

ЖАРОСТОЙКОСТЬ СТАЛЕЙ С ХРОМОВЫМИ И ХРОМКРЕМНИЕВЫМИ ДИФфуЗИОННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Л.Г.Ворошнин, Г.В.Борисенко, Ф.С.Новик, Ф.Г.Ловшенко

Роль высоких температур в современной технике непрерывно возрастает. Это в свою очередь требует непрерывного увеличения объема производства дорогостоящих жаропрочных сталей и сплавов. Если надежные, работающие при высоких температурах не несут значительных нагрузок, представляется возможным, в ряде случаев, заменить дорогостоящие жаропрочные стали обычными конструкционными, приняв предварительно соответствующие меры защиты их от окисления. Указанными причинами и объясняется тот повышенный интерес, который появляется в настоящее время к разработке и исследованию различного рода жаростойких покрытий, в том числе и диффузионных.

Ниже приводятся результаты исследования влияния диффузионного хромирования и хромосилицирования на жаростойкость углеродистых сталей (ОВКП, сталь 45). Исследования выполнены с использованием математических методов планирования экспериментов.

Хромирование осуществлялось из смеси порошков феррохрома (марки Х75), окиси алюминия и хлористого аммония. В качестве независимых переменных выбраны: температура хромирования, $^{\circ}\text{C}$ (X_1), количество феррохрома в насыщающей смеси, % (X_2), количество хлористого аммония, % (X_3) и время насыщения, часы (X_4). Окись алюминия добавлялась в насыщающую смесь до 100%.

Параметром оптимизации являлся весовой показатель скорости газовой коррозии, который рассчитывался по формуле

$$K_{\text{вес}}^+ = \frac{g - g_0}{S_0 t},$$

где $K_{\text{вес}}^+$ - весовой показатель газовой коррозии, $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$;
 g_0 - начальный вес образца, г ;
 g - вес образца с продуктами коррозии после испытаний, г ;
 S_0 - поверхность образца, м^2 ;
 t - время испытания, ч.

Образцы испытывались на жаростойкость в муфельных печах при температуре 1000°C в течение 16 часов. Каждый образец помещался в индивидуальный, прокаленный до постоянного веса фарфоровый тигель. Везеки с образцами производилось вместе с тиглем.

План экспериментов (дробная реплика 2^{4-1} с определяющим фактором I = -X₁X₂X₄), условия их проведения и полученные результаты приведены в табл. I. Каждый из факторов варьировался на 2-х уровнях +I и -I, закодированных в табл. I знаками "+" и "-".

Т а б л и ц а I

Хромирование на порошков.
Матрица планирования и результаты опытов

Факторы		t, °C	X ₇₅ , %	NH ₄ Cl, %	τ, ч.	Весовой показатель скорости газовой коррозии, г/м ² .ч.	
К с д	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y	
I	2	3	4	5	6	7	
Основной уровень (0)		1050	70	2	6	Среднее	Среднее
Интервал варьирования (J)		100	15	2	2		
Верхний уровень (+I)		1150	85	4	8		
Нижний уровень (-I)		950	55	0	4		
Опыты	I	+	-	-	-	85,0	71,2
	2	+	+	-	+	14,4	57,5
	3	+	-	+	+	92,5	58,8
	4	+	+	+	-	6,1	33,2
	5	+	-	-	+	58,0	58,5

I	2	3	4	5	6	7	
	6 +	+	-	+	+	25,0	3,1
	7 +	-	+	+	+	37,3	11,4
	8 +	+	+	+	-	3,5	2,0
Общ. уровень	9	0	0	0	0	1,5	1,3
	10(I) +	-	-	-	-	94,4	55,6
	11(4) +	+	+	-	-	7,9	40,8
	12(7) +	-	+	+	+	29,6	10,8
Общ. уровень 13(9)		0	0	0	0	1,1	0,8

Полученные результаты позволили рассчитать линейные модели

$y = \theta_0 + \sum_{i=1}^n \theta_i X_i$, их коэффициенты ($\theta_i = \frac{\sum_{i=1}^n X_i Y_i}{N}$) и доверительные интервалы коэффициентов регрессии (табл.2).

