

УДК 669.715.018.28: 621.745.5

Д. Ф. Чернега, В. Ф. Сороченко, П. Д. Кудь

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

СПЛАВ ДЛЯ АЛИТИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЕЙ АУСТЕНИТНОГО КЛАССА

Теоретически обоснован расчет времени выдержки опытных стальных образцов полуограниченных и конечных размеров в процессе их диффузионной металлизации с использованием ряда Фурье с экспоненциальной зависимостью. Исследовано влияние химического состава расплава для алитирования, его температуры и времени выдержки деталей из нержавеющей стали 08X18H10T аустенитного класса на качество формирования диффузионного слоя. Данный сплав рекомендуется в качестве среды для алитирования деталей из нержавеющей сталей аустенитного класса.

Ключевые слова: расплав, алитирование, диффузионная металлизация, диффузионный слой, концентрация, выдержка.

Теоретично обґрунтований розрахунок часу витримки дослідних сталевих зразків напівобмежних і кінцевих розмірів в процесі їх дифузійної металізації з використанням ряду Фур'є з експоненціальною залежністю. Досліджено вплив хімічного складу сплаву для алітування, його температури і часу витримки деталей із нержавіючої сталі 08X18H10T аустенітного класу на якість формування дифузійного шару. Даний сплав рекомендується для алітування деталей із нержавіючих сталей аустенітного класу.

Ключові слова: розплав, алітування, дифузійна металізація, дифузійний шар, концентрація, витримка.

In theory, timing self-control of pre-production steel models of the semilimidet and eventual sizes is grounded in the process of their diffusive metallization with the use of row of Fur'e with exponential dependence. Influence of chemical composition of fusion is probed for aluminize process, his temperature and time of self-control of details from stainless steel of 08X18H10T austenitic class on quality of forming of diffusive layer. This alloy is recommendation as an environment for aluminize process of details from non-rusting steels austenitic class.

Keywords: fusion, aluminize process, diffusive metallization, diffusive layer, concentration, timing.

Введение

Организация безопасного и эффективного хранения и транспортирования водорода является очень важной задачей, успешное решение которой предопределяет дальнейший прогресс в развитии способов хранения водорода. В качестве материалов, которые используются на современном этапе в Украине при изготовлении резервуаров высокого давления, применяют как обычные углеродные стали (Ст20, Ст40), так и легированные (08X13, 30XГСА, 30ХМА, 20ХН4ФА и 08X18H10T), не используют же алюминиевые и медные сплавы.

Известно, что высоколегированным маркам сталей свойственен высокий комплекс технологических и механических свойств. Однако, в таких сталях в процессе их эксплуатации в водородной среде наблюдается развитие «водородной деградации», которая проявляется во вредном влиянии водорода на механическую прочность и целостность конструкции. Это, в свою очередь, снижает надежность резервуаров и вызывает безвозвратные потери водорода.

Поэтому этим емкостям необходима специальная оболочка, которая защищала бы стальную стенку от взаимодействия с водородом при высоком давлении и в некоторой степени снижала металлоемкость конструкции. Создание защитных барьерных оболочек на основе медных и, особенно, алюминиевых сплавов, которые характеризуются более высокой стоимостью по сравнению с другими металлами и сплавами, позволяет в значительной мере решить эту проблему.

Такой эффект достигается за счет того, что алюминиевые сплавы при обычных температурах характеризуются минимальным коэффициентом диффузии водорода, достаточной коррозионной стойкостью и не подвергаются «водородной деградации». Для надежного сцепления барьерной оболочки из алюминиевого сплава со стальной поверхностью резервуара ее сначала необходимо подвергнуть алитированию в расплаве алюминия специального состава с целью получения диффузионного слоя толщиной 600-800 мкм. Назначение диффузионного слоя в данном случае играет роль подложки, на которой формируется защитная барьерная оболочка в отличие от классических мер, направленных на повышение твердости, износостойкости, жаростойкости либо коррозионной стойкости поверхности стальных изделий.

