

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

(КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ)

МЕТОДИ ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ ЛИТИХ ЖАРОСТІЙКИХ ДЕТАЛЕЙ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Підвищення якості литих жаростійких деталей залишається основним завданням виробників при виготовленні виливків для теплоенергетичного, металургійного і хімічного устаткування.

Основними проблемами є: визначення оптимального хімічного складу сталі в залежності від умов і тривалості експлуатації жаростійких виробів; оптимізація технології виплавлення сталі з використанням різних шихтових матеріалів, у тому числі і некондиційних; визначення температурних режимів розливання сталі у ливарні форми; вивчення факторів, які впливають на одержання однорідної гомогенної структури у виробі; покращання якості рідкого металу мікролегуванням і модифікуванням та ін.

Аналіз вітчизняної та зарубіжної літератури показує, що найбільш перспективним і дешевим ливарним матеріалом для виготовлення корозійностійких і жаростійких виробів будь-якого призначення (теплоенергетика, металургія, хімічна галузь та ін.) можуть бути сплави на основі заліза, леговані хромом, алюмінієм, кремнієм, титаном та іншими елементами.

Такі сплави повною мірою відповідають основним вимогам, які пред'являються до жаростійких матеріалів. Вони мають високі температури плавлення, корозійну стійкість в умовах звичайних температур та жаростійкість при високих (до 1250 °С) температурах, задовільні ливарні властивості, є дешевими і недефіцитними. Серед множини цих матеріалів провідне місце належить хромоалюмінієвим сталям. Проте своєрідність технологічних властивостей цих сталей є значним гальмом до широкого впровадження їх у виробництво, незважаючи на високі експлуатаційні характеристики.

На жаль, в Україні над даною проблемою не працює жодна дослідна організація, окрім кафедри ливарного виробництва КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Попередніми дослідженнями авторів підтверджено доцільність використання хромоалюмінієвих сталей для виготовлення жаростійких литих деталей, які працюють в умовах агресивних середовищ при температурах до 1250 °С. Високі експлуатаційні та технологічні властивості мають сталі з вмістом 25-30 % Cr; 1,2-3,0 % Al; 0,25-0,35 % C та 0,25-0,60 % титану.

Технологічність таких сталей визначають поведінкою металу в умовах виготовлення із нього виробів. В комплексі технологічних властивостей провідне місце посідають ливарні: рідкотекучість, усадка тріщиностійкість, а також щільність, плівкоутворення, поверхневий натяг та ін.

Ливарні властивості сталей залежать від фізико-хімічних особливостей металу і технологічних характеристик ливарної форми. Вони проявляються в області рідкого стану, під час кристалізації і в твердому стані металу.

Хромоалюмінієві сталі вмістять у своєму складі значну кількість хрому та алюмінію, тобто таких елементів, які суттєво знижують теплопровідність металу і сприяють утворенню крупного первинного зерна. Таку структуру не можна виправити ніякими режимами термічного оброблення.

Дослідами встановлено і практикою підтверджено, що експлуатаційні характеристики цих сталей залежать, перш за все, від стану меж зерен і різнозернистої структури, тобто від наявності в мікро- і макрооб'ємах металу одночасно крупних і дрібних зерен. Аналіз експлуатації виробів з такою структурою при високих температурах показав, що в них існує велика вірогідність появи на стиках крупних зерен мікротріщин, які під дією теплових і накопичення значних напружень переростають у макротріщини. Установлено, що чим менша різниця в розмірах зерен, тим довше працює виріб, тобто підтверджується факт: найкращі механічні і службові властивості мають високолеговані сталі з однорідною, максимально гомогенною структурою.

Добитися дрібного зерна у виробках із хромоалюмінієвої сталі пониженням температури рідкого металу перед заливанням його у ливарні форми практично неможливо, оскільки уповільнюється швидкість спливання плівок, неметалевих вкраплень, часточок шлаку, утруднюється видалення газів із металу, погіршуються

умови живлення виливків. Це призводить до утворення незлитин, недоливів, спаїв, раковин різного походження, які часто є причиною остаточного браку.

Отже важливою задачею при виготовленні якісних виливків із хромоалюмінієвих сталей є вибір оптимального співвідношення основних компонентів та використання таких технологій, які забезпечували б одержання високоякісного металу з однорідною структурою.

