

УДК 621.745.55

Ямшинський М.М. к.т.н, доц., Федоров Г.Є. к.т.н, доц., Платонов Є.О. с.н.с., Радченко К.С. м.н.с.
НТУУ «Киевский политехнический институт», г. Киев, Україна

ОКАЛИНОСТІЙКІСТЬ ХРОМОАЛЮМІНІЄВИХ СТАЛЕЙ І РОЗРАХУНОК ПАРАМЕТРИЧНИХ ДІАГРАМ

Yamshinskiy M., Fedorov G., Platonov E., Radchenko K.
National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, Ukraine (yamshinskiy@ukr.net)

OXIDATION RESISTANCE CR-AL STEELS AND CALCULATION OF PARAMETRIC DIAGRAMS

У роботі розглянуті питання окислювості сталей із різним вмістом хрому та алюмінію за високих температур. Розроблено методику визначення оптимального хімічного складу жаростійких хромоалюмінієвих сталей залежно від температурних умов і тривалості експлуатації литих деталей. Побудовані параметричні діаграми для визначення окислювості і терміну експлуатації виробів із хромоалюмінієвих сталей. Розроблені моделі дозволяють прогнозувати окислювості сталей із різними концентраціями хрому та алюмінію.

Ключові слова: окислювості, хромоалюмінієва сталь, параметрична діаграма, експлуатаційні властивості, кінетика окиснення, термін експлуатації

Вступ

У багатьох випадках під час виробництва литих деталей із жаростійких, жароміцних, корозійностійких і зносостійких сплавів виникає необхідність через процеси додаткового легування, мікролегування або модифікування покращити хоча б окремі їх властивості. Проте через брак як теоретичної, так і практичної інформації з цих питань немає можливості в умовах виробництва використовувати на високому рівні ці корисні процеси, а тому такі технології не відзначаються стабільністю і потребують постійного удосконалення.

До матеріалів, які працюють в умовах високих температур та агресивних середовищ, пред'являють такі вимоги: вони повинні мати високі температуру плавлення, окислювості і термостійкість та задовільні ливарні властивості, мають бути недорогими і недефіцитними [1].

Спеціальні сплави, які використовують у теплоенергетиці для виготовлення литих деталей, що працюють в умовах високих температур, агресивних середовищ або інтенсивного абразивного та гідроабразивного зносу, вміщують у своєму складі значну кількість таких дорогих та дефіцитних елементів, як нікель, молібден, мідь тощо.

У вітчизняній практиці накопичений значний досвід щодо використання недорогих жаростійких і зносостійких матеріалів, що можуть працювати в наведених умовах. До таких матеріалів відносять хромисті та хромонікелеві сталі, високохромисті та хромомарганцеві чавуни. Проте такі сплави мають відносно невисокі показники як жаростійкості та зносостійкості, так і механічних властивостей. Вони здатні утворювати тріщини у виливках у процесі їх тверднення або термічного оброблення, а тому потребують додаткового вивчення можливостей покращання цих характеристик процесами легування, мікролегування, модифікування або удосконаленими технологічними процесами виготовлення виливків спеціальними способами лиття та термічного оброблення.

Узагальнення лабораторних досліджень жаростійкості сталей з хромом та алюмінієм, дають можливість рекомендувати як жаростійкий матеріал безнікелеві хромоалюмінієві сталі, які мають високий опір окисненню в умовах високих температур і агресивних середовищ.

Постановка задачі

У роботі розглянуто питання щодо впливу хімічного складу хромоалюмінієвих сталей на їх основну експлуатаційну характеристику – окислювості.

Найперспективнішим матеріалом для виготовлення жаростійких виливків масового використання є хромоалюмінієві сталі, які набагато дешевше хромонікелевих і мають високу окислювості. Широкому застосуванню цих сплавів у промисловості перешкоджають гірші, в порівнянні із хромонікелевими сталями, механічні властивості при кімнатних і високих температурах, технологічність і деякі інші властивості [1...5].

Дослідженнями встановлено, що люміній істотніше підвищує жаростійкість сталі в порівнянні з хромом. Це пояснюється тим, що висока швидкість дифузії алюмінію у фериті й мала йонна провідність оксидного шару

Al_2O_3 сприяють значному зниженню швидкості окалиноутворення. На поверхні металу формується захисна плівка з оксидів хрому й алюмінію типу шпінелі. Процентне співвідношення Al_2O_3 й Cr_2O_3 в шпінелі визначається концентрацією в сталі цих елементів і температурою окиснення.