Для стали 45 линейная модель адекватно представляет результаты опытов при 5%-ном уровне значимости ($F_{4;4;0,05} = 6,39$; $F_{4;4}^{\text{эксп}} = 4,11$).

Величина и знак коэффициентов регрессии линейной модели позволяют оценить влияние исследованных факторов (в пределах их изменения) на скорость окисления: жаростойкость хромированной стали 45 наиболее сильно зависит от количества вводимого в смесь хлористого аммония и температуры процесса, несколько в меньшей мере от количества в смеси феррохрома и практически не зависит от времени насыщения. Причем для уменьшения скорости окисления необходимо повышать от основного уровня температуру процесса и увеличивать содержание в насыщающей смеси феррохрома и хлористого аммония.

Для стали 08K10 линейная модель:

$$Y = 40,2 - 28,0X_1 - 5,4X_2 - 9,3X_3$$

хорошо описывает локальный участок поверхности отклика (модель неадекватна). Неожиданно сильным оказался эффект взаимодействия

Т а б л и ц а 2

Результаты статистической обработки экспериментальных данных

Марка стали	v_0	v_1	v_2	v_3	v_4	Δv_i	Линейная модель	$S^2(y)$	$S^2_{\text{ост}}$	г.э.п.
08КП	40,2	-28,0	-5,4	-9,3	2,1	$\pm 3,53$	$y=40,2-28,0x_1-5,4x_2-9,3x_3$	18,88	453,7	24,0
45	37,0	-13,0	-10,6	-18,2	-4,26	$\pm 5,22$	$y=37,0-13,0x_1-10,6x_2-18,2x_3$	40,95	168,4	4,II

$X_1 X_3$ ($B_{23} = -11,7$). Значимым оказался и эффект взаимодействия $X_1 X_3$ ($B_{13} = 4,5$). Несколько лучше поверхность отклике описывается неполной квадратичной моделью:

$$y = 40,2 - 28,0X_1 - 5,4X_2 - 9,3X_3 - 11,9X_2X_3 + 4,5X_1X_3$$

$$(F_{\text{экср.}} = 14,3 ; F_{\text{табл.}} = 18,0).$$

Следующим этапом планирования являлось крутое восхождение к максимуму по градиенту линейной модели. Несмотря на то, что линейная модель для стали 08КП неадекватна, было решено все же реализовать крутое восхождение по градиенту линейной модели, так как движение по градиенту нелинейной модели практически трудно осуществимо. Условия проведения экспериментов и полученные результаты приведены в табл.3.

Т а б л и ц а 3

Хромирование. Крутое восхождение по градиенту
линейных моделей

Факторы	t , °C	X75, %	NH ₄ Cl, %	τ , ч.	Весовой показатель скорости коррозии, г/м ² .ч.
К о д	X_1	X_2	X_3	X_4	Y_1
I	2	3	4	5	6

Сталь 08КП

θ_i	-28,0	-5,4	-9,3	+2,1
$\theta_i \times J$	-2800	-81,0	-18,6	4,2
Шаг	50	1,5	0,3	0

I	2	3	4	5	6
Исследовательский опыт I	II00	71,5	2,3	6	-
Реализован. -" 2	II50	73,0	2,6	6	2,56
"- " 3	I200	74,5	2,9	6	2,25
Исследовательский -" 4	I200	76,0	3,2	6	-
Реализован. -" 5	I200	77,5	3,5	6	1,37
"- " 6	I200	79,0	3,8	6	1,19
"- " 7	I200	80,5	4,1	6	2,75
"- " 8	I200	82,0	4,4	6	16,3

Сталь 45

θ_i	-13,0	-10,6	-18,2	-4,26
$\theta_i \times J$	-1300	-159	-36,4	-8,52
ш а г	25	3,0	0,7	-0,167

