



УДК 621.745.55

Поступила 05.10.2013

М. М. ЯМШИНСКИЙ, Г. Е. ФЕДОРОВ,
Е. А. ПЛАТОНОВ, Национальный технический университет Украины «КПИ»

ФИЗИЧЕСКИЕ И СПЕЦИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛИТЕЙНЫХ ХРОМОАЛЮМИНИЕВЫХ СТАЛЕЙ

Исследовано влияние хрома, алюминия, титана и РЗМ в широком диапазоне их концентраций на физические и специальные свойства жаростойких сталей для изготовления литых деталей, работающих в агрессивных средах до 1250 °С. Установлено, что при оптимальном соотношении основных компонентов стали имеют высокую окислительную стойкость, удовлетворительные литейные и механические свойства, позволяющие изготавливать детали различные по массе, геометрии и габаритных размеров. Изучены теплопроводность и электропроводность хромоалюминиевых сталей. Рекомендованы марки сталей для конкретных условий эксплуатации.

Influencing of chrome, aluminium, titan and RZM is explored in the wide range of their concentrations on physical and special properties of heat-resistant steels for making of the poured details, working in aggressive environments to 1250 °C. It is set that at optimum correlation of basic components became have high heat resistance, satisfactory casting and mechanical properties, allowing to make different mass, geometry and overall sizes. Heat conductivity and conductivity of chromium-aluminum steel is studied. The brands of steels are recommended for concrete external environments.

Литейные среднеуглеродистые хромоалюминиевые стали относят к новым литейным материалам. Из них изготавливают литые детали, работающие в условиях высоких температур и агрессивных сред (тепловая энергетика, металлургия, химическая промышленность и др.). Технологические свойства этих сталей (литейные и механические свойства, обрабатываемость, свариваемость, прокатываемость) изучены достаточно, а специальные и физические, т. е. такие, которые проявляются во время эксплуатации изделий (окислительная стойкость, термостойкость, теплопроводность, электросопротивление и др.), практически не изучены. Знание этих характеристик позволяет обосновано выбирать соответствующие отрасли использования этого материала как с учетом условий эксплуатации, так и с учетом литейных свойств на основании корректировки химического состава, т. е. определения соотношения основных компонентов, которые входят в состав сталей.

В работе поставлены такие задачи:

- изучить окислительную стойкость сталей в разных средах: в атмосфере воздуха, при наличии в газовой среде углекислого газа и водяного пара;
- определить характер изменения теплопроводности и электропроводности в зависимости от химического состава хромоалюминиевых сталей;
- изучить возможность использования процессов микролегирования и модифицирования сталей для улучшения этих характеристик.

Хром и алюминий являются основными легирующими элементами, которые обеспечивают высокую окислительную стойкость сталей, т. е. придают металлу свойства противостоять при высоких температурах химическому действию – окислению в различных газовых средах [1]. Роль этих элементов состоит, в первую очередь, в том, что они изменяют состав, структуру и свойства окисной пленки, которая образуется на поверхности изделия, а следовательно, и скорость окисления металла изделия. Однако до сих пор не установлено оптимальное соотношение этих элементов, при котором образуется стабильная, прочная и плотная защитная пленка, которая обеспечивала бы максимальную окислительную стойкость изделий, при этом не ухудшала бы термостойкость и ростоустойчивость стали.

Для определения оптимальных концентраций хрома и алюминия изучена окислительная стойкость сталей со средним содержанием углерода 0,25–0,35%, хрома – от 17 до 37 и алюминия – от 1 до 7%. Испытание образцов диаметром 10 мм и длиной 20 мм осуществляли в трубчатой печи при температуре 1200 °С на протяжении 100 ч. Окислительную стойкость определяли в атмосфере перегретого воздуха и других газовых средах, в которых работают жаростойкие изделия.

На рис. 1 показано изменение массы образцов в атмосфере перегретого воздуха в зависимости от содержания алюминия в хромистых сталях. Ана-

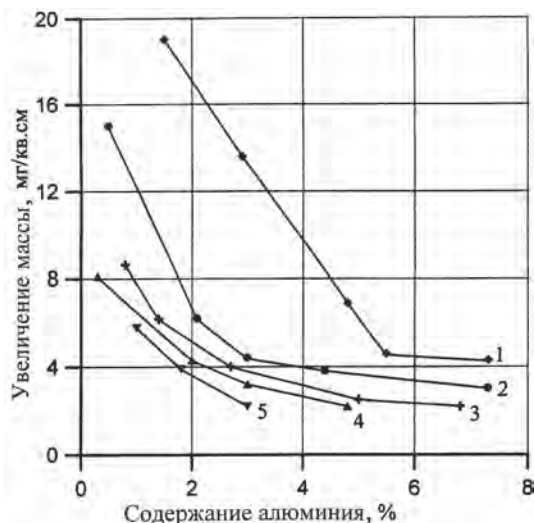


Рис. 1. Окалиностойкость хромоалюминиевых сталей (условия испытания: 1200 °С, воздух, 100 ч): 1 — 17% Cr; 2 — 22% Cr; 3 — 25% Cr; 4 — 29% Cr; 5 — 37% Cr