Під час окиснення сталі інші легувальні елементи, які є в її складі, також окиснюються. Окиснюючись разом із залізом, вони стають складовими оксидів, які можуть бути хімічними сполуками й твердими розчинами.

У більшості випадків утворюється оксид заліза, в кристалих ґратках якого частина атомів заліза заміщені атомами легувальних елементів, тому важливу роль відіграє структура кристалих ґраток і тип оксиду легувального елемента.

Сучасний сформульований і підтверджений експериментально принцип одержання стійкої проти окиснення захисної оксидної плівки полягає в наступному: кількість і склад легувальних елементів у сталі мають бути такими, щоб за даної температури їхня концентрація у внутрішньому шарі окалини із самого початку була достатня для запобігання утворення виститної фази. У той же час із їхньою участю має утворюватися оксидна фаза типу шпінелі з можливо меншими параметрами ґраток.

Крім того, швидкість дифузії легувальних елементів у твердих фазах системи залізо - кисень має бути вищою швидкості дифузії заліза в тих же фазах.

Необхідно також відзначити, що за наявності деяких легувальних елементів у сталі значно зростає сила зчеплення окалини з металом.

На високолегованих жаростійких сталях окалина має бути у вигляді суцільної тонкої плівки, яка щільно прилягає до металу.

Таким чином, для виготовлення литих деталей, які працюють в умовах високих температур та агресивних середовищ слід використовувати хромисті або хромоалюмінієві сталі після підвищення їх властивостей мікролегуванням і модифікуванням.

Експериментальні дані

Для визначення окалиностійкості сталей виготовляли зразки діаметром 10 ± 1 мм та висотою 20 мм, які випробовували на окалиностійкість відповідно до вимог ГОСТ 6130-71.

Аналізом експлуатації насадок і газових пальників паливоспалювальних пристроїв котлоагрегатів теплових електростанцій встановлено, що максимальна їх робоча температура досягає $1250^\circ C$. Для досліджень обрано діапазон температур від 1200 до $1300^\circ C$. Такий вибір дає наочну характеристику окалиностійкості як у межах робочих температур жаростійких деталей, так і після їх перевищення.

Окалиностійкість досліджували гравіметричним методом за збільшенням маси зразків після їх витримування в заданих умовах протягом 100 год.

Як кількісний показник окалиностійкості (q) приймали величину, яка характеризує збільшення маси зразка на одиницю його поверхні протягом певного часу і виражається в $mg/cm^2 \cdot год$. Окалиностійкість розраховували за параметричним методом.

Розраховування окалиностійкості полягає у визначенні виразу для параметра і рівняння окалиностійкості [6, 7], тобто в знаходженні рівняння, яке пов'язує характеристику окалиностійкості металу (питоме збільшення маси q) з параметром окалиностійкості: $q = f(p)$

Фізичний зміст параметра окалиностійкості – це фізична величина, швидкість зміни якої в часі пропорційна (за модулем) істинній швидкості окиснення металу, розрахованої за величинами відносних збільшень маси.

Взагалі оцінку жаростійкості матеріалу визначають через кінетичні залежності при декількох температурах та проводять досліди при чотирьох температурах, що дає достатньо надійну та наочну характеристику матеріалу за звичайних методів оцінки його жаростійкості, проте загальний обсяг досліджень буде дуже великий.

Суттєвою перевагою параметричної діаграми є те, що однією лінією на ній відображено уся безліч результатів випробовувань металів на окалиностійкість за умов різних температур і при різній тривалості випробовувань. За допомогою параметричних діаграм можна визначити збільшення маси або глибину корозії при будь-яких заданих значеннях температури та часу експлуатації металу [6].

Попередніми дослідженнями авторів [1, 3...5] підтверджено доцільність використання хромоалюмінієвих сталей для виготовлення жаростійких литих деталей, які працюють в агресивних середовищах за температур до $1250^\circ C$.

Важливою задачею під час виготовлення якісних виливків із хромоалюмінієвих сталей є вибір оптимального співвідношення основних компонентів, які забезпечували б одержання високоякісних виливків. До цих компонентів відносять хром, алюміній, титан, вуглець [5].