Реализован. опыт I	I075	73	2,7	6,167	1,25
"- " 2	II00	76	3,4	6,334	2,12
"- " 3	II25	79	4,1	6,501	3,0
"- " 4	II50	81	4,8	6,668	4,70
Исследовательский -" 5	II75	84	4,8	6,834	-
Реализован. -" 6	I200	87	4,8	7,0	5,63

Лучший результат для стали 08КП ($K_{\text{вес}}^+ = 1,19$) был достигнут в 6 опыте, а для стали 45 ($K_{\text{вес}}^+ = 1,25$) - в 5 опыте крутого восхождения. Так как жаростойкость сталей 08КП и 45, хромированных по лучшим из исследованных режимам, близка к жаростойкости специальных сталей 16ХНТ ($K_{\text{вес}}^{16} = 0,95$), Х25Т ($K_{\text{вес}}^{16} = 1,12$) и в 60 раз превосходит жаростойкость незащищенных сталей, на первом этапе исследований наиболее значимые эксперименты по отысканию оптимальных режимов хромирования решено было не проводить.

Исследование кинетики окисления и термостойкости диффузионных

Коррозия выполнена на сталях, хромированных по оптимальным режимам:
 ОКВК - $t = 1200^{\circ}\text{C}$; $X_{\text{Cr}} = 79\%$; $\text{NH}_4\text{Cl} = 3,8\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 17,2\%$;
 $t = 6 \text{ ч.}$

45 - $t = 1075^{\circ}\text{C}$; $X_{\text{Cr}} = 73\%$; $\text{NH}_4\text{Cl} = 2,7\%$.

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ХРОМИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

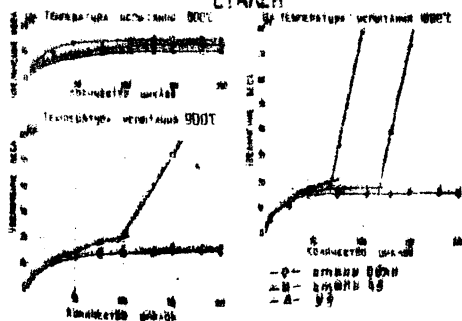


Рис. 1

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ХРОМИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

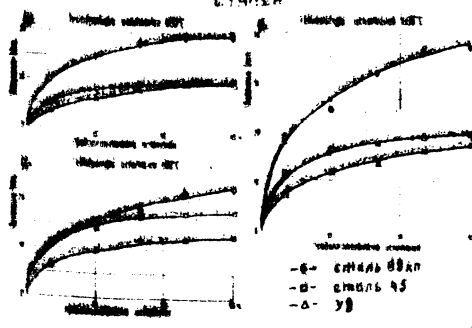


Рис. 2

Жаростойкость исследовалась при температурах 800, 900 и 1000°C в течение 45 часов. Вывозивание проводилось через каждые 15 часов. Термостойкость исследовалась при нагреве до тех же температур. Продолжительность одного цикла испытаний составляла 10 мин. (5 мин. нагрева - 5 мин. охлаждения). Полученные результаты приведены на рис. 1 и 2.

Кинетика окисления хромированных сталей удовлетворительно подчиняется параболическому временному закону. Большой жаростойкостью обладают карбидные диффузионные покрытия (стали 45 и У8). Покрытия из α -твердого раствора по жаростойкости уступают карбидным, особенно при высоких температурах окисления (1000°C и выше).

Хромовые покрытия на всех исследованных сталях обладают одинаково высокой термостой-

кооть: на стали 08КЦ при всех исследованных режимах термоциклирования они выдерживают без разрушения более 200 тепломен. На стали 45 - при 800°C более 200 тепломен, а при 900 и 1000°C - 100 и 65 тепломен соответственно. С повышением содержания углерода в стали термостойкость карбидных покрытий увеличивается. Так, на стали У8 катастрофическое окисление при температуре 1000°C начинается лишь после 115 циклов нагрева и охлаждения. При более низких температурах термоциклирования диффузионное хромовое покрытие на этой стали после 200 тепломен не разрушалось.

