработки экспериментальных данных

Марка стали	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$\Delta b_i$	Линейная модель	$F_{\text{расч.}}$	$F_{0,05}^{\text{табл.}}$
0,8	643,5	-447,4	-85,5	-148,8	33,3	$\pm 56,5$	$y = 643,5 - 447,4x_1 - 85,5x_2 - 148,8x_3$	5,7	6,6
45	591,6	-208,3	-170,1	-291,1	-68,4	$\pm 80,4$	$y = 591,6 - 208,3x_1 - 170,1x_2 - 291,1x_3$	2,2	6,7

Т а б л и ц а 5

Хромирование. Крутое восхождение по градиенту  
линейных моделей

Факторы	$t, ^\circ\text{C}$	X75, %	NH <sub>4</sub> Cl, %	$\tau$ , час.	Привес, г/м <sup>2</sup> ; $t = 1000^\circ\text{C}$ ; $\tau = 26$ час.
К о д	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	У
Сталь 08					
$b_i$	-447,4	-85,5	-148,8	33,3	
$b_i \times J$	-44740	-1281	-297,6	66,3	
Ша г	50	1,5	0,3	0	
Мысленный опыт	II00	71,5	2,3	6	-
Реализованный опыт	II50	73,0	2,6	6	41
- " -	I200	74,5	2,9	6	36
Мысленный опыт	I200	76,0	3,2	6	-
Реализованный опыт	I200	77,5	3,5	6	22
- " -	I200	79,0	3,8	6	19
- " -	I200	80,5	4,1	6	44
- " -	I200	82,0	4,4	6	266
Сталь 45					
$b_i$	-208,3	-170,1	-291,1	-68,4	
$b_i \times J$	-20830	-2548	-582,2	-136,8	
Ша г	25	3	0,7	0,17	
Реализованный опыт	I075	73	2,7	6,17	20
- " -	II00	76	3,4	6,34	34
- " -	II25	79	4,1	6,51	47
- " -	II50	82	4,8	6,68	75
Мысленный опыт	II75	85	4,8	6,85	-
Реализованный опыт	I200	88	4,8	7,02	90

Жаростойкость аэтированных по оптимальным режимам углеродистых сталей не уступает жаростойкости специальных нержавеющей сталей X18H9T и X25T, привес которых за 26 часов при 1000°C равен соответственно 13,8 и 17,9 г/м<sup>2</sup>.

Хромирование сталей 08 и 45 осуществлялось в порошке феррохрома марки X75 с добавкой  $Al_2O_3$  и  $NH_4Cl$ .

Для построения математических моделей поверхности отклика была реализована дробная реплика типа 2<sup>4-1</sup>. Результаты статистической обработки полученных данных приведены в таблице 4.

Для стали 45 линейная модель адекватно представляет результаты опытов при 5%-ном уровне значимости. Линейная модель стали 08 оказалась неадекватной (значимы коэффициенты при эффектах парных взаимодействий  $X_{13}$  и  $X_{23}$ ), однако было принято решение осуществить крутое восхождение по градиенту неадекватной модели.

Режимы насыщения и результаты крутого восхождения приведены в таблице 5. Лучший результат для стали 08 получен в 6-ом, а для стали 45 в 1-ом опыте крутого восхождения.

Оптимальные режимы хромирования следующие:

сталь 08-	$t = 1200^\circ C$ ;	$\tau = 6$ час.;	X75 = 79%;	$Al_2O_3 = 17,2\%$ ;
$NH_4Cl = 3,8\%$ ;				
сталь 45-	$t = 1075^\circ C$ ;	$\tau = 6$ час.;	X75 = 73%;	$Al_2O_3 = 24,3\%$ ;
$NH_4Cl = 2,7\%$ .				

Кинетика окисленных хромированных сталей удовлетворительно подчиняется параболическому закону (рис. I, а). Большой жаростойкостью обладают карбидные диффузионные покрытия. Покрытия из  $\alpha$  - твердого раствора по жаростойкости уступают карбидным.