Хром є основним елементом, який входить до складу жаростійких сталей і сплавів. Підвищення його вмісту в залізі зсуває початок інтенсивного окиснення сталі в бік більш високих температур [6]. Отже із збільшенням вмісту хрому зменшується товщина плівки, яка утворюється на поверхні виробу.

Досліджено сталі хімічного складу, %: C = 0,35...0,42; Si = 0,36...0,66; Mn = 0,32...0,56; S = 0,017...0,022; P = 0,014...0,025. Результати досліджень показано на рис. 1.

Алюміній – найефективніший елемент, що підвищує жаростійкість заліза і залізохромистих сплавів. Маючи високу хімічну активність, алюміній ефективно реагує з киснем і утворює на поверхні виробу міцну захисну плівку оксидів Al_2O_3 з температурою плавлення 2050 °С.

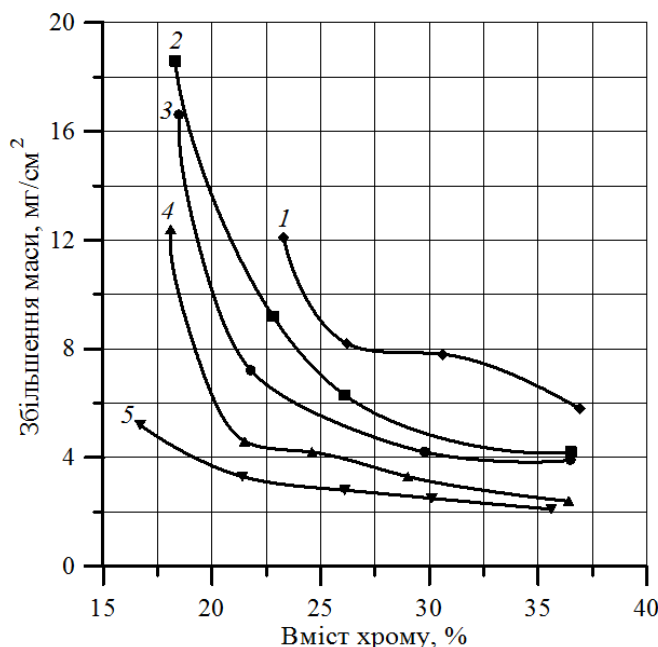


Рис. 1. Окалиностійкість хромистих сталей залежно від вмісту алюмінію. Умови дослідження: 100 год безперервного витримування в атмосфері повітря за 1250 °С: 1 – 0,84%Al; 2 – 1,48%Al; 3 – 1,95%Al; 4 – 2,83%Al; 5 – 4,94%Al

Роль цих елементів полягає в тому, що вони змінюють склад, структуру й властивості окалини, що утворюється на поверхні виробу, а отже, і швидкість окиснювання.

Проте дотепер не встановлено оптимальне співвідношення цих елементів, при якому б утворювалася стабільна, міцна та щільна захисна плівка, що забезпечувала б максимальну окалиностійкість виробів та термін їх експлуатації.

Результати досліджень окалиностійкості сталей за 1200 °С в різних газових середовищах показано на рис. 2 і 3.

Установлено, що для забезпечення достатньо високої окалиностійкості за температури 1200 °С в атмосфері повітря (збільшення маси 4...6 мг/см² за 100 год) необхідно 24...26% хрому і 2,0...2,5% алюмінію. Подальше підвищення концентрації алюмінію не призводить до значного підвищення окалиностійкості і може бути запропоновано тільки для деякого підвищення робочої температури простих за геометрією жаростійких виробів.

Мінімальний вміст хрому, що потрібний для утворення щільного захисного шару на основі Cr_2O_3 , складає 18...20%. У той же час легована 18,50% хрому і 2,5...3,0% алюмінію сталь не може використовуватися як високожаростійкий матеріал за температур вищих 1100 °С. Окалина, яка формується на поверхні деталі із сталі такого складу за температури 1200 °С, має структуру шпінелі $FeO \cdot Cr_2O_3$ із внутрішніми вкрапинами Cr_2O_3 і $\alpha-Al_2O_3$. Захисні властивості такого оксидного шару значно менші, ніж оксиду на основі $\alpha-Al_2O_3$ або шпінелі $CrO \cdot Al_2O_3$, яка утворюється на поверхні виробів з вмістом хрому понад 25% і алюмінію 1,5...2,5%.

