

**М.М. Ямшинський, Г.Є. Федоров, Є.О. Платонов**

## **ОПТИМІЗАЦІЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ЖАРОСТІЙКИХ ХРОМОАЛЮМІНІЄВИХ СТАЛЕЙ В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД УМОВ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ЛИТИХ ДЕТАЛЕЙ**

### **Вступ**

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

Такими матеріалами можуть бути хромоалюмінієві сталі, які у порівнянні з хромонікелевими, не мають у своєму складі дорогих і дефіцитних елементів, а термін їх експлуатації, як показала тривала апробація на теплових електростанціях України, у 4...6 разів довший [2].

Проблемою залишається оптимізація хімічного складу хромоалюмінієвих сталей в залежності від умов експлуатації литих деталей, їх маси, геометрії і габаритних розмірів.

Наприклад, досвід експлуатації насадок пальників котлоагрегатів на теплових електростанціях України показує, що термін їх роботи становить 5,5...6,5 років, у той же час міжремонтний період експлуатації котлоагрегатів – 3,5...4,0 роки [3...4]. Отже перед експлуатаційниками постає дилема: при проведенні капітальних ремонтів залишати деталі, які знаходяться ще в робочому стані, чи замінювати їх новими. У першому випадку через певний час такі деталі закінчують ресурс своєї роботи, а це сприяє погіршенню режимів роботи котлоагрегату та зниженню коефіцієнту його корисної дії, що призводить до підвищення витрат палива на одиницю електроенергії. У другому випадку заміна, ще придатних до експлуатації деталей призводить до невиправданих перевитрат дорогих легувальних елементів.

Зрозуміло, що оптимальним був би такий варіант, при якому співпадали б терміни експлуатації жаростійких деталей з міжремонтним періодом роботи котлоагрегатів.

### **Постановка задачі**

Для вирішення цієї проблеми в роботі поставлені наступні задачі:

- вибрати методику дослідження окислостійкості жаростійких сталей, яка відповідала б умовам реальної експлуатації литих деталей;
- дослідити окислостійкість хромоалюмінієвих сталей у залежності від їх хімічного складу і умов експлуатації;
- визначити оптимальний хімічний склад жаростійкої сталі для виливків, що працюють в умовах високих температур та агресивних середовищ.

## Експериментальні дані

Для визначення окалиноостійкості сталей виготовляли зразки діаметром  $10 \pm 1$  мм та висотою 20 мм, які випробовували на окалиноостійкість відповідно до вимог ГОСТ 6130-71.

Максимальна робоча температура насадок досягає  $1250^{\circ}\text{C}$ , тому нами вибрані дві критичні точки – це  $1200^{\circ}\text{C}$  та  $1300^{\circ}\text{C}$ . Такий вибір дає наочну характеристику окалиноостійкості як у межах робочих температур, так і при їх перевищенні.

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

Як кількісний показник окалиноостійкості ( $q$ ) приймали величину, яка характеризує збільшення маси зразка на одиницю його поверхні і виражається у  $\text{мг}/\text{см}^2 \cdot \text{год}$ . Окалиноостійкість розраховували за параметричним методом. Розраховування окалиноостійкості полягає у визначенні виразу для параметра і рівняння окалиноостійкості [1], тобто у знаходженні рівняння, яке пов'язує характеристику окалиноостійкості металу (питоме збільшення маси  $q$ ) з параметром окалиноостійкості.

$$q = f(p) \quad (1)$$

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

Оцінку жаростійкості матеріалу визначають через кінетичні залежності при декількох температурах та проводять досліди при чотирьох температурах, що дає достатньо надійну та наочну характеристику матеріалу при звичайних методах оцінки його жаростійкості, проте загальний об'єм досліджень буде дуже великий.

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

Великою перевагою параметричних діаграм є те, що однією лінією на ній відображено уся безліч результатів випробовувань металів на окалиноостійкість 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 [1].