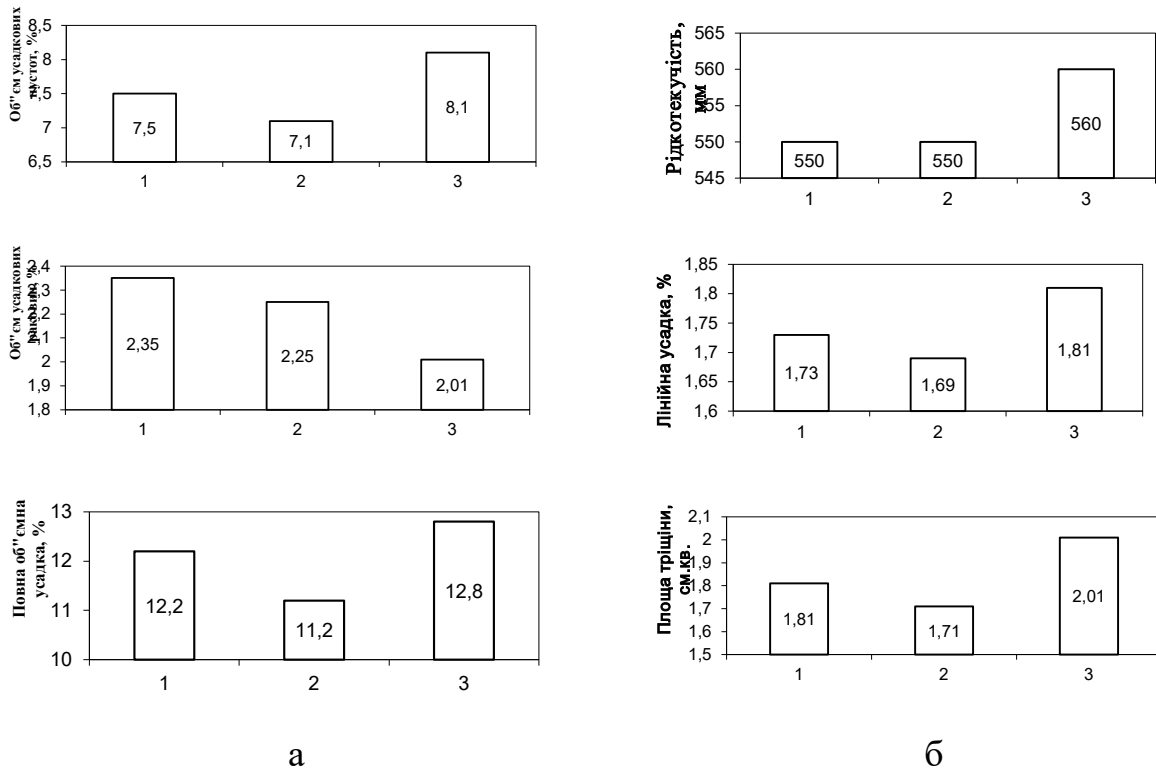
Вивчено вплив послідовності введення у хромисту сталь алюмінію та титану на ливарні властивості та структуру. Відомо, що алюміній і титан мають високу спорідненість до кисню, тому значна їх кількість витрачається, перш за все, на розкислення металу. Але оксиди титану, на відміну від оксидів алюмінію, мають відносно невисоку температуру плавлення ($1367\text{ }^{\circ}\text{C}$) і не можуть здійснювати модифікувальної дії на структуру металу, сприяти створенню додаткових центрів кристалізації та подрібненню первинного зерна. Навпаки, оксиди титану негативно впливають на ливарні і механічні властивості хромоалюмінієвих сталей.

Досліджено три варіанти послідовності введення титану і алюмінію у хромисту сталь (титан вводили у вигляді феротитану ФТи35):

- перший – у розплав, нагрітий до необхідної температури, вводили титан, потім алюміній;
- другий – здійснювали попереднє (після феромарганцю і феросиліцію) розкислення сталі алюмінієм у кількості 0,2 % від маси металу, потім вводили титан та залишок алюмінію;
- третій – вводили весь алюміній, а потім титан.

Введення феротитану та алюмінію в хромисту сталь здійснювали приблизно при однаковій температурі – $(1600 \pm 10)\text{ }^{\circ}\text{C}$. Інтервал між введенням компонентів, а також між введенням останнього компонента і випусканням металу із печі, складав 3 хв.

Дослідженнями встановлено (рис. 1), що найкращий комплекс ливарних і механічних властивостей має сталь, глибоко розкислена алюмінієм перед введенням в неї титану.



1 – Ti + Al; 2 – 0,2 % Al + Ti + Al; 3 – Al + Ti

Рис. 1. Вплив послідовності введення титану та алюмінію на ливарні (а) та механічні (б) властивості хромоалюмінієвої сталі

Така послідовність введення у хромисту сталь термодинамічно активних титану і алюмінію зберігає на високому рівні практичну рідкотекучість (не менше 550 мм), знижує до 1,68 % лінійну усадку, покращує тріщиностійкість сталі (рис. 1, а). На об'ємну усадку і дефекти усадкового характеру така послідовність введення легувальних елементів у хромисту сталь суттєвого впливу не справляє.

Найбільш гомогенну структуру має сталь, попередньо розкислена алюмінієм (рис. 2). Така структура забезпечує високі механічні (рис. 1, б) і особливо, експлуатаційні властивості виробів. Алюміній сприяє очищенню меж зерен, покращенню властивостей легованого хромом фериту, а титан справляє зміцнювальну дію внаслідок утворення великої кількості карбонітридів, які є додатковими центрами кристалізації і подрібнюють первинне зерно (рис. 2).

Введення цих елементів за першим варіантом призводить до утворення надмірної кількості оксидних плівок оксидів титану, а за третім – до утворення

значної кількості дрібнодисперсних часточок, накопичення яких у певних мікрооб'ємах металу призводить до погіршення як механічних, так і експлуатаційних властивостей хромоалюмінієвих сталей.