Це підтверджено дослідженнями кінетики окиснення 25%-ної хромистої сталі з вмістом 2...3% Al. «Інкубаційний» період окиснення сталі без алюмінію складає 2,5 год, а з 3,0% Al – 0,4 год. Змінюється також і кінетична закономірність процесу окиснення. Якщо окиснення сталі 35X25Л здійснюється за законом, наближеним до параболічного, то для сталі 35X25Ю3Л – більш справедливим є логарифмічний закон.

На підставі аналізу впливу хрому на окалиностійкість середньовуглецевих сталей з різним вмістом алюмінію визначено оптимальний діапазон його концентрацій в жаростійкому сплаві.

Створено масив даних щодо впливу хрому та алюмінію на основну експлуатаційну характеристику – окалиностійкість, який буде використано в подальших дослідженнях і розробленні методології прогнозування властивостей сталей цього класу.

Висока швидкість дифузії алюмінію у фериті і мала провідність оксидного шару Al_2O_3 (Cr_2O_3 , FeO) [8] обумовлюють після введення в хромисту сталь алюмінію значне зниження швидкості утворення окалини. У цьому випадку на поверхні металу формується окалина із оксидів хрому та алюмінію.

Титан все частіше використовують для покращання жаростійкості та жароміцності сталей, оскільки він нейтралізує шкідливий вплив вуглецю. Титан утворює стійкі карбіди, температура плавлення яких досягає 3140 °С.

Для вирішення поставленого завдання досліджено залежність властивостей хромоалюмінієвої сталі від її хімічного складу за основними компонентами.

Для визначення оптимальних концентрацій хрому та алюмінію досліджена окалиностійкість середньовуглецевих (0,25...0,35% C) сталей, що вміщують 17...37% хрому і 1...5% алюмінію. Окалиностійкість досліджували за 1200...1300 °С в атмосфері повітря, повітря із вуглецевим газом та перегрітою водяною парою.

Як уже відзначалось, хром та алюміній є основними легувальними елементами, які забезпечують високу окалиностійкість сталей.

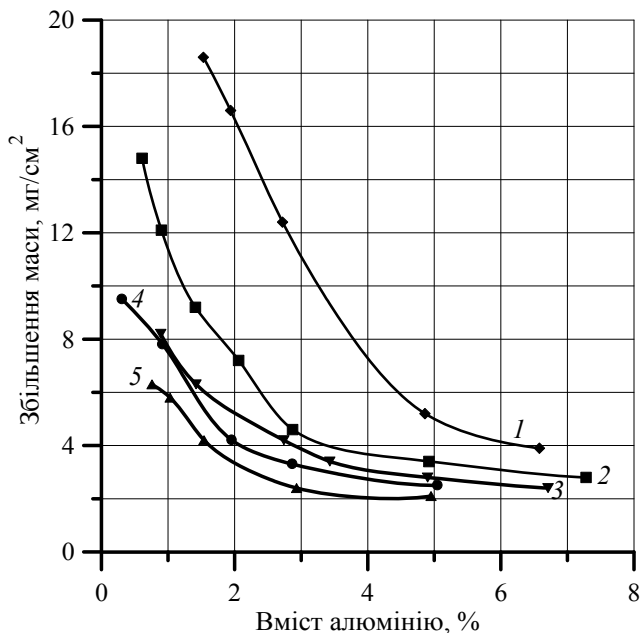


Рис. 2. Окалиностійкість хромистих сталей (C = 0,25...0,35) залежно від вмісту алюмінію. Умови дослідження: 100 год безперервного витримування в атмосфері повітря за 1200 °C: 1 – 18,50 % Cr; 2 – 22,40 % Cr; 3 – 25,32 % Cr; 4 – 29,45 % Cr; 5 – 32,23 % Cr

