

# Повышение ресурсоспособности деталей арматуры стекловаренных печей методом экономного легирования

Л.В. Ананьевская, начальник центральной контрольной лаборатории, к.т.н., ст.н.с.,  
ЗАО «Киевское Центральное конструкторское бюро арматуростроения»

**Ш**ирокое применение в качестве жаростойких находят стали и сплавы, из которых изготавливают литые детали оборудования термических печей: сопла газовых горелок, подовые плиты, загрузчики шихты и др. От этих деталей требуется высокое сопротивление окалинообразованию при относительно невысоких прочностных свойствах. Для изготовления указанных деталей в настоящее время применяются высоколегированные стали аустенитного класса и сплавы на никелевой основе, содержащие дорогостоящие легирующие элементы. Принимая во внимание весьма ограниченный срок службы деталей печного оборудования и, вследствие этого, необходимость их частой замены, разработка новых жаростойких материалов в сочетании с применением недефицитных и дешевых легирующих элементов является одной из актуальных задач в проблеме повышения долговечности сталей и сплавов, увеличения температурного предела их работы и экономии расхода дорогостоящих легирующих добавок.

В качестве основных легирующих элементов были выбраны алюминий, являющийся наиболее эффективной добавкой, повышающей жаростойкость, отличающийся дешевизной и недефицитностью, а также хром, как основной легирующий компонент жаростойких сплавов. Кроме того, принимая во внимание отдельные противоречивые данные о влиянии углерода на жаростойкость сплавов вообще и специфический характер этого влияния на жаростойкость железоалюминиевых сплавов, был проанализирован характер влияния углерода на показатели жаростойкости сплавов Fe-Al-C, структура которых соответствовала области  $\alpha$ -твердого раствора алюминия в железе в сочетании с алюмокарбидной фазой – К-фазой, то есть, области, наиболее интересной с точки зрения жаростойкости и наименее изученной. Хром добавляли также с целью повышения жаростойкости посредством, во-первых, участия его в образовании защитной окисной пленки на поверхности сплавов, а во-вторых, влияния на структурное состояние матрицы и его изменение в процессе высокотемпературного окисления.

Объектом исследования являлись сплавы на железоалюминиевой основе с различными содержаниями углерода и добавками хрома.

Критерием жаростойкости являлось увеличение веса образцов в процессе испытания образцов. Жаростойкость сплавов исследовали в окислительной атмосфере лабораторной муфельной печи при температурах 900,

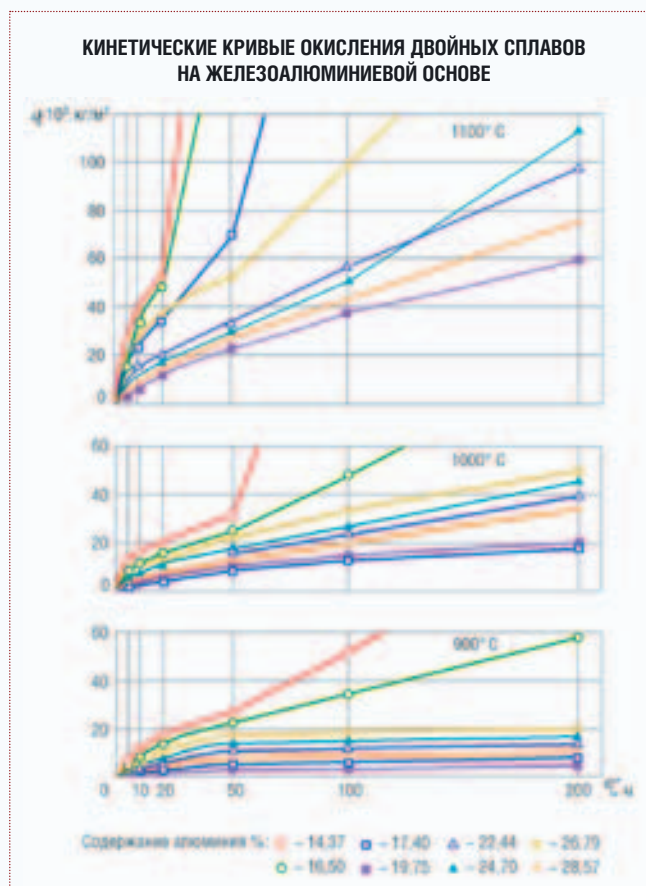


Рис. 1. Жаростойкость двойных железоалюминиевых сплавов

1000, 1100 и 1200° С и изотермических выдержках 1, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 и 1000 часов.