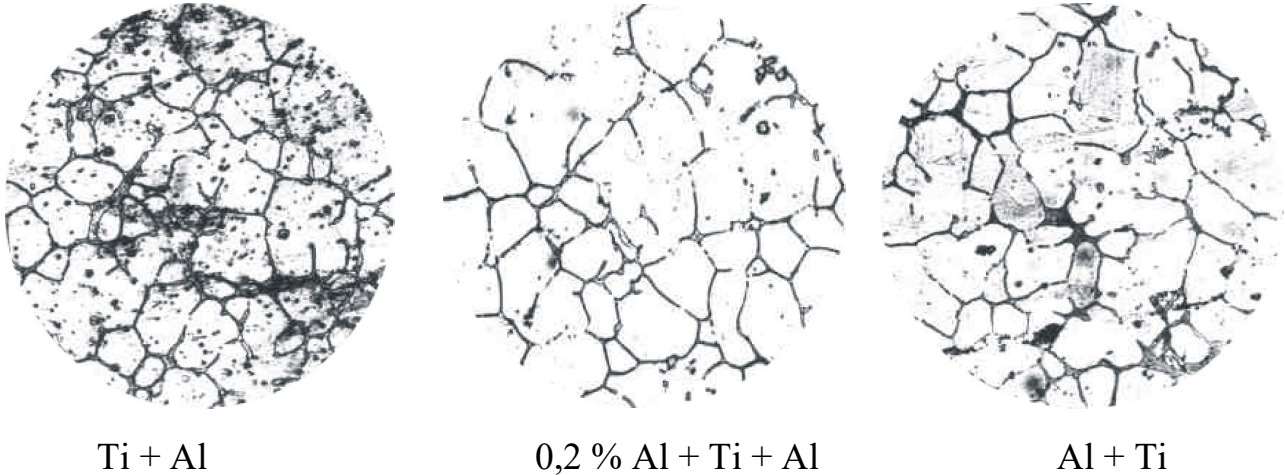


Рис. 2. Структура хромоалюмінієвої сталі залежно від послідовності введення титану та алюмінію (X 100)

Температура рідкого металу перед заливанням його у ливарну форму є одним із основних заходів управління технологічним процесом виготовлення якісних виливків з високими службовими характеристиками.

Рідкотекучість хромоалюмінієвої сталі підвищується майже пропорційно росту температури аж до критичної температури рідкотекучості і може бути описана рівнянням першого порядку $\lambda = f(t, ^\circ\text{C})$, рис. 3.

Вище критичної температури зростання рідкотекучості сталі проходить повільно, оскільки залежить від складу металу, в якому при досягненні критичної температури рідкотекучості здійснюються структурні перетворення рідини. Для сталі 35X30ЮТЛ критичною температурою можна вважати 1680 °С.

Лінійна усадка сталі із зростанням температури від 1530 до 1740 °С зменшується з 2,17 до 1,84 %, а тріщиностійкість покращується більш, ніж в 2 рази. Це можна, очевидно, пояснити подовженням передкристалізаційного періоду, під час якого метал очищується від газів, неметалевих вкраплень та інших чужорідних домішок.

Слід зазначити, що підвищення температури сприяє росту об'ємної усадки, особливо у рідкому стані та під час кристалізації, і дефектів усадкового характеру, тому виготовлення виливків, які мають товщину стінки більше 25 мм, необхідно здійснювати з обов'язковим використанням надливів. Виготовлення якісних великогабаритних виливків з товщиною стінки до 20 мм може бути досягнуто тільки при перегріванні металу до 1650...1680 °С.

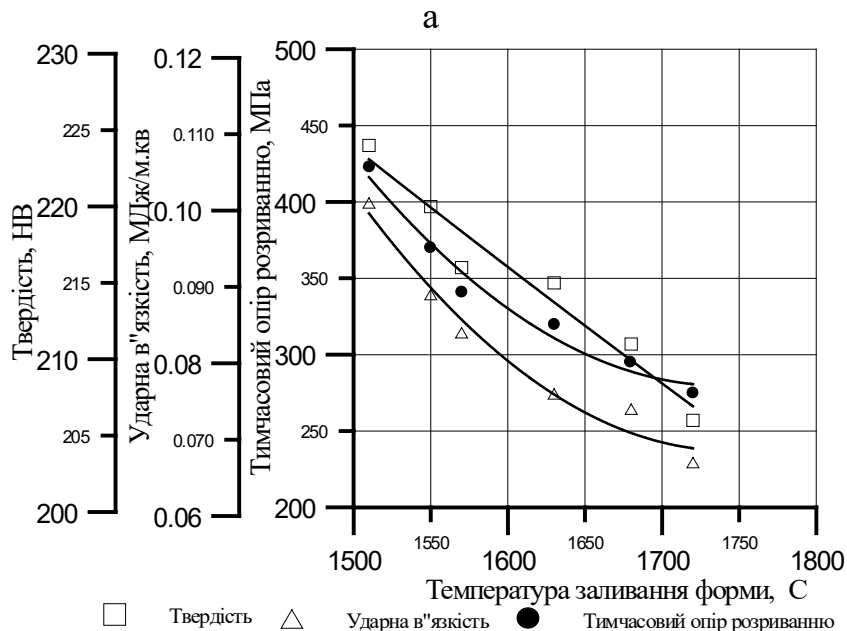
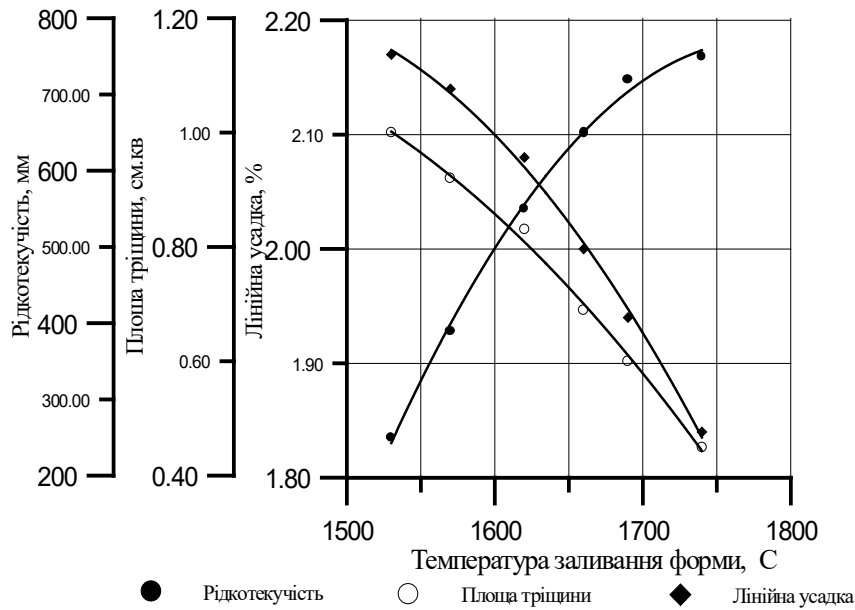