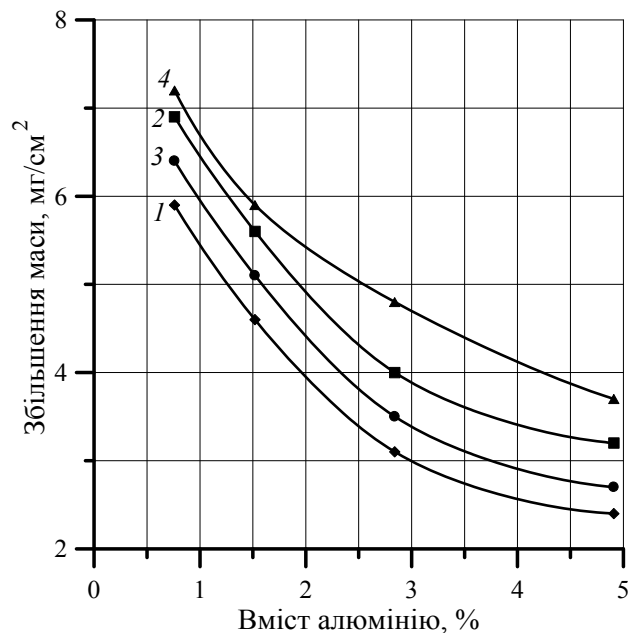


Рис. 3. Окалиностійкість хромоалюмінієвої сталі (C = 0,32%; Cr = 28%; Si = 0,59%; Mn – 0,44%) залежно від газових середовищ. Умови дослідження: 100 год безперервного витримування за 1200 °C: 1 – повітря; 2 – повітря і 25 об.% CO₂; 3 – повітря і 25 об.% H₂O; 4 – повітря і 45 об.% H₂O

У результаті реалізації повного факторного експерименту 2³ отримали графічні залежності окалиностійкості для температур 1200 та 1300 °C, (рис 4) залежно від хрому і алюмінію.

Незважаючи на те, що сталі з хромом і алюмінієм мають високі експлуатаційні характеристики, проблемою залишається оптимізація їх хімічного складу залежно від умов експлуатації литих деталей, їх маси, геометрії і габаритних розмірів.

Зрозуміло, що для литих деталей теплоенергетичного і металургійного устаткування оптимальним був би такий варіант, за якого співпадали б терміни експлуатації жаростійких деталей з міжремонтним періодом роботи високотемпературних агрегатів.

Для прикладу оптимізації хімічного складу жаростійкої хромоалюмінієвої сталі вибрані насадки паливоспалювальних пристроїв теплових електростанцій.

Одним із способів зменшення витрат часу, праці і засобів для одержання необхідної інформації щодо корозії металів за високих температур – це використання параметричного методу оброблення результатів випробовувань.

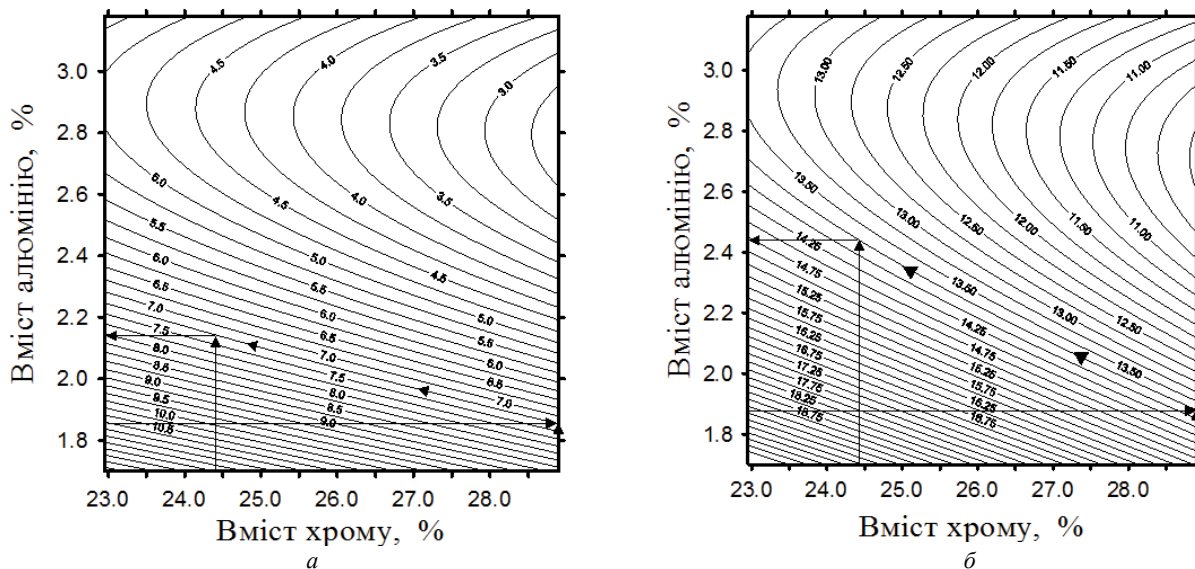


Рис. 4. Окалиностійкість жаростійкої сталі за температури 1200 °C (а) і 1300 °C (б) залежно від вмісту в ній хрому і алюмінію

