

УДК 621.785;621.793(047.1)(476)

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ, УСТОЙЧИВЫХ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ

Басалай И.А. (Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь), Павловская Л.Ф. (Ecole Supérieure Polytechnique (E.SP), Université Cheikh Anta Diop, Dakar), Урбанович Н.И. (Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь)

В работе представлены результаты оптимизации технологических параметров получения защитных покрытий методом термодиффузионного насыщения из порошковых насыщающих сред с использованием математического планирования эксперимента. Проведен анализ математических моделей, выявлены оптимальные составы сред, позволяющие получить покрытия с максимальной коррозионной стойкостью при высоких температурах, изучена кинетика высокотемпературного окисления стали с разработанными покрытиями.

Введение

Как известно, защита металла от окисления, в том числе от высокотемпературного, возможна путем объемного либо поверхностного легирования [1, 2]. И в том и в другом случаях задача сводится к образованию или нанесению на поверхность металла слоя, который разделяет реагирующий газ и лежащий под слоем металл и предотвращает взаимодействие между ними, но наиболее перспективным методом защиты от окисления представляется создание покрытий методом поверхностного легирования.

Чтобы обеспечить стойкость металла при повышенных температурах недостаточно создания покрытием барьера на пути диффузии кислорода и защищаемого металла. Необходимо также чтобы покрытие удовлетворяло определенным требованиям. Покрытие должно быть однородным по своему фазовому составу, равномерным по толщине, термостабильным и термостойким и обладать прочной связью с подложкой [2, 3].

Всем этим требованиям наиболее полно удовлетворяют термодиффузионные покрытия на основе алюминия, кремния и хрома. Вследствие комплексного диффузионного насыщения в поверхностном слое металла образуются фазы сложного состава и строения, благодаря чему можно повысить многие эксплуатационные свойства.

Коррозионная стойкость при высоких температурах сталей с диффузионными покрытиями существенным образом зависит от качества и толщины слоя, от концентрации и соотношения в нем насыщающих элементов и фаз, определяемых условиями насыщения и составом насыщающих сред [3]. Наилучший показатель может быть достигнут при определенных параметрах насыщения (составе смеси, температуре и времени насыщения).

В связи с многокомпонентностью смесей при комплексном насыщении поверхности сталей количество варьируемых параметров значительно увеличивается. Метод однофакторного последовательного варьирования требует большого числа опытов и не гарантирует получения наилучших результатов, поэтому задачу получения максимальной коррозионной стойкости при высоких температурах сталей с комплексными покрытиями и определения оптимальных условий насыщения целесообразно решать с помощью методов математического планирования эксперимента [4, 5], которые позво-

ляют построить математическую модель, достоверно описывающую взаимодействие варьируемых факторов с параметрами оптимизации.

Цель работы – построение и анализ математической модели, связывающей состав насыщающей среды на основе Cr, Al и Si с коррозионной стойкостью получаемых покрытий на стали 12X18H10T; выявление оптимальных составов сред, позволяющих получить на стали покрытия с максимальными показателями; изучение кинетики окисления исследуемой стали с оптимизированными диффузионными покрытиями.

Результаты исследований

В работе рассматривается коррозия при повышенных температурах в газовой среде нержавеющей стали 12X18H10T с защитными покрытиями на основе алюминия, кремния и хрома, полученными из порошковых насыщающих сред. Хромирующая составляющая в указанной системе представляет собой металлотермитную смесь при соотношении $Cr_2O_3:Al - 3:1$, алитирующая – порошок алюминия, силицирующая – кремнийсодержащая лигатура, находящиеся в пределах соотношений от 1:4 до 4:1 при постоянном их суммарном содержании в насыщающей среде равном 30 % и постоянном количестве кислорода алюминия – 70 %. Диффузионное насыщение проводили в предварительно восстановленной при температуре 1200-1400 °C смеси, что обеспечило ее гомогенизацию и, как следствие, хорошую воспроизводимость результатов при 7-10-кратном использовании.