Попередніми дослідженнями авторів [2...5] підтверджена доцільність використання хромоалюмінієвих сталей для виготовлення жаростійких литих деталей, які працюють в агресивних середовищах при температурах до  $1250^{\circ}\text{C}$ .

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

Хром є основним елементом, який входить до складу жаростійких сталей та сплавів. Збільшення його вмісту у залізі зсуває початок інтенсивного

окислення сталі у бік більш високих температур [6]. Із цього виходить, що із збільшенням вмісту хрому зменшується товщина плівки, яка утворюється на поверхні виробу.

Алюміній – найбільш ефективний елемент, що підвищує жаростійкість заліза і залізо хромистих 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  $2050^\circ C$ . Висока швидкість дифузії алюмінію у фериті і мала провідність оксидного шару  $Al_2O_3$  ( $Cr_2O_3$ ,  $FeO$ ) [7] обумовлюють при веденні у хромисту сталь алюмінію значне зниження швидкості утворення окалини. У цьому випадку на поверхні металу формується окалина із оксидів хрому і алюмінію.

Титан все більше використовують для покращання жаростійкості та жароміцності, оскільки він нейтралізує шкідливий вплив вуглецю. Титан утворює стійкі карбіди з високою температурою розчинення.

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

Локальну область визначення факторів встановили на основі попередніх досліджень [2, 3]. Вона становить для Cr, Al та Ti 23...28%; 1,8...3,0%; 0,20...0,45% відповідно.

Для одержання найбільш повної інформації про залежність, яка досліджувалась, було використано повний факторний експеримент  $2^3$ .

Як незалежні змінні були обрані: вміст у сталі хрому ( $X_1$ ), алюмінію ( $X_2$ ), титану ( $X_3$ ). Залежною змінною була окалиностійкість, виражена у збільшенні маси  $q$  ( $Y$ ) за 100 год.,  $10^{-3}$  кг/м<sup>2</sup>.

Опрацювання результатів виконували на ЕОМ за допомогою програми ПРИАМ.

В результаті реалізації повного факторного експерименту  $2^3$  отримали рівняння регресії.

Для збільшення маси за 100 год. При температурі  $1200^\circ C$ :

$$Y_1 = 4,21 - 1,37X_1 - 2,90X_2 - 0,26X_3 + 0,44X_1X_2 - 0,62X_1X_3 + 0,45X_2X_3 + 0,20X_1^2 + 1,66X_2^2 + 1,12X_3^2 \quad (2)$$

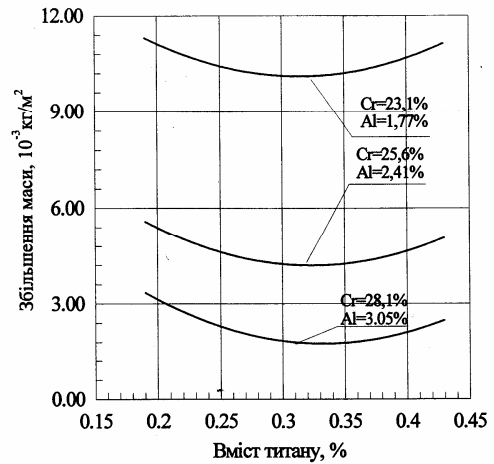
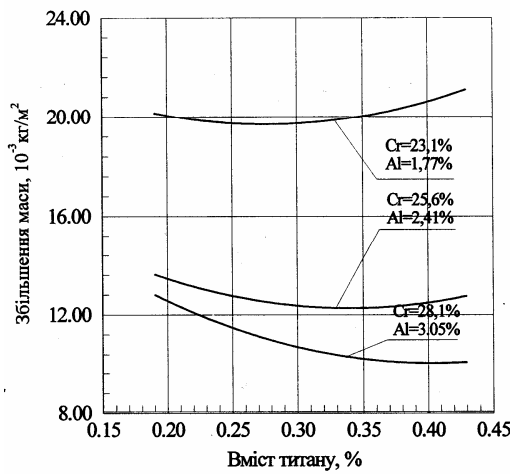
Для збільшення маси за 100 год. При температурі  $1300^\circ C$ :

$$Y_2 = 12,32 - 1,85X_1 - 2,74X_2 - 0,44X_3 + 0,73X_1X_2 - 0,92X_1X_3 + 0,56X_1^2 + 15,6X_2^2 + 0,87X_3^2 \quad (3)$$