По аналогичной методике проведено исследование жаростойкости хромосилицированных сталей 08 и 45 (реализована 1/4 реплика типа 2<sup>5-2</sup>).

Результаты статистической обработки данных матрицы планирования приведены в таблице 6. Построенные математические модели адекватно описывают участок поверхности отклика (табличные значения F - критерия больше экспериментальных).

Крутое восхождение позволило отыскать следующие оптимальные режимы процесса хромосилицирования (таблица 7):

Т а б л и ц а 6

Хромосилицирование. Результаты статистической обработки экспериментальных данных

Марка стали	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$	$\Delta b_i$	Линейная модель	$F_{\text{расч.}}$	$F_{0,05}^{\text{табл.}}$
08	252	-83	-94	-43	-94	-159	$\pm 29,5$	$Y = 252 - 83X_1 - 94X_2 - 43X_3 - 94X_4 - 159X_5$	3,9	19,2
45	116	-66	-50	-36	-50	-76	$\pm 27,0$	$Y = 116 - 66X_1 - 50X_2 - 36X_3 - 50X_4 - 76X_5$	4,8	19,2

Т а б л и ц а 7

Хромосилицирование. Крутое восхождение по градиенту  
линейных моделей

Факторы	t, °C	Si, %	X75, %	NH <sub>4</sub> Cl, %	τ, час	Привес, г/м <sup>2</sup> t=1000°C, τ=26час
К о д	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	У
Сталь 08						
$b_i$	-83	-94	-43	-94	-159	
$b_i \times J$	-4150	-188	-645	-188	-318	
Ша г	20	0,85	3,0	0,9	1,5	
Реализованный опыт	I020	5,85	58	3,9	7,5	34
- " -	I040	6,70	61	4,8	9,0	22
- " -	I060	7,55	64	5,4	9,0	110
Мысленный опыт	I080	8,40	67	5,4	9,0	-
Реализованный опыт	II00	9,25	70	5,4	9,0	164
Сталь 45						
$b_i$	-66	-50	-36	-50	-76	
$b_i \times J$	-3300	-100	-540	-100	-152	
Ша г	20	0,5	3,0	0,6	0,9	
Реализованный опыт	I020	5,5	58	3,6	6,9	20
- " -	I040	6,0	61	4,2	7,8	21
- " -	I060	6,5	64	4,8	8,7	60
Мысленный опыт	I080	7,0	67	5,4	9,6	-
Реализованный опыт	II00	7,5	70	5,4	9,6	54
Мысленный опыт	II20	8,0	73	5,4	9,6	-
Реализованный опыт	II40	8,5	76	5,4	9,6	75

сталь 08 -  $t = 1040^{\circ}\text{C}$ ;  $\tau = 9$  час.;  $\text{Si} = 6,7\%$ ;  
X75 = 61%;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 27,5\%$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl} = 4,8\%$ ;  
сталь 45 -  $t = 1020^{\circ}\text{C}$ ;  $\tau = 6,9$  час.;  $\text{Si} = 5,5\%$ ;  
X75 = 58%;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 32,9\%$ ;  $\text{NH}_4\text{Cl} = 3,6\%$ .

Таким образом, планирование экспериментов позволило при минимальном количестве опытов проанализировать влияние условий обработки на жаростойкость алитированных, хромированных и хромосилицированных сталей и найти оптимальные режимы насыщения.

Жаростойкость углеродистых сталей, обработанных по приведенным выше оптимальным режимам, не уступает жаростойкости специальных сталей X18H9T и X25T.

### Л и т е р а т у р а

1. Архаров В. И. Окисление металлов. Металлургиздат, М., 1945.

2. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. Изд-во иностранной литературы, М., 1955.

3. Окисление металлов. Под ред. Ж.Бенара. Металлургия, М., 1968.