Постановка задачи

В статье ставилась задача показать, что путем теоретического обоснования выбора алюминиевого сплава и оптимизации его химического состава на основании определения технологических параметров процесса алитирования сложнолегированной стали марки 08X18H10T можно создать литейный алюминиевый сплав для алитирования поверхности сталей аустенитного класса.

Методика проведения эксперимента

В качестве объекта исследований в работе был выбран алюминиевый сплав, выплавленный на основе алюминия марки А7, химический состав которого изменялся в следующих пределах (%): 4-6 Si, 5-9 Fe, 1-3 Cr, 1-3 Ni и 1,0-1,5 других примесей. Сплав с повышенным содержанием железа выплавляли в печи сопротивления СНОЛ 1,6.2,5.1/9-И5 в графитовом тигле емкостью около 1 кг. Железо вводили в расплав алюминия путем присадки пластин армко-железа, а хром и никель – путем растворения тонких пластин хромоникелевой стали 08X18H10T, измельченного хрома и гранулированного никеля марки Н2 при температуре 1173-1203 К. Кремний вводили в расплав алюминия путем присадки силумина СИЛО. После растворения легирующих добавок в расплаве алюминия его температура понижалась до 1073 К и обезжиренные пластины толщиной 2 мм из стали аустенитного класса (08X18H10T) опускались в жидкий металл и выдерживались в расплаве в течение 35-60 мин. По истечении времени выдержки пластину извлекали из расплава, охлаждали на воздухе и подвергали визуальному осмотру на наличие «коррозионных канавок» и приливов на поверхности диффузионного слоя, а также физико-химическому анализу диффузионного слоя с целью определения его толщины и установления в нем концентрации алюминия, железа, хрома, никеля и кремния.

Концентрацию легирующих элементов в диффузионном слое определяли с помощью системы качественного спектрального анализа МФС-8 соответственно ГОСТу 7727-81, толщину металлизированного диффузионного – с помощью оптических микроскопов «МИМ-7» и «Неофот-21» на торце пластины после снятия на нем диффузионного слоя.

С целью определения оптимального химического состава сплава и технологических параметров процесса алитирования деталей из нержавеющей сталей, сокращения количества экспериментальных плавок и экономии шихтовых ма-

териалов опытные плавки проводились с использованием полного факторного эксперимента (ПФЭ) типа 2^3 , где сменными факторами были концентрация алюминия (C_0) на поверхности стальной пластины, температура расплава (T) и время алитирования (t).

Результаты исследований

Из литературных источников [1, 2] известно, что процесс алитирования стальных деталей в расплавленном алюминии можно разделить на три стадии:

- контактное стыковое накопление атомов алюминия на поверхности стальной пластины;
- постепенное растворение их в решетке стали (адсорбция);
- дальнейшая диффузия атомов алюминия во внутренние слои металла.

Скорость диффузии атомов различных элементов, проникающих в решетку металла, неодинаковая и определяется энергией активации процесса растворения и зависит, кроме того, от ряда технологических параметров. При диффузионной металлзации скорость диффузии атомов алюминия и толщина диффузионного слоя на стальной пластинке будут определяться тремя основными факторами, а именно: температурой расплава алюминия, выдержкой детали в расплаве и концентрацией алюминия в сплаве, который используется в качестве среды для алитирования нержавеющей стали.

Одним из определяющих факторов, влияющих на толщину металлизированного диффузионного слоя, который формируется в процессе алитирования на поверхности стальной пластинки, является время выдержки ее в расплаве алюминия. Этому технологическому фактору исследователи уделяют особое внимание в процессе разработки технологии алитирования.