Для изучения влияния состава насыщающей среды на стойкость против высокотемпературной коррозии стали 12X18H10T процесс насыщения поверхности проводили при 950 °C в течение 6 ч в контейнере с плавким затвором. Испытания на коррозионную стойкость осуществляли в окислительной атмосфере при 900 °C. Показателем стойкости служило удельное изменение массы образца $\Delta(m/S)$ г/м².

Планирование эксперимента осуществляли в два этапа. Сначала определяли оптимальный состав насыщающей среды (метод симплексных решеток), а затем уточняли технологические факторы химико-технической обработки (ХТО) и изучали высокотемпературную коррозию при различных температурах испытания (метод Бокса-Уилсона) [4, 5].

Результаты предварительно проведенных экспериментов и планирования эксперимента методом симплексных решеток [6, 7] позволили выявить область составов насыщающих сред, обеспечивающих получение комплексных покрытий с приемлемым качеством поверхности и показателем коррозионной стойкости, поэтому исследования проводили в ограниченной области составов.

Для уточнения технологических параметров ХТО и состава насыщающих сред, обеспечивающих получение максимальных значений жаростойкости, а также изучения окисления сталей при различных температурах испытания использовали метод Бокса-Уилсона. В качестве варьируемых факторов выбраны температура насыщения $T_{нс}$ и содержание хромирующей, силицирующей составляющих и алюминия в смеси, в качестве параметра оптимизации – коррозионная стойкость стали при температурах 900, 950 и 1000 °C.

План эксперимента и матрицу планирования составили с учетом результатов симплекс-планирования. На этом этапе планирования использовали полуреплику 2^{4-1} .

В таблицах 1-3 приведены матрицы планирования с результатами испытаний на коррозионную стойкость при $T_{исп} = 900, 950$ и 1000 °C соответственно.

Таблица 1 – Матрица планирования эксперимента для стали 12X18H10T, $T_{исп} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

№ п/п	Факторы	(75Cr ₂ O ₃ +25Al), %	Кремнийсодержащая лигатура, %	Al, %	$T_{нас}$, °C	y
1	Основной уровень x_{i0}	37,7	18,2	9,1	950	
2	Интервал варьирования Δx_i	5,0	2,0	3,0	50	
3	Верхний уровень (+1)	42,7	20,2	12,2	1000	
4	Нижний уровень (-1)	32,7	16,2	6,1	900	
5	Код	x_1	x_2	x_3	x_4	
6	Опыты: 1	-	-	+	-	2,97
7	2	+	+	+	+	3,82
8	3	+	-	+	-	5,40
9	4	-	+	+	+	6,66
10	5	-	-	-	+	6,0
11	6	+	+	-	-	3,36
12	7	+	-	-	+	3,27
13	8	-	+	-	-	6,52
14	b_i	0,79	-0,34	0,04	-0,19	
15	$b_i\Delta x_i$	3,95	-0,68	0,12	-9,5	
16	Шаг	3,95	-0,68	0,12	-9,5	
17	Округленный шаг	4,0	-0,7	0,1	-10,0	
18	Опыты: 9	41,7	17,5	9,2	940	2,0
19	10	45,7	16,8	9,3	930	1,57
20	11	49,7	16,1	9,4	920	2,80
21	12	53,7	15,4	9,5	910	1,55
22	13	57,7	14,7	9,6	900	2,0
23	14	54,7	14,0	9,7	890	1,50
24	15	65,7	13,0	9,8	880	3,50
25	16	69,7	12,6	9,9	870	4,0

Для определения ошибки эксперимента опыт на основном уровне проводили трижды. Затем определяли дисперсию и среднеквадратичную ошибку опыта по формуле:

$$S_y^2 = \frac{\sum_{l=1}^n (y_{ol} - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1}, \quad (1)$$

где: S_y^2 – дисперсия опыта;

n_0 – число повторов на основном уровне;

y_{ol} – значение параметра оптимизации в l -ом повторе;

\bar{y}_0 – значение параметра оптимизации – среднее из трех повторенных опытов.