По аналогичной методике проводилось исследование жаростойкости хромосилицированных сталей 08КЦ и 45. С этой целью была выбрана и реализована 1/4 реплика типа 2^{5-2} с определяющим контрастом $I = X_1 X_2 X_3 = X_3 X_4 X_5 = X_1 X_2 X_3 X_4$ (табл.4).

Т а б л и ц а 4

Хромосилицирование. Матрица планирования и результаты экспериментов

Факторы	$t, \text{ } ^\circ\text{C}$		$g_i, \%$	X75, %	$\text{NH}_4\text{Cl}, \%$	$\tau, \text{ ч.}$	Весовой показатель скорости газовой коррозии, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч.}$	
К о д	X_0	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5		
I	2	3	4	5	6	7	8	
Основной уровень (0)		1000	5	55	3	6	Сталь 08КЦ	Сталь 45
Интервал варьирования (J)		50	2	15	2	2		
Верхний уровень (+I)		1050	7	70	5	8		
Нижний уровень (-I)		950	3	40	1	4		

	1	2	3	4	5	6	7	8	
Опыты	1	+	-	-	-	-	-	26,15	17,1
	2	+	+	+	-	-	-	16,15	4,3
	3	+	-	-	+	+	-	19,23	6,5
	4	+	+	-	+	-	+	6,54	1,0
	5	+	-	+	+	-	+	4,73	3,2
	6	+	+	-	-	+	+	1,77	0,9
	7	+	-	+	-	+	+	1,73	1,1
	8	+	+	+	+	+	-	1,92	1,5
Осн. уровень	9		0	0	0	0	0	1,81	1,5
	10(1)	+	-	-	-	-	-	-	20,0
	11(7)	+	-	+	-	+	+	1,15	0,7
	12(4)	+	+	-	+	-	+	9,88	0,7
Осн. уровень	13(9)		0	0	0	0	0	1,62	1,0

Результаты статистической обработки полученных данных приведены в табл.5. Испытания на жаростойкость проводились при 1000⁰С в течение 26 часов.

Табличные значения F - критерия (45 - F_{3,4;0,05} = 6,59; ОКП - F_{2,3;0,05} = 9,55) при 5%-ном уровне значимости меньше экспериментальных, поэтому гипотеза об адекватности линейных моделей не отвергается.

Было принято решение редуцировать крутое восхождение по градиенту линейных моделей (табл.6).

Полученные результаты позволяют утверждать, что оптимальными режимами хромоосицирования являются следующие:

ОМКП - t = 1040⁰С, Si = 6,7%; X75 = 61%, NH₄Cl = 4,8%;

Al₂O₃ = 27,5%; T = 9 ч.

45 - t = 1020⁰С; Si = 5,5%; X75 = 58%, NH₄Cl = 3,6%;

Al₂O₃ = 32,9%; T = 6,9 ч.

Таблица 5

Результаты статистической обработки экспериментальных
данных

Марка стали	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	$\Delta \theta_1$	Линейная модель	$S^2\{y\}$	S_{adj}^2	р.эксп.
08Мп	9,78	-3,18	-3,64	-1,67	-3,61	-6,09	+1,13	$y = 9,78 - 3,18x_1 -$ $-3,64x_2 - 1,67x_3 -$ $-3,61x_4 - 6,09x_5$	1,92	7,02	3,65
45	4,45	-2,53	-1,93	-1,40	-1,95	-2,53	+1,69	$y = 4,45 - 2,53x_1 -$ $-1,93x_2 - 1,95x_4 -$ $-2,53x_5$	4,28	11,85	2,77

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ХРОМОСИЛЦИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