Суттєвою перевагою параметричних діаграм є те, що однією лінією на ній відображено уся безліч результатів випробовувань металів на окалиностійкість за умов різних температур і при різній тривалості випробовувань. За допомогою параметричних діаграм можна визначити збільшення маси або глибину корозії при будь-яких заданих значеннях температури та часу експлуатації металу [2].

Використовуючи параметричний метод визначення жаростійкості побудована параметрична діаграма жаростійкості (рис. 5), за якою підтвердилися як теоретичні розрахунки, так і результати експлуатації.

За графіком, рис. 4, визначили ізолінію, яка зв'язує, наприклад, вміст алюмінію $Al = 1,86\%$ та $Cr = 28,8\%$ з величинами їх вмісту в сталі 35X30Ю2ТЛ. За цією ізолінією, рухаючись у бік зменшення вмісту хрому, виходячи з вимог до окалиностійкості та до ливарних властивостей, визначили вміст хрому та алюмінію – $24,4\%$ та $2,15\%$ відповідно.

Через те, що в наш час для отримання даних щодо жаростійкості конструкційного матеріалу в умовах різних температур, випробування проводять визначенням кінетичних залежностей при кожній з цих температур, тому перевага параметричного методу щодо скорочення обсягу лабораторних дослідів очевидна.

Побудована параметрична діаграма жаростійкості дала можливість спрогнозувати період безперервної роботи виробів із експериментальної хромоалюмінієвої сталі до досягнення критичної глибини корозії. Але враховуючи те, що жаростійкі деталі протягом всього терміну експлуатації не працюють безперервно за максимальної температури, то в цьому випадку досягається 15% запас у часі експлуатації.

Цілком очевидно, що ефективність використання прискореного параметричного методу випробувань зростає із збільшенням кількості температур, для яких необхідно знати характеристики металу. Привернемо увагу також до такої обставини: ширина зони на параметричній діаграмі, зайнятої експериментальними точками, приблизно однакова в обох випадках, тільки густина розташування точок у випадку випробувань за прискореним методом менша.