Рис. 3. Вплив температури сталі 35X30ЮТЛ перед заливанням її у форми на ливарні (а) і механічні (б) властивості

З підвищенням температури перегрівання металу погіршуються механічні властивості (рис. 3, б) внаслідок утворення крупнозернистої будови. Незважаючи на легування сталі титаном, перегрівання металу призводить до зменшення кількості активних зародків і утворення крупних зерен, між якими можуть виникати міжкристалеві тріщини.

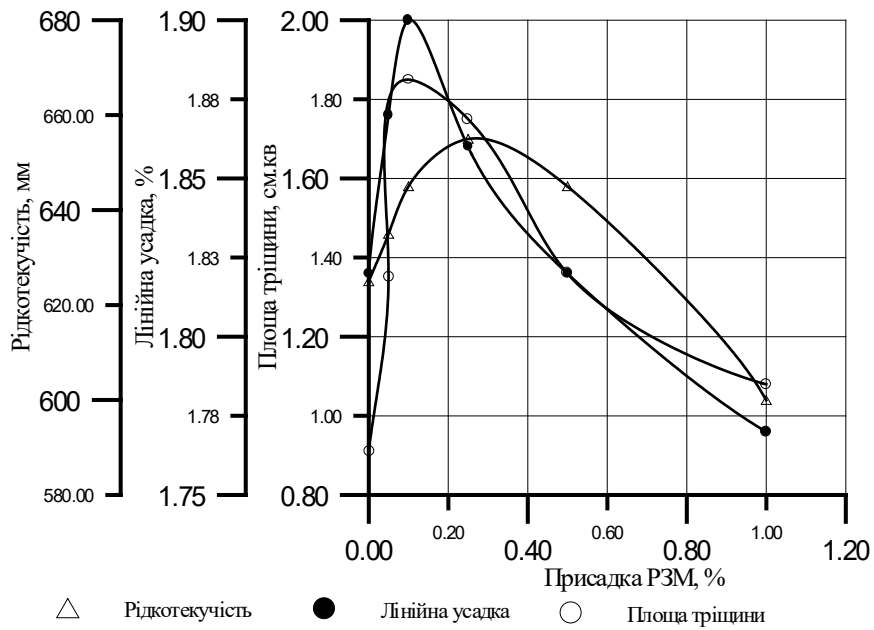
Із зниженням температури металу перед заливанням його у форми розміри зерна зменшуються, і механічні властивості покращуються.

В тих випадках, коли із жаростійких сталей виготовляють виливки відповідального і особливо відповідального призначення, треба розплав додатково опрацьовувати рідкоземельними металами (РЗМ), які є сильними дегазаторами, десульфураторами, дефосфораторами і модифікаторами.

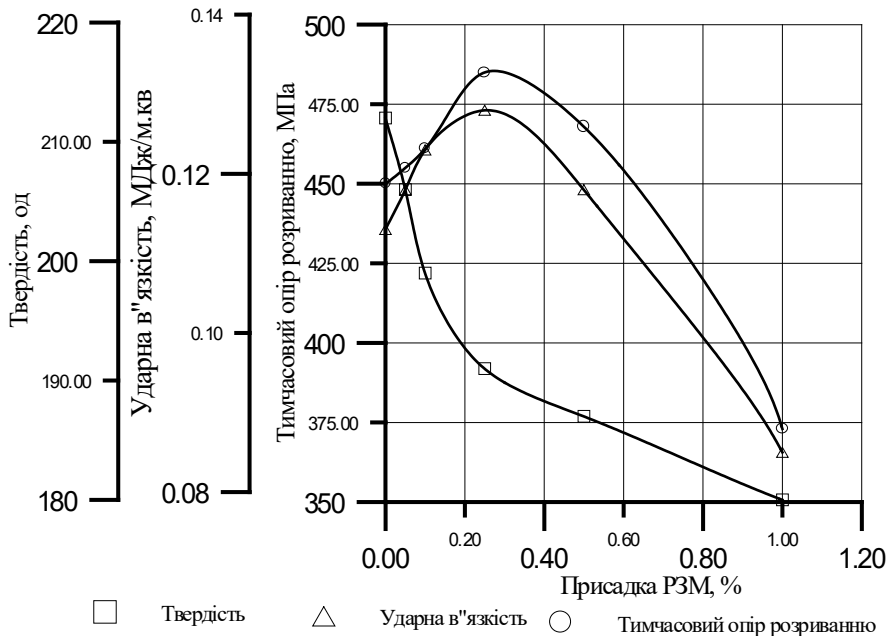
Незважаючи на дороговизну цих елементів, їх використання доцільне навіть з економічного боку, оскільки вони значною мірою покращують не тільки технологічні, але суттєво підвищують і експлуатаційні властивості жаростійких сталей.