Установлено, що із збільшенням вмісту титану у сталі (рис.1) покращується окалиностійкість, але покращання відбувається лише до певного рівня, який відповідає оптимальному вмісту титану. Для роботи у середовищі повітря при температурі до  $1200^\circ C$  оптимальна концентрація титану знаходиться в інтервалі 0,30...0,35%. Подальше збільшення вмісту титану незначно погіршує окалиностійкість сталей внаслідок часткової втрати оксидною плівкою

своїх захисних властивостей. Доцільно зазначити, що оптимум вмісту титану зміщується у бік більш високих концентрацій титану із збільшенням температури випробувань.

Роль хрому та алюмінію у тому, що вони змінюють склад, структуру і властивості утвореної окалини, а отже і швидкість окислення.

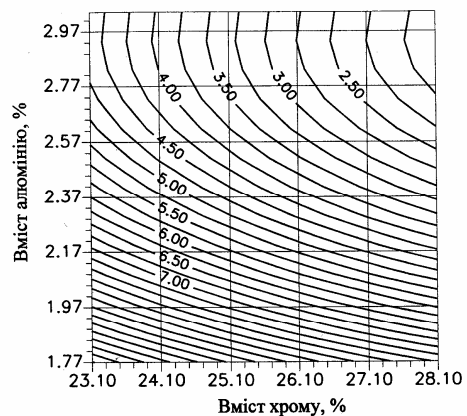
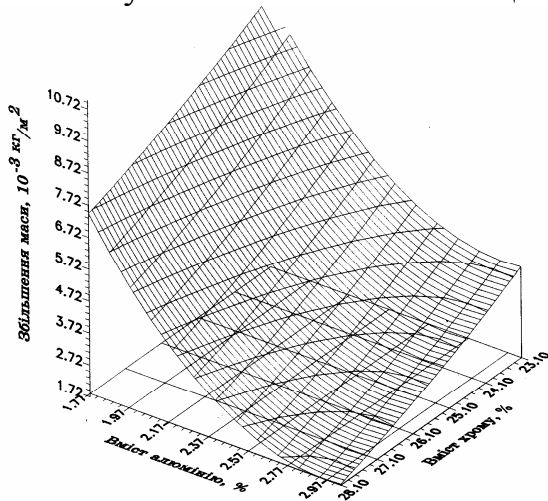


Умови: температура – 1300°C;  
Час випробування 100 год.;  
Середовище – повітря

Умови: температура – 1200°C;  
Час випробування 100 год.;  
Середовище - повітря

Рис. 1. Вплив титану на збільшення маси зразків із хромоалюмінієвих сталей

За рівнянням 2 і 3 при оптимальному вмісті титану розраховані за допомогою ЕОМ ізолнії окислостійкості у координатах вміст хрому та алюмінію в усіх можливих комбінаціях (рис.2 та рис.3)