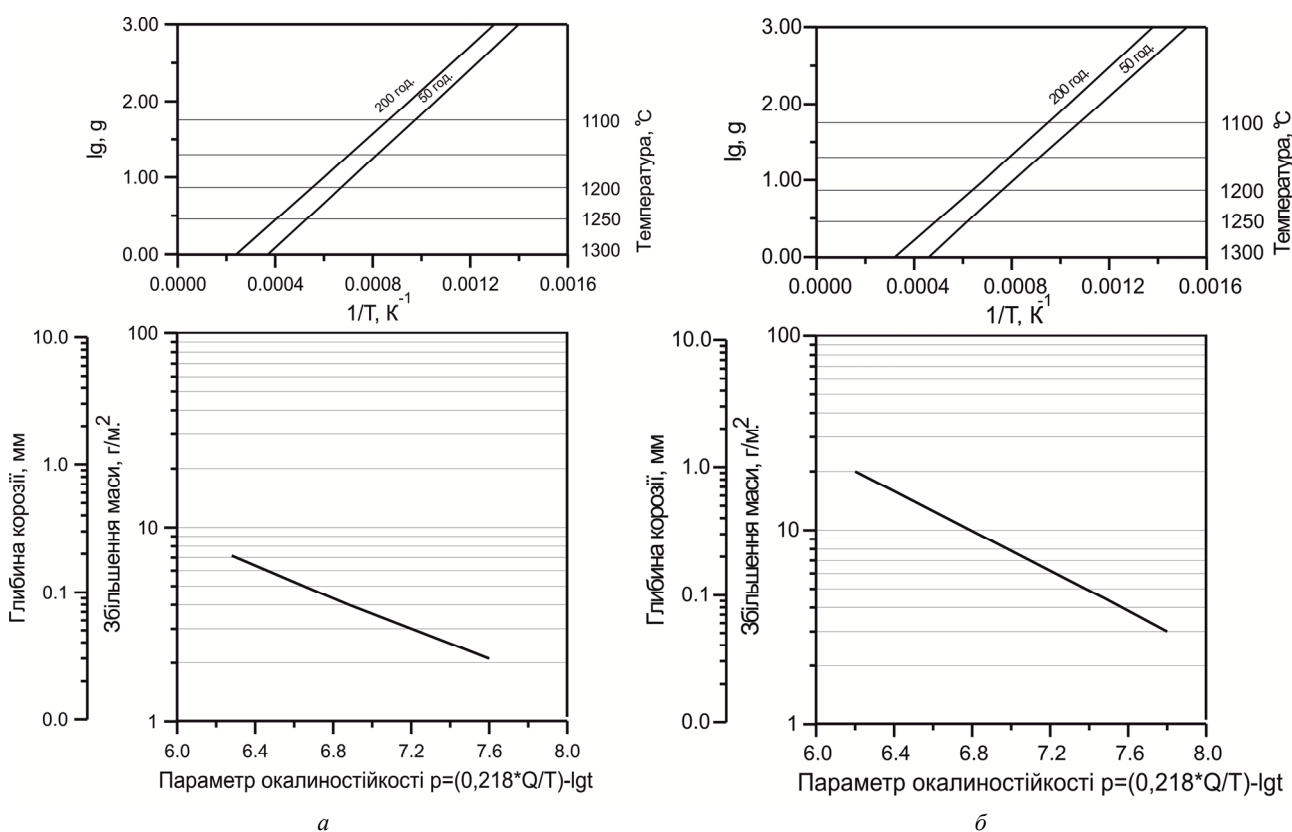


Рис. 5. Параметричні діаграми для визначення тривалості експлуатації жаростійких деталей за температури 1200 °C (а) і 1300 °C (б)

Описаний метод прискореного визначення характеристик жаростійкості металу дійсний для випадку, коли необхідно знати поведінку металу в деякій області значень температури та часу.

Метод прискорених випробувань особливо корисний для порівнювання досліджень великої кількості хімічних складів досліджуваних сплавів. У цьому випадку використання параметричних діаграм дає можливість здійснити достатньо повне порівняння їх жаростійкості (а не при окремих температурах або витримках) та зробити на основі такого порівняння більш точний вибір оптимального складу сплаву, який має найвищу жаростійкість.

Висновки

За результатами досліджень можна зробити такі висновки:

Для виготовлення насадок пальників теплоенергетичних котлів необхідно використовувати хромоалюмінієву сталь наступного хімічного складу: Cr = 28,0...30,0%, Al = 1,95...2,10%, Ti = 0,30...0,35%, C = 0,25...0,29%, Mn = 0,67...0,72%, Si = 0,95...1,03%, P та S ≤ 0,025%, яка має такі показники жаростійкості:

- збільшення маси за 100 год за температури 1200 °С, 10⁻³ кг/м² – 7,15
- збільшення маси за 100 год за температури 1300 °С, 10⁻³ кг/м² – 15,56

Отримані моделі можна використовувати для прогнозування окислювостійкості при будь-яких значеннях концентрацій хрому, алюмінію в межах нижнього та верхнього рівнів.

Подальшим напрямком роботи є розширення галузей застосування хромоалюмінієвих сталей внаслідок оптимізації хімічного складу та технологічних заходів щодо покращання ливарних, механічних та експлуатаційних властивостей.

Аннотация. В работе рассмотрены вопросы окислостойкости сталей при различных температурах с разным содержанием хрома и алюминия. Разработана методика определения оптимального химического состава жаростойких хромоалюминиевых сталей в зависимости от температурных условий и длительности эксплуатации литых деталей. Построены параметрические диаграммы для определения окислостойкости и сроков эксплуатации хромоалюминиевых сталей. Разработанные модели позволяют прогнозировать окислостойкость сталей с различными концентрациями хрома и алюминия.