Для изучения диффузии в полуограниченных образцах и образцах конечных размеров используются ряды Фурье с экспоненциальной зависимостью [3]. Известно, что диффузия вещества в пластину толщиной 1 см начальной концентрацией ($C = 0$) и постоянной концентрацией ее C_0 на концах (концы пластины совпадают с плоскостью $X=0$ и $X=1$) описывается уравнением

$$C(x,t) / C_0 = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} [1 / (2n+1)] \exp[-(2n+1)^2 \pi^2 Dt / l^2] \sin [(2n+1)\pi x / l], \quad (1)$$

где C – концентрация алюминия в диффузионном слое, %; C_0 – концентрация алюминия на границе раздела фаз, а именно жидкого металла и твердой стальной пластины (плоскости $X=0$ и $X=1$), %; D – коэффициент диффузии алюминия, $\text{см}^2/\text{с}$; t – время выдержки стальной пластины в расплаве алюминия, с; l – толщина исследуемого образца (пластины), см.

Для практических расчетов обычно ограничиваются первым членом ряда (при $n = 0$), что, естественно, вызывает незначительную погрешность в расчете (1-3 %)

$$C(x,t) / C_0 = 1 - \frac{4}{\pi} \exp(-\pi^2 Dt / l^2) \sin \pi x / l, \quad (2)$$

где x – переменная величина по толщине диффузионного слоя, в нашем случае она равняется 0,1 см (1 мм); C – концентрация алюминия в α -твердом растворе диффузионного слоя на глубине 0,1 см, которую принимаем за 30 %; C_0 – концентрация алюминия на границе раздела фаз, которую принимаем приблизительно за 90 % (в сплаве для алитирования присутствуют легирующие элементы железа, хрома, никеля, кремния); D – коэффициент диффузии алюминия в стали, который определяли на основании данных работы [4] по формуле $D = D_0 \exp(-52000/RT)$, составляет $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$; l – толщина стальной пластинки, равна 0,2 см (2 мм).

Запишем уравнение (2) в таком виде:

$$\frac{4}{\pi} \ell^{-\frac{\pi^2 D t}{l^2}} \sin \frac{\pi x}{l} = 1 - \frac{C}{C_0} \quad (3)$$

Запишем уравнение (3) следующим образом:

$$\ell^{-\frac{\pi^2 D t}{l^2}} = \frac{\pi(1 - \frac{C}{C_0})}{4 \sin \frac{\pi x}{l}} \quad (4)$$

Логарифмируем выражение (4) и запишем его следующим образом:

$$-\frac{\pi^2 D t}{l^2} = \ln \frac{\pi(1 - C/C_0)}{4 \sin \frac{\pi x}{l}} \quad (5)$$

Тогда время выдержки стальной пластины при алитировании будет равно

$$t = -\frac{l^2}{\pi^2 D} \ln \frac{\pi(1 - C/C_0)}{4 \sin \pi x / l} \quad (6)$$

Подставим в правую часть уравнения численные значения величин и получим

$$t = -\frac{0,2^2}{3,14^2 \cdot 2,1 \cdot 10^{-7}} \ln \frac{3,14(1 - 30/90)}{4 \sin \pi \cdot 0,1/0,2} \quad (7)$$

Вычислим из уравнения (7) время выдержки t

$$t = -\frac{0,04}{3,14^2 \cdot 2,1 \cdot 10^{-7}} \ln 0,52 = -19047,62 (-0,65) = 12381 \text{ с} \quad (8)$$

Тогда t – время, отведенное на выдержку стальной пластины в среде для диффузионной металлизации, при концентрации алюминия в диффузионном слое 30 % на расстоянии 0,1 см от поверхности составляет 12381 с, то есть 3 ч и 26 мин.

Такое расчетное время выдержки в порошкообразных смесях и газовой атмосфере, которые являются средой для диффузионной металлизации стальных деталей, вполне приемлемо. Что касается алитирования стальных изделий методом погружения их в расплав алюминия, то здесь для достижения вышеупомянутой концентрации алюминия в диффузионном слое пластин из нержавеющей стали, длительной выдержки, как показала практика, не понадобится. Очевидно, что в формуле (2), которая использовалась для определения времени выдержки образца в среде для алитирования, не учитывались в полной мере температура процесса алитирования, химический состав сплава для алитирования и химический состав образца, который подвергался диффузионной металлизации. Кроме того, не учтены такие физические явления на поверхности контакта, как смачивание, конвективные потоки, состояние поверхности образца и наличие химических реакций в процессе растворения, которые, естественно, существенно влияют на процесс диффузионного насыщения стали алюминием и вызывают большую погрешность в определении

концентрации алюминия в диффузионном слое во времени с учетом лишь диффузионных процессов, то есть с учетом коэффициента диффузии алюминия в стали.