После реализации всех опытов строится математическая модель изучаемого процесса. До статистической обработки математические модели имеют вид (соответственно при $T_{исп} = 900, 950$ и $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$):

$$y = 4,75 - 0,79x_1 + 0,34x_2 - 0,04x_3 + 0,19x_4;$$

$$y = 6,68 - 0,49x_1 - 0,64x_2 - 0,68x_3 + 1,54x_4;$$

$$y = 9,22 - 2,57x_1 - 0,89x_2 - 0,96x_3 + 2,63x_4.$$

Таблица 2 – Матрица планирования эксперимента для стали 12Х18Н10Т, $T_{исп} = 950\text{ }^\circ\text{C}$

№ п/п	Факторы	(75Cr ₂ O ₃ +25Al), %	Кремнийсодержащая лигатура, %	Al, %	T _{нас} , °C	y
1	Основной уровень x_{i0}	37,7	18,2	9,1	950	
2	Интервал варьирования Δx_i	5,0	2,0	3,0	50	
3	Верхний уровень (+1)	42,7	20,2	12,2	1000	
4	Нижний уровень (-1)	32,7	16,2	6,1	900	
5	Код	x_1	x_2	x_3	x_4	
6	Опыты: 1	-	-	+	-	4,84
7	2	+	+	+	+	7,41
8	3	+	-	+	-	5,39
9	4	-	+	+	+	6,39
10	5	-	-	-	+	12,48
11	6	+	+	-	-	5,38
12	7	+	-	-	+	6,60
13	8	-	+	-	-	4,98
14	b_i	0,49	0,64	0,68	-1,54	
15	$b_i\Delta x_i$		3,2	2,04	-77	
16	Шаг		0,64	0,4	-15,4	
17	Округленный шаг		0,6	0,4	-15	
18	Опыты: 9	37,7	18,8	9,5	935	3,50
19	10	37,7	19,4	9,9	920	4,00
20	11	37,7	20,0	10,3	905	4,00
21	12	37,7	20,6	10,7	890	6,00
22	13	37,7	21,2	11,1	875	5,50
23	14	37,7	21,8	11,5	860	7,50
24	15	37,7	22,4	11,9	845	12,0
25	16	37,7	23,0	12,3	830	12,5

Статистическую обработку математической модели проводили в следующем порядке. Рассчитывали коэффициенты регрессии модели по формуле:

$$b_i = \frac{\sum_{u=1}^N X_{iu} y_{ou}}{N}, \quad (2)$$

где N – число опытов в матрице планирования;

b_i – значение коэффициента регрессии для i -го фактора;

X_{iu} – значение i -го фактора в u -ом опыте;

y_{ou} – значение параметра оптимизации в u -ом опыте.

После расчетов коэффициентов регрессии получили математическую модель, т.е. уравнение. Затем проводили проверку статистической значимости каждого коэффициента уравнения, которая заключалась в сравнении абсолютной величины коэффициента с их доверительным интервалом, рассчитанным по формуле:

$$\Delta b_i = t S_{b_i}, \quad (3)$$

где t – критерий Стьюдента;

S_{b_i} – среднеквадратичная ошибка в определении коэффициентов регрессии.

Таблица 3 – Матрица планирования эксперимента для стали 12Х18Н10Т, $T_{исп} = 1000\text{ }^\circ\text{C}$