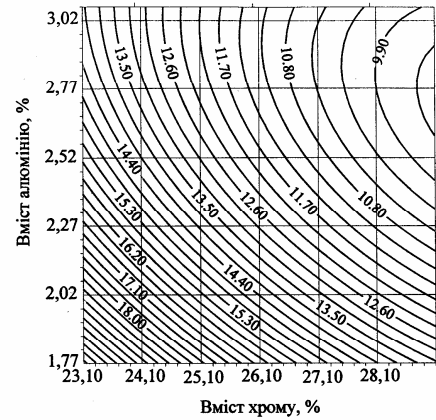
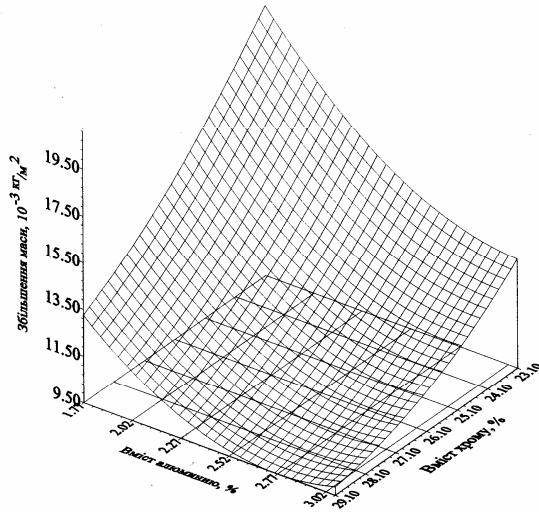


$Y_{1 \min} = 1,719$   
 $X_1 = 0,9999; X_2 = 0,8399; X_3 = 0,2199$   
 $Cr = 28,099; Al = 2,948; Ti = 0,336$

$Y_{1 \max} = 11,554$   
 $X_1 = -1; X_2 = -1; X_3 = -1$   
 $Cr = 23,1; Al = 1,77; Ti = 0,19$

Умови: температура – 1200°C;  
час випробування – 100 год.;  
середовище – повітря;  
вміст титану – 0,336%

Рис. 2. Вплив алюмінію та хрому на збільшення маси зразків із хромоалюмінієвих сталей



$$Y_{2 \min} = 1,719$$

$$X_1 = 0,9999; X_2 = 0,6399; X_3 = 0,7799$$

$$Cr = 28,099; Al = 2,819; Ti = 0,404$$

$$Y_{2 \max} = 11,554$$

$$X_1 = -1; X_2 = -1; X_3 = 0,9999$$

$$Cr = 23,1; Al = 1,77; Ti = 0,43$$

Умови: температура – 1300°C;  
 час випробовування – 100 год.;  
 середовище – повітря;  
 вміст титану – 0,336%

Рис. 3. Вплив алюмінію та хрому на збільшення маси зразків із хромо-алюмінієвих сталей

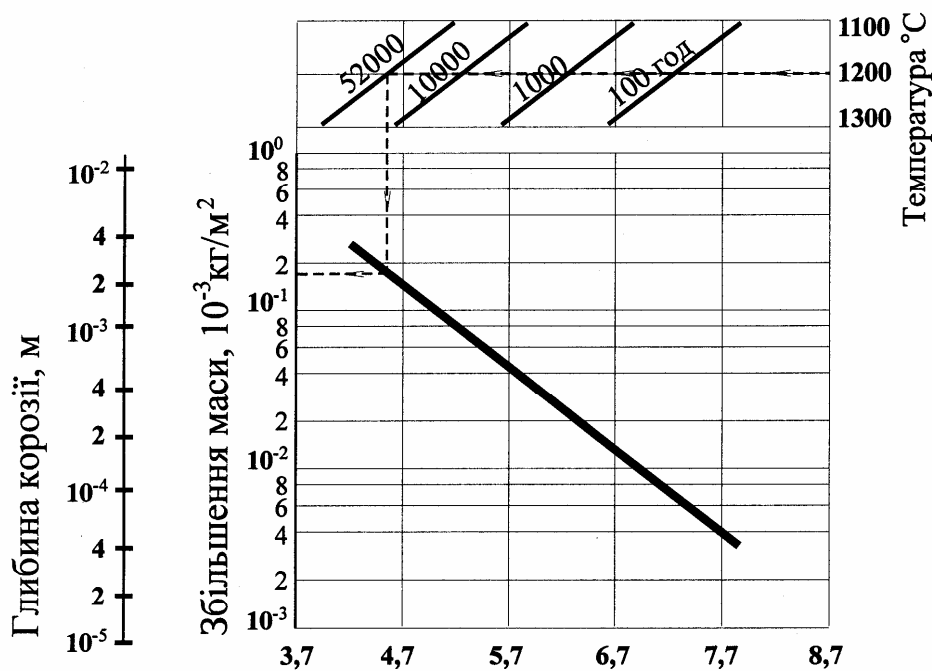
Установлено, що збільшення вмісту алюмінію більш інтенсивно, у порівнянні з хромом, підвищує окалинотійкість усіх досліджених сталей, внаслідок утворення на поверхні оксидної плівки  $\alpha$ - $Al_2O_3$ . Підвищення окалинотійкості внаслідок введення алюмінію пояснюється тим, що він зменшує розчинність вуглецю та сприяє утворенню однофазної структури сталі. можна вважати, що алюміній дифундує до поверхні окислення, де утворює міцну та щільну плівку оксидів або шпінелей на базі  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , через яку дифузія іонів здійснюється повільніше, ніж через шар окалини, яка складається з оксидів заліза та хрому. Для забезпечення достатньо високої окалинотійкості при температурі 1200°C концентрація хрому та алюмінію повинна бути у металі не меншою 25% та 2,4...2,8% відповідно. Але з попередніх досліджень [2, 5] установлено, що для забезпечення найкращих ливарних та механічних властивостей вміст алюмінію у сталі не повинен перевищувати 1,70...2,10%.