Из результатов показывает, что увеличение содержания алюминия резко повышает окалиностойкость всех исследованных сталей (уменьшается прирост массы). Для обеспечения достаточно высокой окалиностойкости (увеличение массы на 4–6 мг/см² за 100 ч) сталь должна содержать 25–27% хрома и 2–4% алюминия. Последующее повышение алюминия не способствует заметному улучшению окалиностойкости в приведенных условиях и снижает литейные и механические свойства сталей. Увеличение концентрации алюминия можно рекомендовать только для повышения рабочей температуры и при изготовлении отливок простой конфигурации.

Минимальное количество хрома в сталях для образования защитной пленки оксида Cr₂O₃ на поверхности изделия должно быть не меньше 18–20%.

Рентгенографическим и микрохимическим анализами оксидов, которые образуются на поверхности изделия, установлено, что сталь, легированная 17% Cr и 2–4% алюминия, не может быть использована для изготовления литых деталей, которые работают при температурах выше 1000 °С, поскольку окалина, образованная на поверхности изделий из такой стали, содержит большое количество железа в составе шпинели FeO·Cr₂O₃ кроме включений оксидов Cr₂O₃ и α-Al₂O₃. Защитные свойства такой пленки значительно хуже, чем пленки на основе α-Al₂O₃ или шпинели CrO·Al₂O₃.

Исследования оксидов, образованных на поверхности изделий в сталях с 25–30% Cr и 2–3% Al, показывают, что защитная пленка состоит на 95–97% из оксидов α-Al₂O₃. На внутренней поверхности пленки, т. е. на границе раздела «металл-

оксид», выявлено повышенное содержание оксида Cr₂O₃ и до 1,0–1,5% оксидов железа. Пленка такого оксида имеет высокие защитные свойства и изделия длительное время могут работать при температурах до 1250 °С.

Исследованиями кинетики окисления установлено, что повышение содержания алюминия в сталях до 3% приводит к резкому снижению скорости окисления металла, при этом существенно изменяется время «инкубационного» периода окисления: 2,5 ч — для стали без алюминия; 1,5 ч — для стали с 1% алюминия и 0,4 ч — для стали с 3% алюминия. Изменяется и закономерность окисления. Если для стали 30X25Л окисление происходит по закону, приближающемуся к параболическому, то для стали 30X25ЮЗЛ более справедливым является логарифмический закон.

Изучение кинетики окисления стали, структуры и свойств пленок оксидов показало, что у сплавов системы Fe-Cr-Al в начале окисления (первые 10–15 мин) на поверхности изделия образуется слой оксидов, содержание металлов в которых приблизительно отвечает химическому составу стали. Во время «инкубационного» периода (20–10 мин) из металла в окалину диффундирует алюминий, который имеет высокую диффузионную способность и термодинамическую активность, и в меньшей мере хром. Относительное количество фаз, которое образовалось в начале окисления, начинает изменяться в сторону увеличения количества оксидов Al₂O₃ и Cr₂O₃. Окончательное соотношение этих оксидов в окалине после завершения «инкубационного» периода зависит от содержания хрома и алюминия в стали и температуры окружающей среды.

Максимально защищает поверхность изделия от окисления при высоких температурах пленка, которая состоит из Cr₂O₃ с внутренними частицами оксидов Al₂O₃ — при высоком содержании хрома (> 24%) и низком — алюминия (не более 1,5%); из шпинели (Al, Cr)₃O₄ с частицами оксидов железа и хрома и их растворов — при высоком содержании в стали хрома (> 25%) и алюминия — от 1,5 до 3,0%; из α-Al₂O₃ — при высоком содержании хрома (> 27%) и алюминия (> 3%).

Стали, которые образуют на поверхности изделия защитный слой из оксидов α-Al₂O₃, имеют наивысшую окалиностойкость, их можно использовать для изготовления литых деталей, работающих при температурах до 1300–1350 °С.