№ п/п	Факторы	(75Cr ₂ O ₃ +25Al), %	Кремнийсодержащая лигатура, %	Al, %	T _{нас} , °C	y
1	Основной уровень x_{i0}	37,7	18,2	9,1	950	
2	Интервал варьирования Δx_i	5,0	2,0	3,0	50	
3	Верхний уровень (+1)	42,7	20,2	12,2	1000	
4	Нижний уровень (-1)	32,7	16,2	6,1	900	
5	Код	x_1	x_2	x_3	x_4	
6	Опыты: 1	-	-	+	-	6,84
7	2	+	+	+	+	10,00
8	3	+	-	+	-	6,17
9	4	-	+	+	+	10,00
10	5	-	-	-	+	22,61
11	6	+	+	-	-	5,58
12	7	+	-	-	+	4,81
13	8	-	+	-	-	7,73
14	b_i	2,57	0,89	0,96	-2,63	
15	$b_i\Delta x_i$	12,85	-	-	131,5	
16	Шаг	1,28	-	-	13,15	
17	Округленный шаг	1,3	-	-	10,0	
18	Опыты: 9	39,0	18,2	9,1	940	5,48
19	10	40,3	18,2	9,1	930	6,70
20	11	41,6	18,2	9,1	920	5,01
21	12	42,9	18,2	9,1	910	5,20
22	13	44,2	18,2	9,1	900	6,20
23	14	45,5	18,2	9,1	890	6,50
24	15	46,8	18,2	9,1	880	7,0
25	16	48,1	18,2	9,1	870	10,5

Коэффициент считается статистически значимым, если его абсолютная величина больше доверительного интервала, т.е.

$$|b_i| \geq \Delta b_i, \quad \text{или} \quad |b_i| \geq tS_{b_i}.$$

Статистическая незначимость коэффициентов интерпретируется как отсутствие влияния соответствующего фактора (или взаимодействия факторов) в изученных интервалах его изменения. Такие коэффициенты из модели могут быть исключены.

Провели проверку гипотезы об адекватности данного уравнения, т.е. возможности его использования, рассчитав критерий Фишера по формуле:

$$F_{f_1, f_2}^{\text{расч}} = \frac{S_{\text{неад}}^2}{S_y^2}, \quad (4)$$

где f_1, f_2 – число степеней свободы.

В знаменателе этого выражения – дисперсия опыта, определенная с f_1 числом степеней свободы. В числителе – дисперсия неадекватности, которая, в свою очередь, рассчитывается по формуле:

$$S_{\text{исал}}^2 = \frac{\sum_{u=1}^N (y_{u_{\text{расч}}} - y_{u_{\text{исп}}})^2}{N - K}, \quad (5)$$

где y_u – значение параметра оптимизации;

K – число коэффициентов уравнения, включая b_0 ;

N – число опытов в матрице планирования.

Гипотеза об адекватности не отвергается в том случае, если рассчитанное значение F -критерия не превышает табличного [4] для выбранного уровня значимости:

$$F^{\text{расч}} \leq F^{\text{табл}}. \quad (6)$$

Если уравнение адекватно, то оно используется для поиска направления движения по градиенту к оптимуму, как в нашем случае. Выбрав шаги для движения по градиенту, и последовательно прибавляя или вычитая рассчитанные значения шагов в зависимости от знака коэффициента регрессии к основному уровню каждого фактора, получаем, тем самым, ряд мысленных опытов.

Для качественных факторов фиксируется лучший уровень или реализуются опыты для каждого уровня. Статистическая оценка результатов при расчете всех математических моделей методом Бокса-Уилсона сведена в таблицу 4.

Таблица 4 – Статистическая оценка результатов при расчете математических моделей методом Бокса-Уилсона для стали 12Х18Н10Т

$T_{\text{исп}}, ^\circ\text{C}$	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_{12}	b_{13}	b_{14}	b_{23}	b_{24}	b_{34}	f_1	$S^2\{y\}$	Δb_i	t	f_2	$F^{\text{расч}}$	$F^{\text{табл}}$
900	4,75	-0,79	0,34	-0,04	0,19	-	-	-	-	-	-	2	0,29	0,86	4,3	3	12,34	19,16
950	6,68	-0,49	-0,64	-0,68	1,54	0,84	0,88	-0,72	1,54	-0,68	-0,64	2	0,118	0,523	4,3	1	16,18	18,51
1000	9,22	-2,57	-0,89	-0,96	2,63	1,26	2,41	-1,87	2,64	-0,96	-0,89	2	0,76	1,33	4,3	2	12,24	19,00