Ключевые слова: окислостойкость, хромоалюминиевая сталь, параметрическая диаграмма, эксплуатационные свойства, кинетика окисления, срок эксплуатации

Abstract. In work there are the considered questions of oxidation resistance steels at different temperatures with a different maintenance of chrome and aluminums. Conformity to the law of oxidization of heat-resistant is explored steels in different gases environment. It is set that the heated air is more aggressive environment with the additive 45% of aquatic steam. The increase maintenance of chrome from 18 to 30% results in diminishment of losses of mass from 15 to 5 мг/см². addition of aluminums to chromic steels also brings to the increase of oxidation resistance studied over steels. Thus, maybe, that became containing of more than a 25% chrome with the addition 2...3% of aluminums has perspective development. For the decline of Saving energy costs and time as mathematical treatment construction of the developed models diagrams was used. The developed method allows to determine different optimum chemical compositions of heat-resistant Cr-Al steels depending on temperature terms and duration of exploitation of the poured details. The developed models allow to determine oxidation resistance and terms of exploitation of Cr-Al steels. The developed models allow with high authenticity to forecast oxidation resistance steels with different concentrations of chrome and aluminums.

Keywords: heat resistance, Cr-Al steel, parameter diagram, operating properties, kinetics of oxidation, term of exploitation

Бібліографічний список використаної літератури

1. Федоров Г.Е. Технологические свойства литейных жаростойких хромоалюминиевых сталей. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – К.: КПИ, 1977. – 208 с.
2. Лютый В.А., Платонов Е.А., Федоров Г.Е., Кузьменко А.Е. Хромоалюминиевые стали для изготовления жаростойких деталей теплоэнергооборудования // Литейное производство. – 2001. №4. – С. 13...15.
3. Федоров Г.Е., Ямшинский М.М., Верес И.А., Езжев В.В., Назаренко В.С. Улучшение структуры и свойств хромоалюминиевых жаростойких сталей технологическими параметрами плавки // Литье Украины–2010, №1, С.31-35.
4. Ващенко К.И., Жук В.Я., Лютый В.А. Безникелевая жаростойкая сталь для отливок, работающих при переменных температурах до 1200°С. // Литейное производство. – 1970, № 4. – С. 28...32.
5. Ямшинский М.М. Вдосконалення технології виплавлення жаростійких хромоалюмінієвих сталей // Металознавство та обробка металів. – 2003, № 1. – С. 42...43.
6. Никитин В.Н. Расчет жаростойкости металлов – М.: Металлургия 1976 – 208 с.
7. Францевич И.Н., Войтович Р.Ф., Лавренко В.А. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов – К.: Гостехиздат 1963 – 102 с.
8. Корнилов И.И. Железные сплавы. Т.1. – М.: Изд-во АН СССР, 1945. – 192 с.

References

1. Fedorov G.E. Tehnologicheskie svojstva litejnyh zharostojkih hromoaljuminiyevyh stalej. Dissertacija na soiskanie uchenoj stepeni kandidata tehnicheskijh nauk. Kyiv: Kyiv Politechnic Institute, 1977, 208 p.
2. Ljutj V.A., Platonov E.A., Fedorov G.E., Kuz'menko A.E. Journal of Litejnoe proizvodstvo, 2001, no 4, pp. 13...15.
3. Fedorov G.E., Yamshinskiy M.M., Veres I.A., Ezzhev V.V., Nazarenko V.S. Journal of Lit'e Ukrainy, 2010, no1, pp.31...35.
4. Vashhenko K.I., Zhuk V.Ja., Ljutj V.A. Journal of Litejnoe proizvodstvo, 1970, no 4, pp. 28...32.
5. Yamshinskiy M.M. Journal of Metaloznavstvo ta obrobka metaliv, 2003, no 1, pp. 42...43.
6. Nikitin V.N. Raschet zharostojkosti metallov (Calculation of heat-resistant of metals) Moscow: Metallurgija, 1976, 208 p.
7. Franzevich I.N., Vojtovich R.F., Lavrenenko V.A. Vysokotemperaturnoe okislenie metallov i splavov (High temperature oxidization of metals and alloys) Kyiv: Gostehizdat, 1963, 102 p.
8. Kornilov I.I. Zheleznye splavy. (Ferrous alloy) T.1. Moscow: Izd-vo AN SSSR, 1945, 192 p.