Во время сжигания топлива (например, на тепловых электростанциях) образуется смесь газов CO₂, CO, H₂O (пар) и N₂. На металлические материалы каждый из этих газов (или их смеси) действует агрессивнее, чем перегретый воздух.

С целью изучения окалиностойкости в атмосфере CO_2 и H_2O (пар) исследованы образцы хромистой среднеуглеродистой стали, легированной алюминием до 5%. Результаты исследований показаны на рис. 2.

С увеличением содержания алюминия окалиностойкость хромистой стали увеличивается во всех исследованных средах. Несмотря на то что процессы взаимодействия элементов стали с окислительными средами разные, состав и структура пленок оксидов практически одинаковы. Содержание оксидов железа в окалине увеличивается только на 1,0–1,5%. Окалина состоит на 90–95% из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Следовательно, хромоалюминиевые стали с содержанием 1,5–3,5% алюминия имеют высокотемпературную коррозионную стойкость в средах, которые содержат углекислый газ и водяной пар. Изделия, изготовленные из таких сталей, могут работать в таких средах при температурах до 1250 °С.

Поскольку редкоземельные металлы (РЗМ) существенно улучшают литейные и механические свойства хромоалюминиевых сталей, и учитывая разные толкования в технической литературе относительно влияния РЗМ на жаростойкость сталей, изучено их влияние на окалиностойкость стали 30Х30Ю2ТЛ.

Установлено, что присадка до 0,20–0,25% РЗМ мало влияет на окалиностойкость хромоалюминиевой стали (рис. 3).

Обработка стали большим количеством РЗМ снижает окалиностойкость стали в результате увеличения мест расположения точечной коррозии,

наличие которой становится особенно заметным после длительных испытаний. Однако в условиях тепловых смен окалина, которая образуется на изделиях, изготовленных из стали, обработанной 0,20–0,25% РЗМ, имеет лучшее сцепление с поверхностью металла, что тормозит ее скалывание.

Расшифровка химического и фазового составов пленок оксидов на сталях, обработанных редкоземельными металлами, затруднена из-за небольшого количества оксидов РЗМ и сложности их идентификации. Можно отметить только не прямое действие РЗМ в формировании слоя оксида – некоторое снижение оксидов железа в окалине.

Тепловые свойства стали, прежде всего теплопроводность, оказывают решающее влияние на условия получения качественных отливок, режимы термической обработки и играют большую роль во время эксплуатации литых деталей в условиях высоких температур и тепловых смен.

Электрические свойства очень важны во время эксплуатации литых элементов в качестве нагревателей и при электроплавке стали.

Исследовано влияние хрома и алюминия на теплопроводность и электропроводность хромоалюминиевых сталей в диапазоне концентраций хрома от 13 до 27% и алюминия – до 1,42%. Изучение характеристик осуществляли по методике [2] в интервале температур 20–1000 °С. Результаты исследований показаны на рис. 4.

Теплопроводность осуществляется электронами и колебаниями атомов кристаллической решетки [3], а поскольку легирование железа хромом и алюминием сопровождается искажением кри-

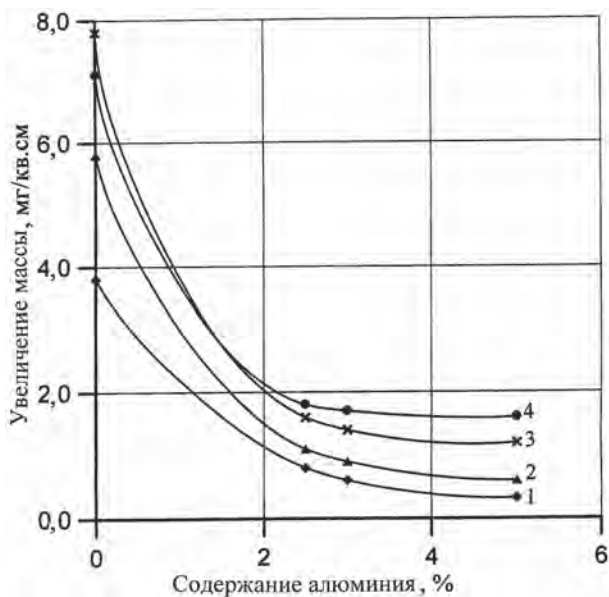


Рис. 2. Окалиностойкость стали 30Х25Л в различных средах (условия испытания: 1200 °С, 100 ч): 1 – воздух; 2 – воздух + 25% H_2O ; 3 – воздух + 45% CO_2 ; 4 – воздух + 45% H_2O