Результаты испытаний на жаростойкость сплавов с возрастающей концентрацией алюминия (рис. 1) показали, что сплавы с 14,37 и 16,5% алюминия теряли жаростойкость после 20 часов окисления при 900° С и 10 часов окисления при 1000 и 1100° С. Сплавы с 19,75-28,5% алюминия окислялись по параболическому закону при всех температурах испытания, а сплав с 17,4% алюминия при 900 и 1000° С окислялся по закону параболы, а при 1100° С катастрофически окислялся после 50 часов изотермической выдержки. Расчет и температурная зависимость кинетических параметров окисления свидетельствовали об изменении в механизме процесса формирования окалины.

Расчет скорости окисления сплавов показал, что концентрационный интервал алюминия, обеспечивающий максимальную жаростойкость, сужается по мере увеличения температуры испытаний (рис. 2).

Номер сплава		1	2	3	4	5	6	7	8
Содержание элементов, масс. %									
Al	по расчету	14,0	16,0	18,0	20,0	22,0	24,0	26,0	28,0
	по данным хим. анализа	14,37	16,50	17,40	19,75	22,44	24,70	26,79	28,57
Fe		основа	—//—	—//—	—//—	—//—	—//—	—//—	—//—

Содержание других элементов во всех сплавах находится в пределах: С – 0,04-0,07; S – 0,005-0,008; P – 0,006-0,009; Са – 0,0105-0,012.

Таблица 1. Химический состав двойных сплавов на железоалюминиевой основе, масс. %

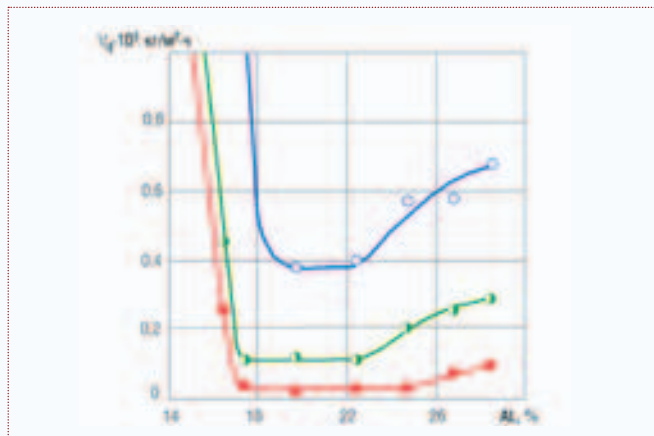


Рис. 2. Влияние содержания алюминия на скорость окисления железоалюминиевых сплавов при различных температурах (°C): ● - 900; ● - 1000; ○ - 1100.

Изучение структурных изменений в матрице сплавов в процессе испытаний на жаростойкость с помощью магнитного анализа и ядерного  $\gamma$ -резонанса позволило установить, что причиной интенсивного окалинообразования на поверхности сплавов и потери жаростойкости является образование в матрице микрообъемов  $\alpha$ -Fe, связанное с недостатком алюминия и быстрым расходом его на формирование окисной пленки.

С целью дополнительного повышения жаростойкости железоалюминиевых сплавов за счет улучшения защитных свойств образующейся окарины они были легированы углеродом и хромом (таблица. 2). Микроструктура сплавов

представляет собой  $\alpha$ -твердый раствор алюминия и хрома в железе и частицы железоалюминиевого карбида – K-фазы, количество которой возрастает с ростом концентрации углерода. Методом электронной оже-спектроскопии установлено, что растворимость углерода в K-фазе тем выше, чем выше его содержание в сплаве. С помощью высокотемпературного рентгеноструктурного анализа показано, что при повышении температуры происходит увеличение общего количества K-фазы за счет вторичных ее выделений. Хром способствует интенсификации процесса образования вторичных выделений K-фазы, смещая его начало в область более низких температур и увеличивая количество выделившихся частиц.