Присадка до 0,3 % РЗМ у хромоалюмінієву сталь помітно підвищує її рідкотекучість (рис. 4), внаслідок дегазації і десульфурзації розплаву. Крім того, РЗМ змінюють мінералогічний склад, розміри та щільність неметалевих вкраплень, при цьому переводять їх із гострокутної форми в глобулярну. РЗМ утворюють незмочувані сталлю сполуки, які швидко спливають у шлак та знижують температуру плівкоутворення рідкого металу. Це значить, що плівкоутворення перестає негативно впливати як на технологічні властивості сталі, так і на якість виливків.

Присадка понад 0,15 % РЗМ позитивно впливає на лінійну усадку і тріщиностійкість. Оскільки оксиди РЗМ мають температуру плавлення вище 2300 °С, вони можуть бути додатковими центрами кристалізації і подрібнювати первинне зерно, внаслідок чого покращуються механічні властивості хромоалюмінієвої сталі (рис. 4, б).



а



б

Рис. 4. Вплив РЗМ на ливарні (а) та механічні (б) властивості хромоалюмінієвої сталі

Отже для покращення ливарних, механічних і експлуатаційних характеристик хромоалюмінієвих сталей їх необхідно в період випускання із плавильного агрегату опрацювати 0,25-0,50 % РЗМ.

Практичний інтерес для експлуатації виливків із хромоалюмінієвих сталей має розподілення таких елементів, як хром та алюміній по перерізу стінки виливка.

Спектральний аналіз зразків діаметром 20 мм показав (рис. 5), що найбільше схильні до ліквідаційних процесів хром та вуглець. Це добре узгоджується з літературними даними. Алюміній залишається практично на однаковому рівні, а це свідчить, що в умовах високих температур та агресивних середовищ він активно захищатиме метал виробу від окислення. Такий аналіз металу ще раз підтверджує перспективність використання хромоалюмінієвих жаростійких сталей для виготовлення литих деталей, які працюють в агресивних середовищах при температурах до 1250 °С.