В итоге модели для испытаний при 900, 950 и 1000 °С соответственно можно представить следующим образом:

$$y = 4,75 - 0,79x_1 + 0,34x_2 - 0,04x_3 + 0,19x_4;$$

$$y = 6,68 - 0,49x_1 - 0,64x_2 - 0,68x_3 + 1,54x_4;$$

$$y = 9,22 - 2,57x_1 + 2,63x_4.$$

Анализ математических моделей показывает, что при испытаниях на $T_{\text{исп}} = 900^\circ\text{C}$ наблюдается практически равноценное влияние всех факторов варьирования. С увеличением температуры испытаний до 950 °С наиболее значимым фактором является состав насыщающей среды, и, кроме того, еще сказывается влияние температуры насыщения. При 1000 °С определяющее влияние на коррозионную стойкость оказывает температура насыщения, но остается заметным влияние содержания хромлирующей составляющей и алюминия в смеси. Ухудшение качества поверхности сопровождается появлением дефектов в слое (трещин, пор), что приводит к понижению показателя стойкости исследуемых материалов. Этим можно объяснить неоднозначное влияние температуры насыщения из комплексных сред на основе алюминия, кремния и хрома. Поэтому следует отметить, что верхний уровень фактора x_4 хоть и приводит к максимальной толщине слоя на стали, но при этом не всегда сохраняется требуемое качество поверхности и, как следствие, невысокая коррозионная стойкость (таблицы 1-3).

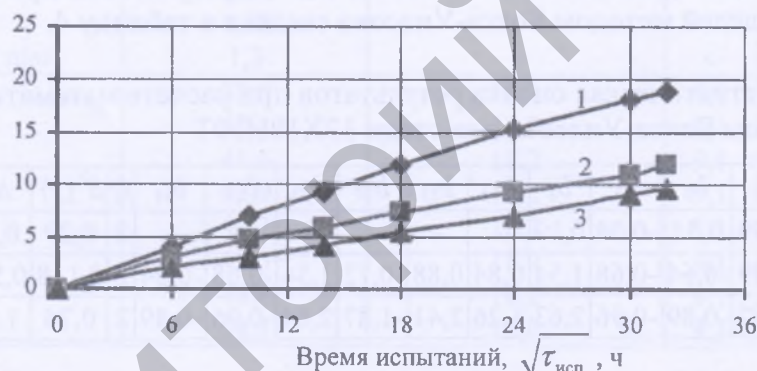
Это подтверждает существенное влияние качества покрытия на стойкость материалов при использовании их при высоких температурах.

Для изучения кинетики окисления стали 12X18H10T с покрытиями, полученными из оптимизированных составов, процесс насыщения осуществляли при 950 °С в течение 6 ч. Температура обработки была выбрана с учетом получения бездефектных слоев максимальной возможной толщины. Выбранный режим обеспечивает формирование диффузионного слоя толщиной 100 мкм.

Длительные испытания на жаростойкость углеродистых сталей с покрытиями проводили при 900 °С в течение 1000 ч.

Полученные результаты показывают, что начальный период окисления, характеризующийся резким увеличением массы образцов, составляет 60 часов. Удельное изменение массы за этот период соответственно составляет 7 г/м². За последующие 940 ч испытаний Δm стали возрастает только в два раза – до 13 г/м².

Зависимости, построенные в координатах $\Delta m = f\sqrt{\tau_{\text{исп}}}$ (рисунок), характеризуют окисление сталей с диффузионными комплексными покрытиями на основе хрома, алюминия и кремния, полученными при насыщении из нескольких составов области насыщающих сред, обеспечивающих минимальную высокотемпературную коррозию.