Результаты испытаний на жаростойкость (рис. 3, 4, 5) показали, что добавки углерода в двойные железоалюминиевые сплавы незначительно влияют на сопротивление окислению при 1000° С, оказывают заметное положительное влияние при температуре 1100° С и способствуют резкому повышению жаростойкости при температуре 1200° С. Введение 2 и 4% хрома в углеродсодержащие железоалюминиевые сплавы сопровождается снижением скорости окалинообразования при всех температурах испытания; при концентрации хрома 6% и температурах 1000 и 1100° С отмечено почти полное прекращение процесса окисления с установлением постоянной минимальной скорости образования окарины. Наилучшей жаростойкостью, отличались сплавы, содержащие 2% хрома и 0,25-1,25% углерода, а также 4% хрома и 0,25-0,50% углерода. Сплавы с 6% хрома

Номер сплава	Содержание элементов, масс. %						Fe
	Al		C		Cr		
	по расчету	по данным хим. анализа	по расчету	по данным хим. анализа	по расчету	по данным хим. анализа	
9	20,0	20,2	0,1	0,06	—	—	основа
10	—//—	19,65	0,25	0,23	—	—	
11	—//—	19,5	0,5	0,47	—	—	
12	—//—	20,67	1,25	1,21	—	—	
13	—//—	19,9	0,1	0,04	2,0	1,96	
14	—//—	20,55	0,25	0,26	2,0	1,92	
15	—//—	19,48	0,5	0,46	2,0	1,92	
16	—//—	19,81	1,25	1,27	2,0	1,95	
17	—//—	20,45	0,1	0,08	4,0	4,02	
18	—//—	20,1	0,25	0,26	4,0	3,91	
19	—//—	19,7	0,5	0,48	4,0	3,8	
20	—//—	19,5	1,25	1,23	4,0	4,12	
21	—//—	19,74	0,1	0,08	6,0	5,88	
22	—//—	20,62	0,25	0,24	6,0	6,11	
23	—//—	19,3	0,5	0,51	6,0	6,04	
24	—//—	19,6	1,25	1,23	6,0	5,93	

Таблица 2. Химический состав железоалюминиевых сплавов, содержащих углерод и хром, масс. %

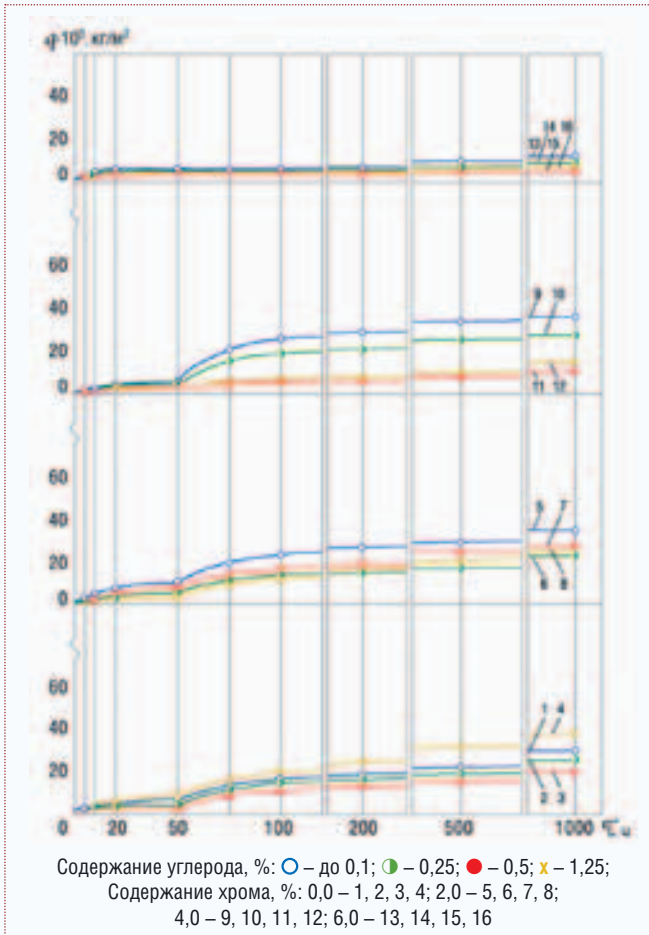


Рис. 3. Кинетические кривые окисления железоалюминиевых сплавов, содержащих углерод и хром, при 1000° С