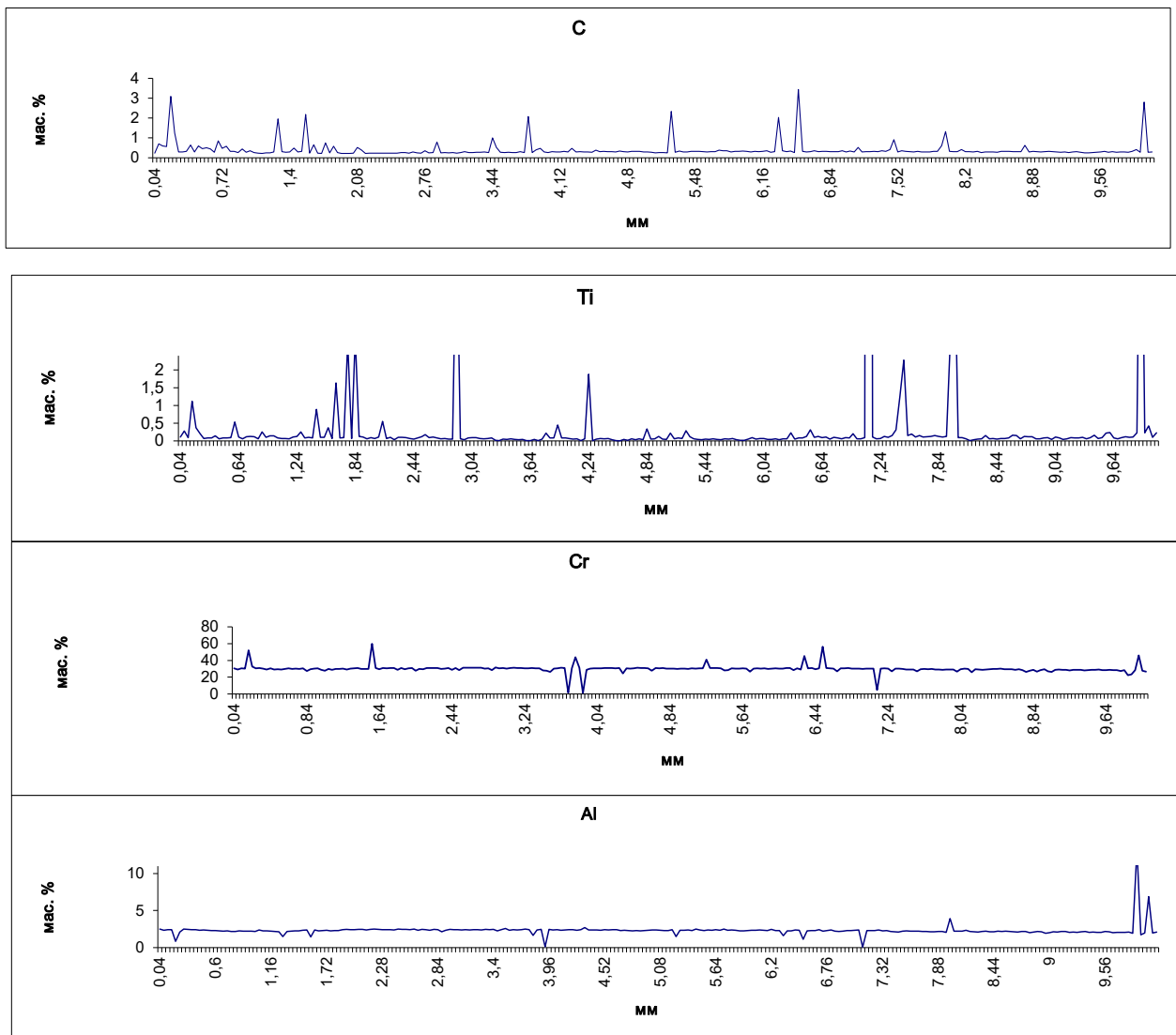


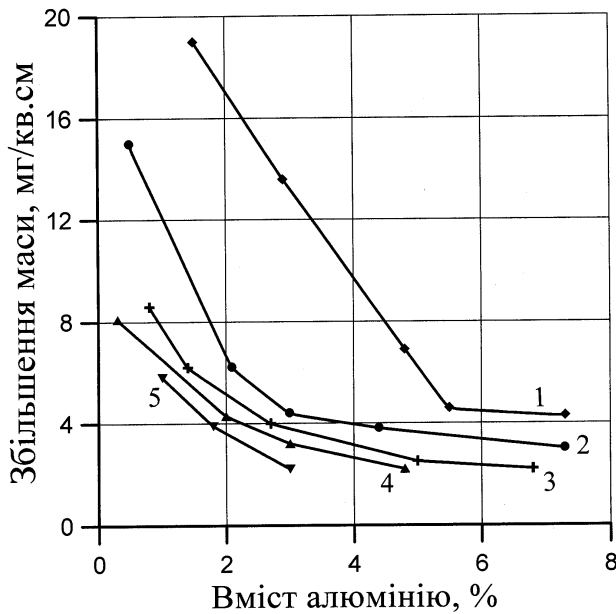
Рис. 5. Розподілення легувальних елементів від периферії до центра зразка

В роботі визначені лише деякі технологічні параметри щодо підвищення якості виливків, а тому перспектива подальших досліджень полягає у пошуку оптимального хімічного складу жаростійких сталей, що буде задовольняти основним вимогам експлуатації литих деталей в конкретних умовах.

Хром і алюміній є основними легувальними елементами, які забезпечують високу окалиностійкість сталей, тобто надають металу властивості протистояти при високих температурах хімічній дії – окисленню в різних газових середовищах. Роль цих елементів полягає насамперед у тому, що вони змінюють склад, структуру і властивості окалини, яка утворюється на поверхні виробу, а отже, і швидкість окислення. Проте до цих пір не встановлено оптимальне співвідношення цих елементів, при якому утворюється стабільна, міцна і щільна захисна плівка, яка забезпечувала б максимальну окалиностійкість виробів.

Для визначення оптимальних концентрацій хрому і алюмінію вивчена окалиностійкість сталей з середнім вмістом вуглецю (0,25...0,35%), хрому – від 17 до 37% та алюмінію – від 1 до 7%. Випробування зразків діаметром 10 мм та довжиною 20 мм здійснювали у трубчастій печі при температурі 1200 °С протягом 100 год. Окалиностійкість визначали в атмосфері повітря та інших газових середовищах, в яких працюють жаростійкі вироби.

На рис. 6 наведено зміну маси зразків в залежності від вмісту алюмінію в хромистих сталях. Аналіз результатів показує, що збільшення вмісту алюмінію різко підвищує окалиностійкість всіх досліджених сталей (зменшує приріст маси). Для забезпечення достатньо високої окалиностійкості (збільшення маси на 4-6 мг/см² за 100 год.) сталь має вмістити 25-27 % хрому і 2-4 % алюмінію. Подальше підвищення алюмінію не сприяє помітному покращенню окалиностійкості в наведених умовах, знижує ливарні та механічні властивості сталей. Збільшення концентрації алюмінію можна рекомендувати тільки для підвищення робочої температури та при виготовленні виливків простої конфігурації.



1 – 17 % Cr; 2 – 22 % Cr; 3 – 25 % Cr;
4 – 29 % Cr; 5 – 37 % Cr

Рис. 6. Окалиностійкість хромо-алюмінієвих сталей (умови випробовування: 1200 °С, повітря, 100 год):

Захисні властивості такої плівки значно гірші, ніж плівки на основі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ або шпінелі $\text{CrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

Дослідження оксидів, утворених на поверхні виробів із сталей з 25-30 % Cr і 3 % Al, показують, що захисна плівка складається на 95-97 % з оксидів $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. На внутрішній поверхні плівки, тобто на межі розділу «метал-оксид», виявлено підвищений вміст оксиду Cr_2O_3 та до 1,0-1,5 % оксидів заліза. Така оксидна плівка має високі захисні властивості, і вироби тривалий час можуть працювати при температурах до 1250 °С.

Дослідженнями кінетики окислення встановлено, що підвищення вмісту алюмінію в сталях до 3 % призводить до різкого зниження швидкості окислення металу, при цьому суттєво змінюється час «інкубаційного» періоду окислення: 2,5 год – для сталі без алюмінію; 1,5 год – для сталі з 1 % алюмінію і 0,4 год – для сталі з 3 % алюмінію. Змінюється і закономірність окислення. Якщо для сталі

Мінімальна кількість хрому в сталі для утворення захисної оксидної плівки Cr_2O_3 на поверхні виробу, має бути не менше 18-20 %.