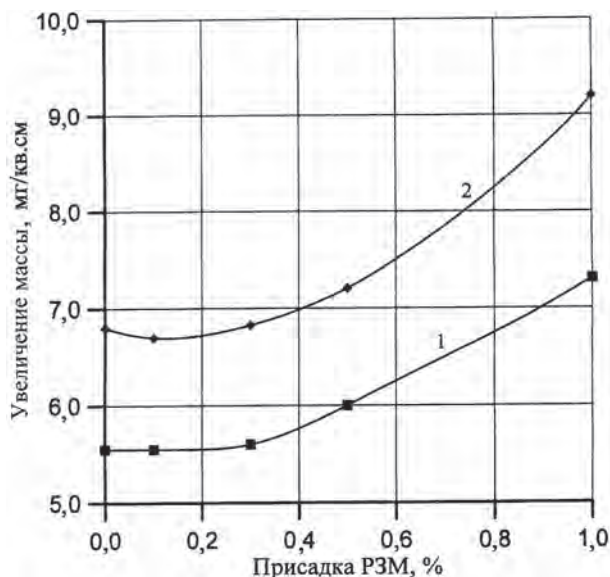


Рис. 3. Влияние РЗМ на окалиностойкость стали 30Х30Ю2ТЛ (условия испытания: 1200 °С, 100 ч): 1 – воздух; 2 – воздух + 45% H_2O

сталлической решетки, изменением структурных составляющих, нарушением однородности металла и приводит к рассеиванию электронов. Следовательно, повышение концентрации легирующих элементов способствует снижению этих физических характеристик.

Повышение температуры легированного металла увеличивает амплитуду колебания атомов, что также способствует рассеиванию электронов и уменьшению теплопроводности и электропроводности.

Снижение теплопроводности высоколегированных хромоалюминиевых сталей способствует росту первичного зерна во время кристаллизации металла в отливке и развитию дефектов усадочно-го характера.

Электропроводность металла характеризуется процессом переноса электрического заряда электронами и определяется плотностью электронов проводимости и скоростью их дрейфа в металле, поэтому существенно влияет на тех-

нологические показатели работы плавильных агрегатов.

Практика подтверждает, что ферритные стали, к которым относятся сплавы системы Fe-Cr-Al, характеризуются наивысшим электросопротивлением, следовательно, для изготовления нагревателей различных изделий такие стали должны содержать 25–30% хрома и 3–5% алюминия.

Исследовано влияние титана и РЗМ на физические свойства хромоалюминиевой стали 35Х30Ю2Л. Результаты исследований показаны на рис. 4, в, г соответственно.

Как видно из рис. 4, изменение концентрации титана до 1,0% уменьшает физические свойства хромоалюминиевой стали. Сущность этого процесса такая же, как и после легирования железа хромом и алюминием, но поскольку концентрация титана значительно меньше, то теплопроводность и электропроводность сталей меньше.

Присадка РЗМ до 0,15% (рис. 4, г) почти на полторы единицы снижает теплопроводность ме-