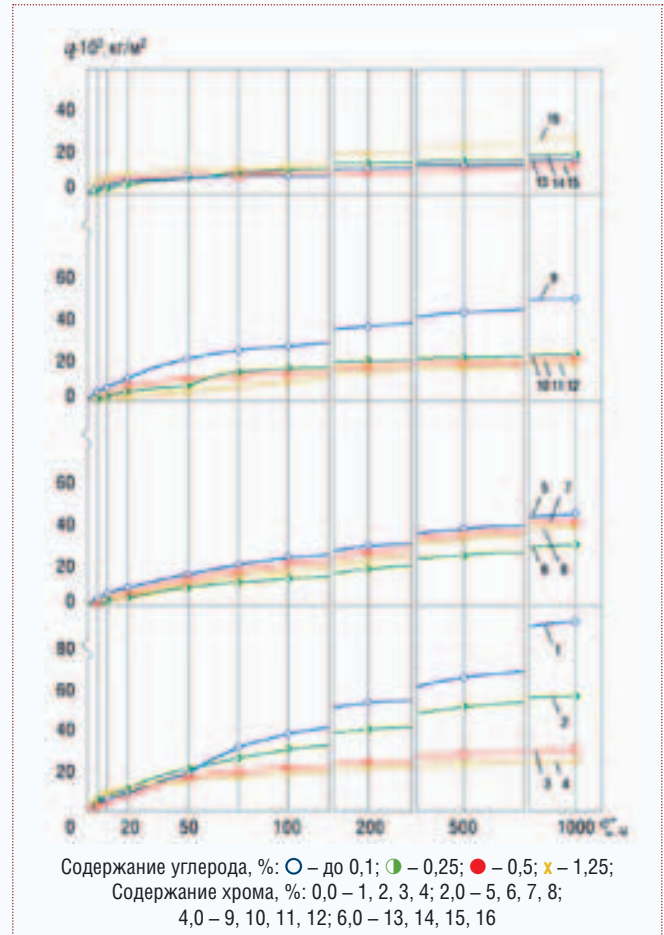


Рис. 4. Кинетические кривые окисления железоалюминиевых сплавов, содержащих углерод и хром, при 1100° С

при 1200° С характеризовались более высокой скоростью окисления, которая несколько снижалась при возрастании концентрации углерода. Для сплавов, содержащих до 0,1% углерода, независимо от концентрации хрома при 1200° С отмечено катастрофическое окисление.

Комплексное легирование железоалюминиевых сплавов хромом и углеродом сопровождается формированием на их поверхности в процессе высокотемпературного окисления сложных двойных и тройных окислов шпинельного типа в сочетании с некоторым количеством глинозема. С помощью эффекта Мессбауэра установлено, что степень обогащения алюминием оксидных фаз железа, которая воздействует на электронный обмен между его ионами, находящимися в разных валентных состояниях, определяет защитные свойства формирующейся окалины, обусловленные ее различной проводимостью.

Исследование морфологии окисных пленок показало (рис. 6), что на поверхности сплавов, характеризующихся катастрофическим окислением, происходит образование рыхлой окалины с кратероподобными порами, выполняющими функции диффузионных каналов, по которым осуществляется проникновение кислорода к поверхности матрицы. Окисная пленка, сформировавшаяся на сплавах с низкой скоростью окалинообразования, характеризуется способностью к «самозалечиванию» дефектов путем образования на них новых дисперсных оксидных комплексов, препятствующих дальнейшему окислению матрицы. Окисленная поверхность высокохромистых сплавов отличается повышенной дефектностью в виде

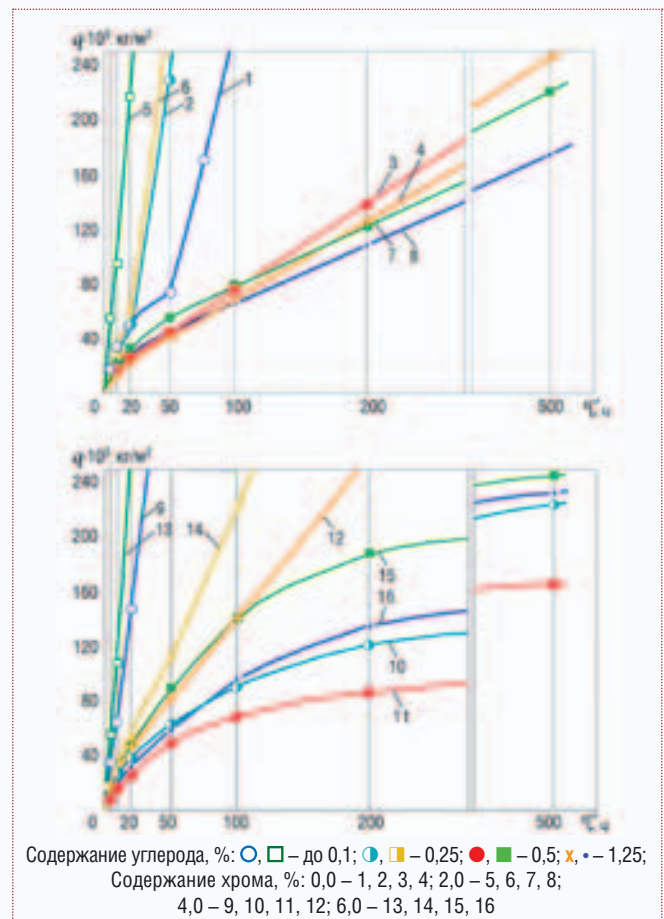


Рис. 5. Кинетические кривые окисления железоалюминиевых сплавов, содержащих углерод и хром, при 1200° С