Для определения оптимального химического состава сплава, который предлагался в качестве среды для алитирования нержавеющей стали аустенитного класса, при сокращении количества экспериментальных плавков использовали матрицу планирования эксперимента типа 2^3 . В процессе исследований изучали влияние трех сменных факторов (X_1 , X_2 , X_3) на концентрацию алюминия и других легирующих компонентов в диффузионном слое пластины из нержавеющей стали, от которой напрямую зависит толщина диффузионного слоя. Этими сменными факторами являются время алитирования t (X_1), концентрация алюминия в зоне контакта пластины с расплавом алюминия C_0 (X_2) и температура расплава T (X_3). Температура расплава изменялась в пределах 973-1073 К, время алитирования исследуемого образца составляло 0,5-1,0 ч, концентрация алюминия в зоне контакта с пластиной – 80-90 %.

В результате было получено уравнение

$$Y(C, \%) = 17,86 + 1,64X_1 - 1,6X_2 + 2,6X_3 + 0,74X_1X_2 + 0,66X_1X_3 + 0,94X_2X_3 + 0,56X_1X_2X_3. \quad (9)$$

Анализируя уравнение (9), можно сделать вывод, что все перечисленные сменные факторы будут положительно влиять на формирование (толщину) диффузионного слоя. Определяющим фактором процесса алитирования является температура (при X_3 коэффициент регрессии составляет 2,6), но не менее важными параметрами процесса являются также время алитирования (при X_1 оно составляет 1,64) и концентрация алюминия в зоне контакта жидкого металла и пластины (при X_2 – 1,6).

Исходя из этих размышлений, чтобы получить диффузионный слой с концентрацией алюминия, не менее 30 % необходимо варьировать сменными факторами преимущественно в сторону их увеличения.

Из литературных источников [1, 5] известно, что увеличение концентрации алюминия в зоне контакта приводит к интенсивному растворению стальной матрицы и не способствует формированию качественного диффузионного слоя определенной толщины. Для уменьшения интенсивного растворения стальной матрицы в расплаве алюминия в исследуемые сплавы, как упоминалось выше, вводились присадки железа, хрома, никеля и кремния. Это позволило в значительной степени снизить концентрацию алюминия в зоне контакта жидкого металла и стальной матрицы и варьировать ее в пределах от 90 до 80 %. Дальнейшее повышение содержания легирующих элементов в сплаве для алитирования нецелесообразно, поскольку приведет к повышению вязкости сплава, температуры плавления и снижению растворимости легирующих присадок в расплаве алюминия в результате образования большого количества интерметаллидов [6]. Кроме того, это затрудняет процесс алитирования при более низких температурах (973 К) расплава и не обеспечивает получение требуемого качества диффузионного слоя вследствие наличия приливов на поверхности опытных стальных образцов.

Выборочный анализ четырех опытных плавков при постоянной температуре алитирования (1073 К) и сменных факторах (концентрации алюминия в зоне контакта и времени выдержки) приведен в таблице, из которой видно, что по мере увеличения присадки легирующих элементов в расплаве для алитирования (с одновременным снижением концентрации алюминия в зоне контакта жидкого металла и стальной пластины) происходит замедление процесса диффузии их атомов из стальной пластины и, наоборот, атомов алюминия в стальную пластину при ее кратковременной

Влияние химического состава сплава и параметров алитирования на слое, его толщину и состояние поверхности стальной пластины