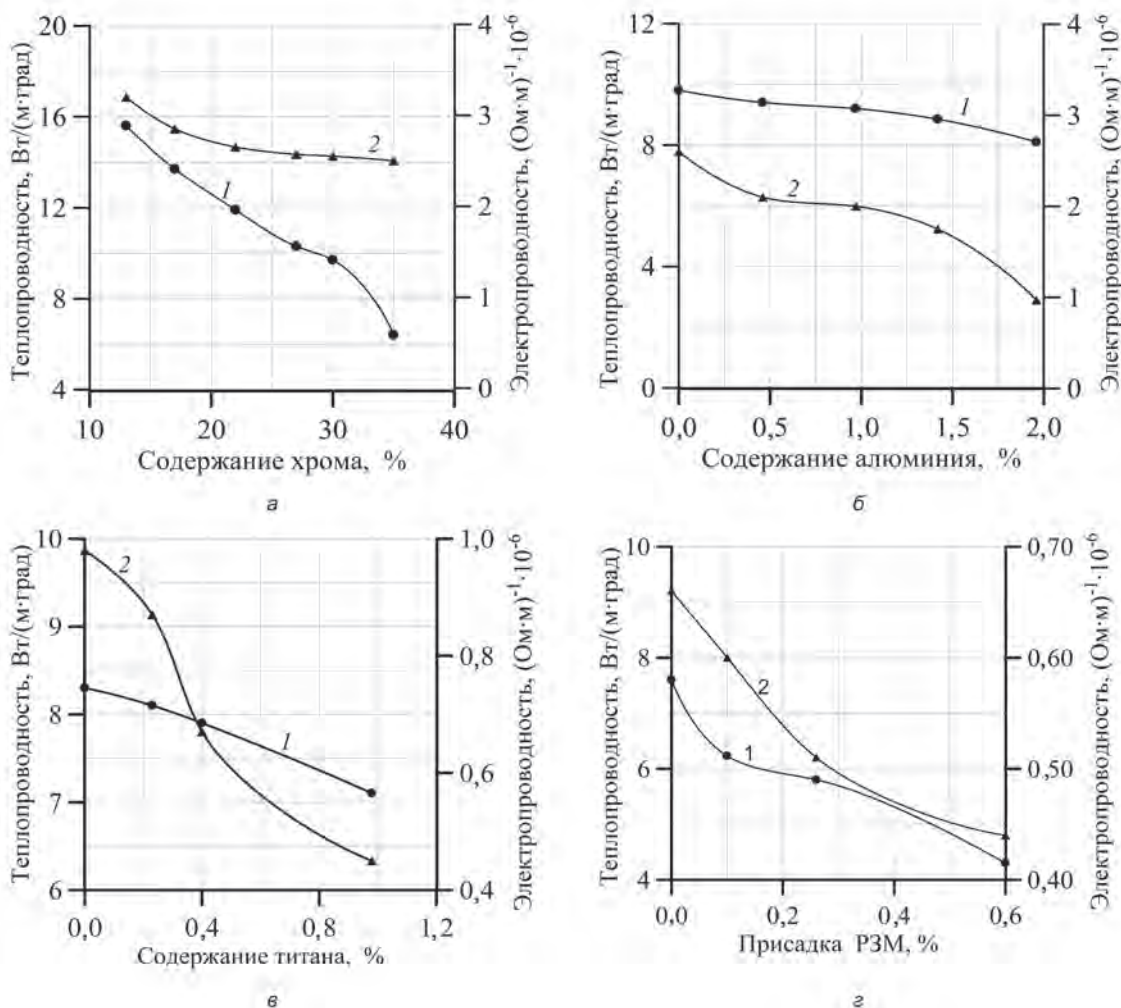


Рис. 4. Зависимость теплопроводности (1) и электропроводности (2) жаростойких сталей от содержания в них хрома (а), алюминия (б), титана (в) и РЗМ (г)

талла, очевидно, в результате глубокого раскисления металла, его дефосфорации и десульфурации и перевода неметаллических включений из остроугольной формы в глобулярную.

Проведенные исследования показывают, что наилучший комплекс технологических и специальных свойств имеет сплав на основе железа с содержанием 25–32% хрома и 1,5–3,0% алюминия. Для обеспечения высокой окислостойкости и длительной эксплуатации изделий при температурах до 1250 °С содержание этих элементов должно находиться на верхней границе, т. е. 30–32% хрома и не менее 2,0% алюминия.

Для изготовления крупногабаритных тонкостенных отливок, которые работают до 1150–1200 °С, содержание хрома и алюминия несколько можно снизить, а заливку форм осуществлять при максимально возможной температуре металла (1600–1620 °С).

Вредное влияние углерода на окислостойкость частично или полностью устраняется легированием стали титаном в количестве 0,25–0,60%, при этом отливки, которые работают в условиях повышенных внешних нагрузок, необходимо изго-

тавливать из жаростойких хромоалюминиевых сталей, легированных 0,5–0,6% титана.

В тех случаях, когда необходимо изготавливать изделия несложной конфигурации, которые работают в условиях высоких температур (до 1200 °С) заданный промежуток времени, можно воспользоваться приведенными результатами исследований и рекомендациями и выбрать сталь другого химического состава, но в следующем диапазоне концентраций элементов: С – 0,25–0,45%; Cr – 24–32; Al – 1,0–3,0; Ti – 0,25–0,60%; PЗМ (по присадке) – 0,15–0,25%.

Теоретический анализ и полученные экспериментальные данные относительно специальных свойств жаростойких сталей с хромом и алюминием позволили предложить как литейный материал для изготовления тонкостенных крупногабаритных литых деталей топливосжигающих устройств тепловых электростанций и металлургического оборудования сталь (рабочие температуры до 1250 °С) 35Х30Ю2ТЛ, а для изготовления простых по конфигурации литых деталей, которые работают при температурах до 1150–1200 °С, – сталь 30Х24Ю3ТЛ.

Литература

1. Щедров К. П., Гакман Э. П. Жаростойкие материалы. М.; Л.: Машиностроение, 1965.
2. Микрюков В. Е. Теплопроводность и электропроводность металлов и сплавов. М.: Металлургиздат, 1959.
3. Гудремон Э. Специальные стали. Т. 1. М.: Металлургия, 1966.