

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.

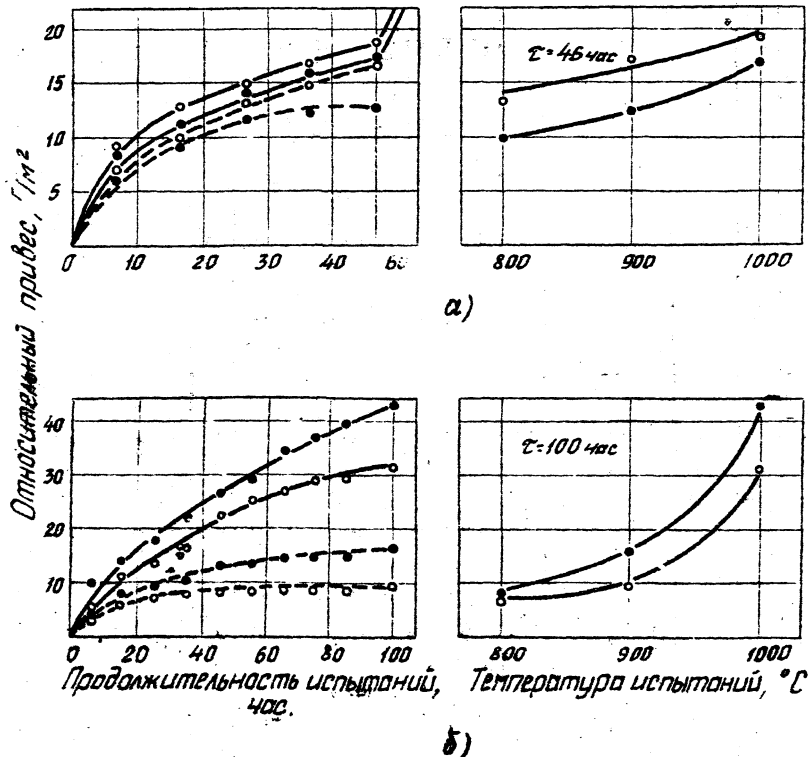


Рис.1. Жаростойкость диффузионных покрытий: а) хромирование; б) алитирование;  
 -  $\circ$  - армко-железо; -  $\bullet$  - сталь У8; —  $t = 1000^\circ\text{C}$ ; - - -  $t = 900^\circ\text{C}$

Т а б л и ц а I

Алтитрование. Матрица планирования и  
результаты экспериментов

| Факторы                        |                | $t, ^\circ\text{C}$ | FeAl,<br>%     | NH <sub>4</sub> Cl,<br>% | $\tau$ ,<br>ч. | Привес, г/м <sup>2</sup> ;<br>$t = 1000^\circ\text{C}$ ,<br>$\tau = 26$ ч. |    |
|--------------------------------|----------------|---------------------|----------------|--------------------------|----------------|--|----|
| К о д                          | X <sub>0</sub> | X <sub>1</sub>      | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub>           | X <sub>4</sub> | У  |    |
| Основной<br>уровень (0)        |                | 1000                | 50             | 2                        | 5              |  |    |
| Интервал варьи-<br>рования (J) |                | 50                  | 10             | 1                        | 1              |  |    |
| Верхний<br>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 уровень               | 9              | 0                   | 0              | 0                        | 0              | 19   | 20 |
|                                | 10(I)+         | -                   | -              | -                        | -              | 5  | -  |
|                                | 11(4)+         | +                   | -              | -                        | +              | -  | 11 |
|                                | 12(5)+         | -                   | +              | +                        | -              | -  | 11 |
|                                | 13(6)+         | -                   | +              | -                        | +              | -  | 38 |
|                                | 14(6)+         | +                   | +              | +                        | +              | 15   | -  |
| Основной уро-<br>вень          | 15(9)          | 0                   | 0              | 0                        | 0              | 17   | 18 |

Т а б л и ц а 2

Аллитирование. Результаты статистической обработки экспериментальных данных

| Материал     | $b_0$ | $b_1$ | $b_2$ | $b_3$ | $b_4$ | $\Delta b_i$ | $S_{y_i}$ | Линейная модуль               | $F_{расч.}$ | $F_{табл.}$<br>$F_{0,01}$ |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|-----------|-------------------------------|-------------|---------------------------|
| 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,<br>%     | NH <sub>4</sub> Cl,<br>% | $\tau$<br>час, мин      | Привес, г/м <sup>2</sup><br>$t=1000^\circ\text{C}; \tau=26\text{ч.}$ |
|----------------------|---------------------|----------------|--------------------------|-------------------------|--|
| 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<br>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<br>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,<br>%      | NH <sub>4</sub> Cl,<br>% | $\tau$ ,<br>час. | Привес, г/м <sup>2</sup> ;<br>$t = 1000^\circ\text{C}$ ;<br>$\tau = 26$ 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 аэлитированных 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,<br>°C       | Si,<br>%       | X75,<br>%      | NH <sub>4</sub> Cl,<br>% | τ,<br>час      | Привес, г/м <sup>2</sup><br>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           |   |
| Шаг                | 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           |   |
| Шаг                | 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. Metallurgizdat, М., 1945.

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

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