1-3 – произвольные составы насыщающих сред из оптимальной области

Рисунок – Зависимости $\Delta m = f\sqrt{\tau_{\text{исп}}}$, подтверждающие неизменность закона окисления при длительных испытаниях стали 12X18H10T с разработанными покрытиями

Разброс прямых, характеризующийся углом их наклона, незначителен, что свидетельствует о стабильности показателя высокотемпературной коррозии стали с покрытиями, полученными из оптимизированных составов порошковых насыщающих сред. Это дает возможность оценить скорости окисления сталей с этими покрытиями коэффициентом $K_{\text{ср}}$, имеющим постоянное значение на протяжении всего периода испытаний (таблица 5).

Таблица 5 – Значения показателя K интенсивности окисления стали с покрытиями

Материал	K_1	K_2	K_3	$K_{\text{ср}}$
12X18H10T	0,66	0,47	0,3	0,48

Следует отметить, что идентичность закона окисления сталей с покрытиями практически равной толщины, полученными из оптимизированных составов, сохраня-

ется на всем протяжении испытаний, в то время как до оптимизации наблюдались изломы прямых $\Delta t = f \sqrt{\tau_{\text{исп}}}$, характеризующие катастрофическое разрушение образцов уже после 75-100 часов окисления.

Выводы

1. Проведена оптимизация технологических параметров получения защитных покрытий методом термодиффузионного насыщения из порошковых насыщающих сред с использованием математического планирования эксперимента.

2. В результате оптимизации разработаны составы порошковых насыщающих сред и условия обработки, обеспечивающие формирование покрытий на стали 12X18H10T, защищающих от высокотемпературной коррозии в 5-6 раз эффективнее по сравнению со сталью, обработанной при неоптимальных условиях и средах.

3. Установлена зависимость влияния состава насыщающей среды на стойкость к высокотемпературной коррозии стали 12X18H10T после химико-термической обработки.

Список использованных источников

1. **Войтович, Р.Ф.** Высокотемпературное окисление металлов и сплавов: справочник / Р.Ф. Войтович, Э.И. Головкин, И.Н. Францевич. – Киев: Наук. Думка, 1980. – 295 с.

2. **Биркс, Н.** Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер. – М.: Металлургия, 1987. – 184 с.

3. **Ляхович, Л.С.** Химико-термическая обработка металлов и сплавов: справочник / Под ред. Л.С. Ляховича. – М.: Металлургия, 1981. – 424 с.

4. **Должанский, Ю.М.** Планирование эксперимента при исследовании и оптимизации свойств сплавов / Ю.М. Должанский, Ф.С. Новик, Т.А. Чемлева. – М.: ОНТИ, 1974. – 132 с.

5. **Ворошнин, Л.Г.** Применение ЭВМ для расчета термодинамических характеристик и параметров химико-термической обработки. Часть I. Построение диаграмм состав – свойство с использованием симплексных решеток / Л.Г. Ворошнин [и др.]. – Минск: БПИ, 1985. – 10 с.

6. **Басалай, И.А.** Исследование свойств комплексных покрытий на нержавеющей стали / И.А. Басалай, Г.К. Воронович // Деп. в ВИНТИ, № 1912-В2006 от 2.12.06.

7. **Basalay, I.A.** Acoperiri de crom pe aliaje fier-carbon / I.A. Basalay, V. Cazac, V. Goian // Analele ATIC-2008, vol. 1 (VIII). Academia de transporturi, informatica și comunicaie. – Chișinău, Moldova, Evrica, 2008. – С. 47-52.

Basalai I.A., Pavlovskaya L.F., Urbanovich N.I.

Optimization of conditions of production of coatings resistant to high-temperature oxidation

The article presents the results of optimization of technological parameters of production of protective coatings by the method of thermal diffusion saturation from powder saturating media with the use of mathematical planning of the experiment. The analysis of mathematical model was carried out. The optimal structures of the media were revealed allowing to produce steel coatings with maximum corrosion resistance at high temperatures. The kinetics of high-temperature oxidation of steel with the developed coatings was studied.

Поступила в редакцию 29.08.2013 г.