Для сталі 25X28Ю2ТЛ були проведені аналогічні дослідження окалинотійкості при температурах 1200°C та 1300°C, протягом 100 год.

За результатами випробовувань розраховані:

- показник ступеня параболи кінетичного закону окислення  $n = 1,77$ ;
- вираз параметра жаростійкості  $p = 13517 / (T + 273) \lg t$ .

Використовуючи параметричний метод визначення жаростійкості побудована параметрична діаграма жаростійкості (рис. 4), за якою підтвердилися як теоретичні розрахунки, так і результати експлуатації. Корозія стінки жаростійкої деталі із сталі 25X28Ю2ТЛ досягає критичної глибини  $h = 2,5$  мм за 52000 год.



$$\text{Параметр окалиностійкості, } p = \frac{13517}{(T+273)} - \lg t$$

Рис. 4. Параметрична діаграма жаростійкості сталі 25X28Ю2ТЛ

Але враховуючи вимоги, що період роботи теплоенергетичного блоку становить 35000 год., то і насадки з нового матеріалу повинні відповідати цьому терміну експлуатації.

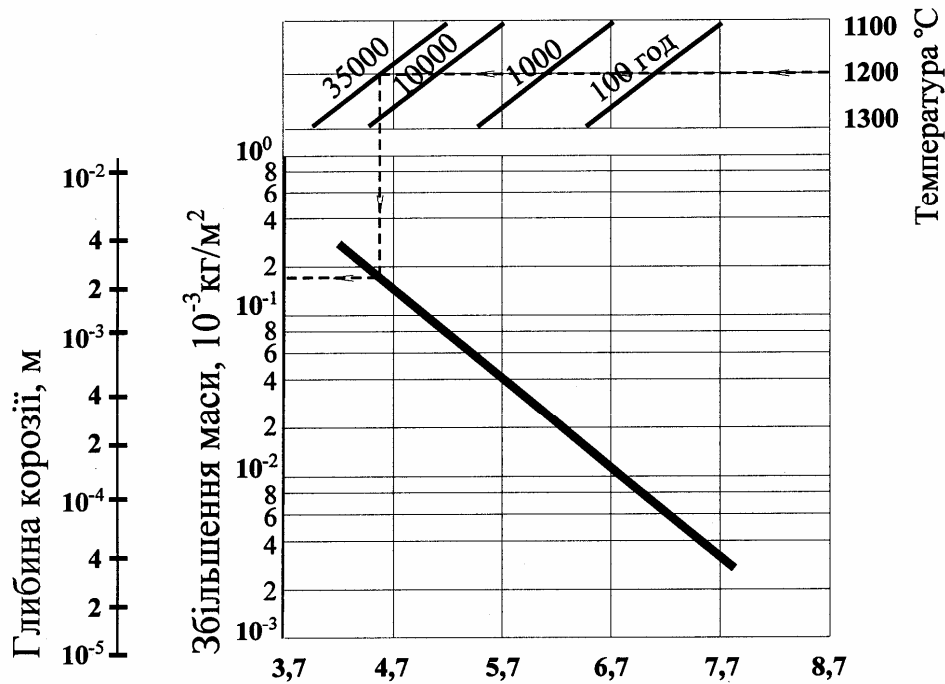
За графіком, рис.1, для температури 1200°С, визначили оптимальний вміст титану – 0,34%.