Номер сплава	Химический состав сплава для алитирования, %	Температура алитирования, К	Время выдержки деталей в расплаве, мин
1	6 Fe, 2 Si, 1 Cr, 1 Ni	1073	55
2	7,2 Fe, 1,5 Si, 1,6 Cr, 1,8 Ni	1073	45
3	8,2 Fe, 2 Si, 2,4 Cr, 2,5 Ni	1073	45
4	9 Fe, 4 Si, 2,8 Cr, 2,9 Ni	1073	40

выдержке в расплаве. Это подтверждается изменением концентрации легирующих элементов на поверхности диффузионного слоя в сторону ее уменьшения. При этом видно (сплавы № 3, 4), что выдержка опытных образцов из стали 08X18H10T в расплаве алюминия в течение 40-45 мин при температуре 1073 К позволяет получить качественный диффузионный слой толщиной 750-800 мкм без наличия «коррозионных канавок» и ярко выраженных дефектных образований. Лучшие результаты, что касается качества диффузионного алитированного слоя на стальной пластине стали 08X18H10T, получены при использовании сплава № 4 в качестве среды для алитирования нержавеющей сталей аустенитного класса.

Выводы

- Использование формулы (2), основанной на чисто диффузионных процессах алюминия в стальную матрицу, для расчета времени выдержки деталей при диффузионной металлзации в порошкообразных смесях и газовых средах, целиком оправдано, тогда как применение ее при алитировании стальных деталей из нержавеющей сталей аустенитного класса в расплаве алюминия является недопустимым.

- Снижение концентрации алюминия в зоне контакта расплав-стальная матрица за счет увеличения присадки легирующих компонентов в расплав для алитирования замедляет диффузионные процессы на границе жидкий металл-твердая стальная пластина и тем самым препятствует растворению стальной матрицы и способствует более качественному формированию диффузионного слоя на ее поверхности толщиной 700-800 мкм.

- Установлено, что использование сплава, содержащего (%) 9 Fe; 2,8 Cr; 2,9 Ni; 4,0 Si; остальное – Al, для алитирования поверхности стали 08X18H10T позволяет в

концентрацию алюминия и легирующих элементов в диффузионном

Концентрация алюминия в диффузионном слое, %	Концентрация Fe, Cr, Ni, Si на поверхности диффузионного слоя, %	Толщина диффузионного слоя, мкм	Состояние поверхности стальной пластины
28	1,4 Fe, 10 Cr, 6 Ni, 1,8 Si, остальное Al	1000	наличие «коррозионных канавок» по периметру образца
27	-	900	наличие «коррозионных канавок» по торцу образца
24	10 Fe, 6 Cr, 4 Ni, 1,8 Si, остальное Al	800	«коррозионных канавок» нет; приливы внизу образца
22	9,2 Fe, 3,9 Cr, 3,2 Ni, 3,8 Si, остальное Al	750	поверхностные дефекты отсутствуют

течение 40-45 мин получить плотный диффузионный слой без ярко выраженных поверхностных дефектов. Это позволяет считать его оптимальным и рекомендовать в качестве среды для алитирования деталей из нержавеющей сталей аустенитного класса.



Список литературы

1. Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. *Материаловедение*. – М.: Машиностроение, 1978. – 225 с.
2. Минкевич А. И. *Химико-термическая обработка металлов и сплавов*. – М.: Машиностроение, 1975. – 320 с.
3. *Конструкционные материалы: Справочник* / Л. Р. Вишняков, Т. В. Грудина, В. Х. Кадыров и др. // Под ред. Д. М. Карпиноса. – Киев: Наук. думка, 1985. – 522 с.
4. Бокштейн Б. С. *Диффузия в металлах*. – М.: Металлургия, 1978. – С. 120.
5. Попов А. Л. *Теоретические основы химико-термической обработки стали*. – М.: Металлургия, 1962. – 210 с.
6. *Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: Справочник* / М. Е. Дриц, И. Р. Бочвар, Э.С. Каданер и др. // Под ред. М. Е. Дрица. – М.: Наука, 1977. – 228 с.

Поступила 30.11.2010