Рис. 6. Состояние поверхности образцов после окисления при температуре 1100° С в течение 1000 часов

микропор, количество которых возрастает пропорционально концентрации углерода в сплавах, а их слияние в процессе продолжительного окисления влечет за собой образование микротрещин, нарушение сплошности окисной пленки и усиление окалинообразования.

Исследование характера структурно-химических изменений, происходящих в матрице сплавов в процессе высокотемпературного окисления, позволило установить, что в результате продолжительного пребывания образцов в условиях воздействия высоких температур происходит коагуляция частиц *K*-фазы, которая проявляется тем сильнее, чем выше температура окисления. Кроме того, в бесхромистом сплаве с концентрацией углерода 1,25% отмечается выделение графита после 200-часового окисления при 1000° С, а затем уменьшение количества *K*-фазы наряду с выделениями графита после окисления при 1200° С (рис. 7). Легирование хромом способствует увеличению общего количества *K*-фазы, препятствует коагуляции карбидных частиц и предотвращает образование графита в структуре сплавов даже после окисления в течение 1000 часов. Показано, что в процессе испытаний на жаростойкость происходит растворение частиц *K*-фазы, сопровождающееся изменением концентрации в ней легирующих элементов. Увеличение содержания углерода в сплавах способствует повышению термиче-

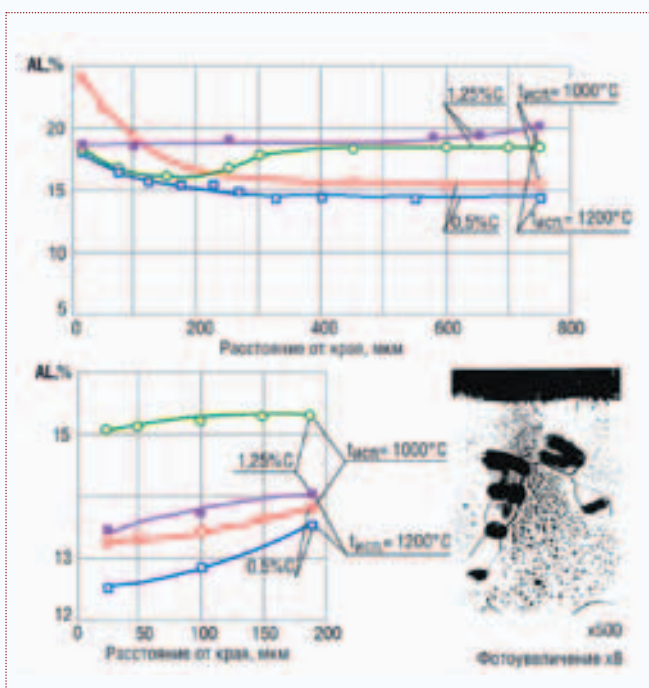


Рис. 7. Влияние температуры окисления на концентрацию Al в  $\alpha$ -твердом растворе и *K*-фазе подокалинного слоя сплавов

ской устойчивости *K*-фазы, возрастает температура начала ее растворения. На рис. 7 представлены данные изменения концентрации алюминия в *K*-фазе в зависимости от температуры окисления и содержания углерода в сплаве.

При легировании хромом возрастает термическая устойчивость *K*-фазы, а процесс ее коагуляции и растворения проходит в более широком временном интервале (рис. 8).