За графіком, рис.2, визначили ізолінію, яка зв'язує вміст алюмінію Al = 1,86% та Cr = 27,8% за величинами їх вмісту в сталі 25X28Ю2ТЛ. 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 2,06% відповідно.

Відповідно до даних розраховувань була виплавлена експериментальна хромоалюмінієва сталь, виготовлені зразки та проведені випробовування на окалиностійкість.

Аналогічно, як і для сталі 25X28Ю2ТЛ, було побудовано параметричну діаграму жаростійкості для експериментальної сталі, рис. 5. Для її побудови були розраховані:

- показник ступеня параболи кінетичного закону окислення  $n = 1,70$ ;
- вираз параметра жаростійкості  $p = 13302 / (T + 273) - \lg t$ .



$$\text{Параметр окалиностійкості, } p = \frac{13302}{(T+273)} - \lg t$$

Рис. 5. Параметрична діаграма жаростійкості експериментальної хромоалюмінієвої сталі

Побудована параметрична діаграма жаростійкості дозволила спрогнозувати період безперервної роботи із експериментальної хромоалюмінієвої сталі до досягнення критичної глибини корозії за 35000 год. Але враховуючи те, що жаростійкі деталі протягом всього терміну експлуатації не працюють безперервно при максимальній температурі, то в цьому випадку досягається 15% запас у часі експлуатації.

## Висновки

За результатами досліджень можна зробити такі висновки:

1. Для виготовлення насадок пальників теплоенергетичних котлів необхідно використовувати хромоалюмінієву сталь наступного хімічного складу: Cr = 23,0...24,0%, 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  $\leq$  0,025%, яка має такі показники жаростійкості:

- збільшення маси за 100 год. при температурі 1200°C,  $10^{-3} \text{ кг/м}^2$  - 7,15
- збільшення маси за 100 год. при температурі 1300°C,  $10^{-3} \text{ кг/м}^2$  - 15,56
- час досягнення критичної глибини корозії, h = 2,5 мм, год - 35000

та ливарні властивості:

- рідкотекучість при 1580°C, мм - 620
- лінійна усадка, % - 1,85
- тріщиностійкість,  $\text{см}^2$  - 1,35

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

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

## Література

1. Никитин В.Н. Расчет жаростойкости металлов – М.: Металлургия 1976 – 208 с.
2. Федоров Г.Є. Технологические свойства литейных жаростойких хромоалюминиевых сталей. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – К., 1977. – 208 с.
3. Ващенко К.И., Жук В.Я., Лютый В.А. Безникелевая жаростойкая сталь для отливок, работающих при переменных температурах до 1200°C. // Литейное производство. – 1970, № 4. – С. 28...32.
4. Хромоалюминиевые стали для изготовления жаростойких деталей теплоэнергооборудования. / Лютый В.А., Платонов Е.А., Федоров Г.Є., Кузьменко А.Е. Литейное производство. – 2001, № 4. – С. 13...15.
5. Ямшинский М.М. Вдосконалення технології виплавлення жаростійких хромоалюмінієвих сталей // Металознавство та обробка металів. – 2003, № 1. – С. 42...43.
6. Акимов П.В. Учение о коррозии и защита металлов – М.: Металлургиздат 1949 – 170 с.
7. Францевич И.Н., Войтович Р.Ф., Лавренко В.А. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов – К.: Гостехиздат 1963 – 102 с.