Рентгенографічним і мікрохімічним аналізами оксидів, які утворюються на поверхні виробу, встановлено, що сталь, легована 17 % Cr і 2-4 % алюмінію не може бути використана для виготовлення литих деталей, які працюють при температурах, вищих 1000 °С, оскільки окалина, утворена на поверхні виробів із такої сталі, вмістить велику кількість заліза у складі шпінелі $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$, окрім вкраплень оксидів Cr_2O_3 і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

30X25Л окислення здійснюється за законом, що наближається до параболічного, то для сталі 30X25Ю3Л більш справедливим є логарифмічний закон.

Вивчення кінетики окислення сталі, структури і властивостей оксидних плівок показали, що у сплавів системи Fe-Cr-Al на початку окислення (перші 10-15 хв) на поверхні виробу утворюється шар оксидів, вміст металів в яких приблизно відповідає хімічному складу сталі. Під час «інкубаційного» періоду (20-10 хв) із металу в окалину дифундують алюміній, який має високу дифузійну здатність і термодинамічну активність, і меншою мірою хром. Відносна кількість фаз, яка утворилася на початку окислення, починає змінюватися у бік збільшення кількості оксидів Al_2O_3 і Cr_2O_3 . Остаточне співвідношення цих оксидів в окалині після завершення «інкубаційного» періоду залежить від вмісту хрому і алюмінію в сталі та температури середовища.

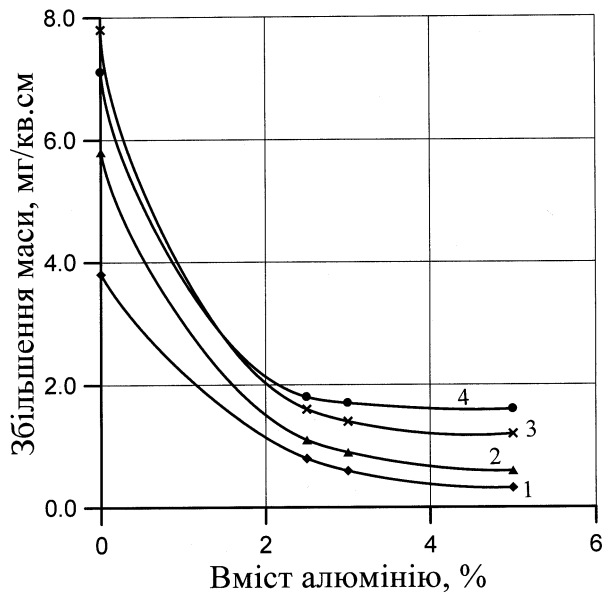
Найкраще захищає поверхню виробу від окислення при високих температурах плівка, яка складається:

- з Cr_2O_3 з внутрішніми оксидними часточками Al_2O_3 – при високому вмісті хрому ($> 24\%$) і низькому – алюмінію (не більше $1,5\%$);
- з шпінелі $(Al, Cr)_3O_4$ з часточками оксидів заліза і хрому та їх розчинів – при високому вмісті в сталі хрому ($> 25\%$) і алюмінію – від $1,5$ до $3,0\%$;
- з $\alpha-Al_2O_3$ – при високому вмісті хрому ($> 27\%$) та алюмінію ($> 3,0\%$).

Сталі, які утворюють на поверхні виробу захисний оксидний шар $\alpha-Al_2O_3$, мають найвищу окалиностійкість, їх можна використовувати для виготовлення литих деталей, які працюють при температурах до $1300-1350\text{ }^\circ\text{C}$.

Під час спалювання палива (наприклад, на теплових електростанціях) утворюється суміш газів CO_2 , CO , H_2O (пара) і N_2 . На металеві матеріали кожний із цих газів (або їх суміші) діє більш агресивно, ніж перегріте повітря.

З метою вивчення окалиностійкості в атмосфері CO_2 і H_2O (пари) випробувані зразки хромистої середньовуглецевої сталі, легованої алюмінієм, до 5% . Результати досліджень наведено на рис. 7.



1 – повітря; 2 – повітря + 25% H₂O;
3 – повітря + 45% CO₂; 4 – повітря +
+ 45% H₂O

Рис. 7. Окалиностійкість сталі 30X25Л в різних середовищах (умови випробування: 1200 °С, 100 год.)

сталей, можуть працювати в наведених умовах при температурах до 1250 °С.

Оскільки рідкоземельні метали (РЗМ) суттєво покращують ливарні і механічні властивості хромоалюмінієвих сталей і враховуючи різні тлумачення в технічній літературі щодо впливу РЗМ на жаростійкість сталей, вивчено їх вплив на окалиностійкість сталі 30X30Ю2ТЛ.