Обобщение экспериментальных данных о кинетике высокотемпературного окисления, фазовом составе и морфологии формирующейся окалины, а также структурно-химических превращениях, происходящих в матрице в процессе испытаний на жаростойкость, дают основание предложить механизм окисления исследованных сплавов системы Fe-Al-Cr-C и представить его следующим образом. Формирование сложной окисной пленки, защитные

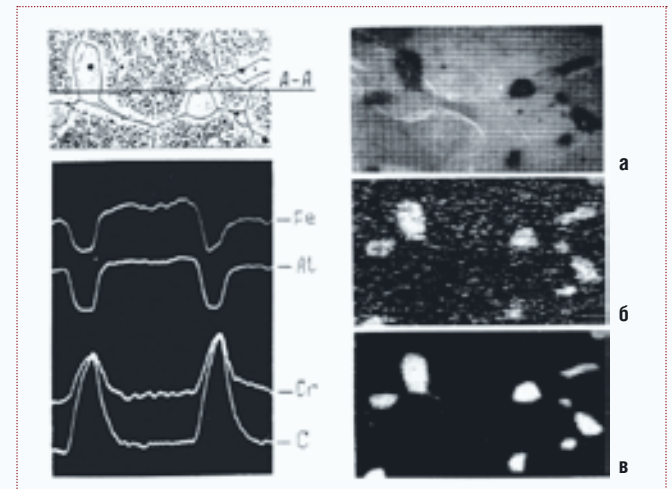


Рис. 8. Распределение Fe, Al (а), Cr (б), и C (в) между фазовыми составляющими структуры по площади шлифа после окисления при 1200° С

свойства которой определяют жаростойкость сплавов, является результатом комплекса процессов, проявляющихся, с одной стороны, на границе раздела матрица – газовая среда и в подокалинном слое сплава, и, с другой стороны, происходящих в самой матрице под действием температуры, изотермической выдержки и связанных с ними изменений химического состава поверхности. Протекание этих процессов включает в себя:

- взаимодействие ионов Fe, Al и Cr на поверхности  $\alpha$ -твердого раствора и *K*-фазы с адсорбированными ионами кислорода при комнатной температуре и образование тончайшей окисной пленки с определенным соотношением в ней легирующих элементов, характерным для сплава данного химического состава;
- диффузию ионов Fe, Al и Cr из  $\alpha$ -твердого раствора к границе раздела сплав-окалина, инициируемую нагревом до высоких температур. Обеднение подокалинного слоя легирующими элементами, связанное с расходом последних на процесс окисления, создает на поверхности матрицы градиент концентраций, который затем ликвидируется за счет диффузии (преимущественно алюминия) как из частиц *K*-фазы, так и из объемов  $\alpha$ -твердого раствора, более удаленных от поверхности;
- обогащение алюминием подокисных слоев сплавов на некотором расстоянии от поверхности (5-20 мкм), величина которого регулируется степенью термической

устойчивости железоалюминиевого карбида и количеством его в структуре;

- увеличение общего количества **K**-фазы в структуре по мере нагрева сплавов от комнатной температуры до температур испытания, связанное с растворением частиц метастабильного цементита и взаимодействием выделившегося углерода с микрообъемами  $\alpha$ -твердого раствора с ближним порядком типа  $Fe_3Al$ . Сочетание стадий обеднения  $\alpha$ -твердого раствора с растворением и увеличением количества **K**-фазы способствует поддержанию элементного химического состава окарины на некотором оптимальном уровне, который обеспечивает высокую жаростойкость на протяжении исследованных температурно-временных интервалов окисления.

Определение характеристик обрабатываемости и сопоставление их с величинами твердости и микроструктурой исследованных сплавов показало, что добавки 0,25 и 0,5% углерода способствуют повышению параметров, характеризующих режимы резания, которые еще более возрастают в присутствии хрома. Это обусловлено разупорядочением  $\alpha$ -твердого раствора и образованием неориентированно расположенных измельченных включений **K**-фазы, разобшающих структуру матрицы. В сплавах с 1,25% углерода резкое увеличение твердости, вызванное упрочнением алюмокарбидной фазы за счет пересыщения ее углеродом, является превалирующим фактором, отрицательно сказывающимся на обрабатываемости отливок из этих сплавов (рис. 9).

На основании результатов исследования влияния добавок углерода и хрома на структуру и фазовый со-



Рис. 9. Внешний вид наконечника фидера (а) и сопла поворотной газовой горелки (б)

став сплавов на железоалюминиевой основе, а также в соответствии с экспериментальными данными о кинетике окиснообразования, механизме формирования окисных пленок и их связи со структурным состоянием материалов было установлено, что легирование железоалюминиевых сплавов с 20% алюминия углеродом в количестве 0,25-0,5% и хромом в количестве 2-4% является оптимальным с точки зрения обеспечения высоких показателей жаростойкости в сочетании с хорошими технологическими свойствами.

Результаты промышленных испытаний показали, что срок службы деталей из разработанных материалов вдвое превышает срок службы аналогичных деталей из хромо-никелевых сталей.