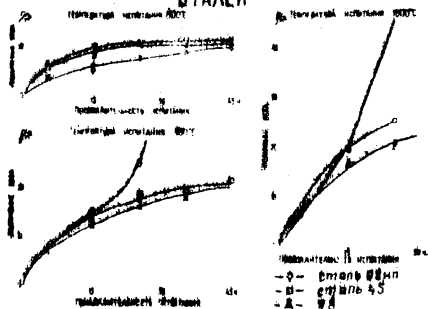


Рис.3

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ХРОМОСИЛЦИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

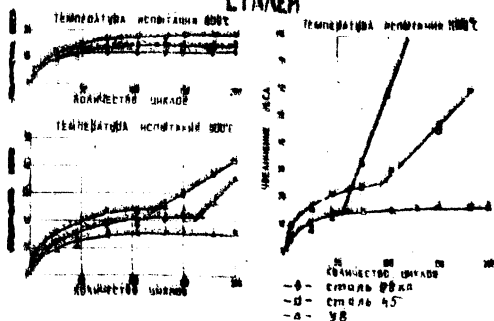


Рис.4

Исследование кинетики окисления хромо-силицированных сталей и термостойкости диффузионных покрытий проводилось по методике, основной для хромированных сталей. Результаты экспериментов приведены на рис.3 и 4.

Как и в случае хромирования кинетика окисления хромкремниевых карбидных покрытий удовлетворительно описывается параболическим законом. Параболический закон окисления хромо-силицированной стали ОВКП соблюдается лишь при сравнительно низких температурах окисления (800°C).

Термостойкость хромкремниевых диффузионных покрытий на сталях 45 и У8 несколько выше, чем хромовых, а на стали ОВКП - ниже.

Т а б л и ц а 6

Хромосилицирование, крутое вохождение
по градиенту линейных моделей

Ф а к т о р ы	t , °C	S_i , %	X75, %	NH_4Cl , %	T , ч.	K^+ вес., г/м ² .ч.
К о д	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	y

Сталь 08КП

θ_i	-3,18	-3,64	-1,67	-3,61	-6,09
$\theta_i \times J$	-159,0	-7,28	-25,05	-7,22	-12,18
Шаг	20	0,85	3,0	0,9	1,5

Реализован. опыт I	I020	5,85	58	3,9	7,5	1,3
"-" " 2	I040	6,7	61	4,8	9,0	0,85
"-" " 3	I060	7,55	64	5,4	9,0	4,2
Мысленный " 4	I080	8,4	67	5,4	9,0	-
Реализован. " 5	II00	9,25	70	5,4	9,0	6,3
Мысленный " 6	II20	10,1	73	5,4	9,0	-

Сталь 45

θ_i	-2,53	-1,93	-1,4	-1,95	-2,53
$\theta_i \times J$	-126,5	-3,86	-21,0	-3,90	-5,06
Шаг	20	0,5	3,0	0,6	0,9

Реализован. опыт I	I020	5,5	58	3,6	6,9	0,77
"-" " 2	I040	6,0	61	4,2	7,8	0,81
"-" " 3	I060	6,5	64	4,8	8,7	2,3
Мысленный " 4	I080	7,0	67	5,4	9,6	-
Реализован. " 5	II00	7,5	70	5,4	9,6	2,1
Мысленный " 6	II20	8,0	73	5,4	9,6	-
Реализован. " 7	II40	8,5	76	5,4	9,6	2,9

В ы в о д ы

1. Как хромирование, так и хромосилицирование являются надежной защитой углеродистых сталей от окисления до температур порядка 900°С.

2. По окислительности в исследованном интервале температур хромированные и хромосилицированные углеродистые стали практически не уступают специальным нержавеющим сталям типа X18H9T и X25T.

3. Хромирование и хромосилицирование следует рассматривать как два равноценных процесса повышения жаростойкости углеродистых сталей. Какими-либо специфическими преимуществами хромосилицирование перед хромовыми не обладает.