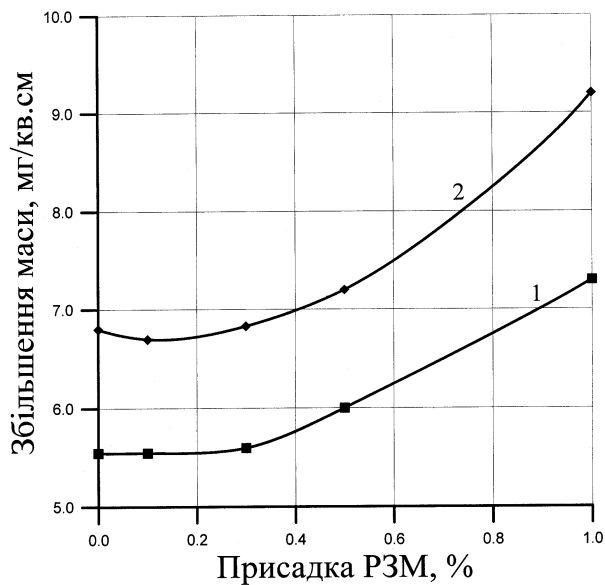
Установлено, що присадка до 0,2-0,25 % РЗМ практично не впливає на окалиностійкість хромоалюмінієвої сталі (рис. 8).

Оброблення сталі більшою кількістю РЗМ знижує окалиностійкість сталі внаслідок збільшення місць розташування точкової корозії, наявність якої стає особливо помітною після тривалих випробувань. Проте в умовах теплозмін окалина, що утворюється на виробках, виготовлених із сталі з РЗМ, має краще зчеплення з поверхнею металу, що гальмує її сколювання.

Із збільшенням вмісту алюмінію окалиностійкість хромистої сталі зростає в усіх досліджених середовищах.

Незважаючи на те, що процеси взаємодії елементів сталі з окислювальними середовищами різні, склад і структура оксидних плівок практично однакові. Вміст оксидів заліза в окалині збільшується тільки на 1,0-1,5 %. Окалина складається на 90-95 % з α -Al₂O₃. Отже хромоалюмінієві сталі з вмістом 1,5-3,5 % алюмінію мають високотемпературну корозійну стійкість в середовищах, які вмістять вуглекислий газ і водяну пару. Вироби, виготовлені із таких

Розшифровування хімічного і фазового складу оксидних плівок на сталях, оброблених рідкоземельними металами, утруднене через невелику кількість оксидів РЗМ і складність їх ідентифікації. Можна відзначити тільки непряму дію РЗМ у формуванні оксидного шару – деяке зниження вмісту оксидів заліза в окалині.



1 – повітря; 2 – повітря + 45 % H₂O (пара)

Рис. 8. Вплив РЗМ на окалиностійкість сталі 30Х30Ю2ТЛ (умови випробовування: 1200 °С, 100 год.):

від 13 до 27 % та алюмінію – до 1,42 %. Зниження теплопровідності високолегованих хромоалюмінієвих сталей сприяє росту первинного зерна під час кристалізації металу у виливку і розвитку дефектів усадкового характеру.

Електропровідність металу характеризується процесом переносу електричного заряду електронами і визначається щільністю електронів провідності та швидкістю їх дрейфу в металі, а тому суттєво впливає на технологічні показники роботи плавильних агрегатів.

Практика підтверджує, що феритні сталі, до яких відносяться сплави системи Fe-Cr-Al, характеризуються найвищим електроопором, отже для виготовлення

Теплові властивості сталі, перш за все теплопровідність, справляють вирішальний вплив на умови одержання якісних виливків, режими термічного оброблення та відіграють велику роль під час експлуатації литих деталей в умовах високих температур та теплозмін.

Електричні властивості дуже важливі під час експлуатації литих елементів як нагрівачів та при електроплавленні сталі.

Досліджено вплив хрому і алюмінію на теплопровідність та електропровідність хромоалюмінієвих сталей в діапазоні концентрацій хрому

нагрівачів литих реостатів та інших виробів такі сталі повинні вмістити 25-30 % хрому та 3-5 % алюмінію.

За результатами досліджень можна зробити такі висновки щодо підвищення якості литих жаростійких деталей:

1. Для одержання високоякісного розплаву хромоалюмінієвої сталі перед випусканням із плавильного агрегату його необхідно розкислювати за схемою: феромарганець, феросиліцій, алюміній, потім ввести необхідну кількість феротитану і алюмінію.

2. Температура металу перед заливанням його у ливарну форму є одним із головних заходів управління технологічним процесом лиття. Вона вибирається в залежності від габаритних розмірів, геометрії і товщини стінок литої деталі. У тих випадках коли виливки схильні до утворення гарячих тріщин, заливання сухих форм доцільно здійснювати при високих температурах (1600-1650 °С).

3. Для забезпечення високих ливарних, механічних і експлуатаційних характеристик хромоалюмінієвих сталей їх доцільно під час випускання із плавильного агрегату оброблювати 0,25-0,50 % РЗМ.

4. Використання звороту власного виробництва при виробництві виливків із хромоалюмінієвих сталей доцільне як з економічного, так і з технологічного боку, оскільки така сталь характеризується підвищеними технологічними і експлуатаційними властивостями.

5. Для забезпечення високої окалиностійкості виробів, які працюють за температур до 1250 °С та в агресивних середовищах, концентрація хрому в металі має бути не менше 25 %, а вміст алюмінію – від 1,5 до 3,5 %.

6. Хромоалюмінієві сталі з високим вмістом хрому та алюмінію можна використовувати для виготовлення литих деталей, які працюють в умовах різних агресивних середовищ

7. Для підвищення адгезійних властивостей оксидних плівок доцільно хромоалюмінієві сталі додатково обробляти 0,20-0,25 % РЗМ (за присадкою).

8. Зміна концентрації хрому та алюмінію в жаростійких сталях суттєво впливає на теплопровідність та електропровідність легованого металу. Ці характеристики треба враховувати в технологічних процесах виготовлення виливків.