

УДК 621.745.55

DOI: 10.20535/1810-0546.2017.5.97966

М.М. Ямшинський\*, Г.Є. Федоров  
КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, Україна

## ОКАЛИНОСТІЙКІСТЬ СЕРЕДНЬОВУГЛЕЦЕВИХ ЖАРОСТІЙКИХ ХРОМОАЛЮМІНІЄВИХ СТАЛЕЙ В ЕКСТРЕМАЛЬНИХ УМОВАХ

**Background.** From the analysis of exploitation of heat-resistant details of thermal power and metallurgical equipment, it was found that the basic characteristic of metallic materials working under extreme conditions is oxidation resistance. However, the choice of materials for work in the conditions of high temperatures and aggressive environments should be made taking into account not only its oxidation resistance but also the possibility of this material to work long time in the conditions of thermal cycling without being damaged, thus thinking about its heat-resistance. Consequently, it is tremendously important to determine the oxidation resistance of iron-based alloys in extreme conditions depending on the presence of main elements – chrome and aluminium – in their content on the basis of study of formation processes on the item surface of high-quality protective oxides films.

**Objective.** The aim of the paper is to establish the selection rules of heat-resistant iron-based alloys for work in extreme conditions depending on temperatures and aggressive environments and to accumulate some information on their oxidation resistance for the creation of a database and development of methodology how to forecast special properties of alloys.

**Methods.** Models with 10 mm in diameter and 20 mm in length were tested in a tubular stove at the temperature of 1200 and 1250 °C during 100 hours. Oxidation resistance was determined by a weight method. Phase composition and structure were explored by modern X-ray structural and metallographic methods.

**Results.** Processes and mechanisms of formation of oxide scale in the conditions of exploitation of items under the temperature 1250 °C in different aggressive environments are established. The optimum boundaries of concentration of basic chemical elements – chrome and aluminium – in heat-resistant alloys for work in extreme conditions depending on temperatures and environments are determined. A database for development of methodology for forecasting of the special properties of Cr-Al steels depending on their chemical composition is created.

**Conclusions.** Optimal concentration of chrome in heat-resistant Cr steels for work of items at temperatures up to 1100 °C can be considered 25–30 %. To provide high oxidation resistance of items working at temperatures up to 1250 °C in aggressive gas environments, the concentration of Cr in a metal should be within the limits of 25–30 %, and aluminium – from 2.0 to 3.5 %, the relation  $[\% \text{Cr}]/[\% \text{Al}] = 7-10$  must be executed. Various gas environments differently effect on oxidation resistance of steels. At the temperatures of 1200 °C items in the water steam environment oxidize faster, and slower in the carbon dioxide environment.

**Keywords:** chrome; aluminium; Cr-Al steel; structure; phase composition; oxidation resistance.

### Вступ

Експлуатаційні характеристики низьковуглецевих залізохромистих сплавів з алюмінієм вивчено достатньо глибоко [1, 2]. Проте, через низькі технологічні, насамперед ливарні, властивості такі матеріали обмежено використовують для виготовлення виробів методами лиття. Спираючись на теоретичні та технологічні відомості щодо впливу вуглецю на властивості сплавів на основі заліза, можна однозначно стверджувати, що кращими ливарними матеріалами для виробництва фасонних виливків можуть бути жаростійкі сплави з підвищеним вмістом вуглецю. На жаль, відсутність у технічній літературі даних щодо окалино-, термо- та ростостійкості – головних експлуатаційних характеристик жаростійких сплавів – суттєво гальмує використання в промисло-

вості для виготовлення литих деталей, що працюють в екстремальних умовах, середньовуглецевих сталей із високим вмістом хрому й алюмінію та набагато кращими технологічними властивостями.

Ливарні середньовуглецеві хромоалюмінієві сталі відносять до нових жаростійких матеріалів. Технологічні характеристики (ливарні та механічні властивості, оброблюваність і зварюваність) цих сплавів вивчено авторами роботи досконало. Попередньо також установлена можливість виробів, виготовлених із цих сталей литтям, тривалий час працювати за температур до 1250 °C в атмосфері перегрітого повітря. Досконало вивчення спеціальних властивостей сталей – окалино-, термо- та ростостійкості – є завданням актуальним і необхідним. Знання цих характеристик

\* corresponding author: yamshinskiy@iff.kpi.ua

дасть можливість обґрунтовано вибирати відповідні сталі для різних галузей з урахуванням як умов експлуатації литих деталей, так і ливарних і механічних властивостей сталей, спираючись на оптимальний вміст у них основних компонентів хімічного складу – хрому й алюмінію.

Строк експлуатації виробів у екстремальних умовах визначається не тільки окалиностійкістю металу, тобто здатністю чинити опір дії температури й агресивного середовища, але і термостійкістю. Термостійкість металу є важливою характеристикою, яка визначає довговічність роботи деталі часом до руйнування останньої внаслідок утворення тріщин. Руйнуванню від термічної втоми піддаються всі деталі, які працюють в умовах змінних температур. Термічна втома є складним явищем, що спричиняється одночасно впливом температур, циклічних напружень і деформацій. Авторами [3–5] встановлено, що структурні зміни під час циклічного навантаження на початку підвищують міцність і межу текучості сплаву, а також мікротвердість. Але після певної кількості циклів міцність, мікротвердість і модуль пружності знижуються й зростає внутрішнє тертя. Таку поведінку матеріалу можна пояснити послабленням міжатомних зв'язків у кристалічній ґратці і появою несучільностей у металі. Пошкоджуваність сплавів і зміна їх властивостей під час термічної втоми значною мірою ускладнюють кореляцію між термостійкістю і основними фізичними та механічними властивостями сплавів. Це питання є актуальним для повного розуміння комплексної дії спеціальних властивостей жаростійких сплавів на строк експлуатації виробів у екстремальних умовах за змінних температур.

Проте для умов експлуатації виробів у різних агресивних середовищах за високих температур, які мало змінюються в часі (теплоенергетика, металургія, інші високотемпературні технології), основною характеристикою залишається окалиностійкість. За цією характеристикою вибирають відповідний матеріал для виготовлення виробів. Особливо це стосується ливарних сплавів. Знання цієї характеристики для вибору матеріалу є обов'язковим.

Аналізом літературних даних встановлено, що в процесі виготовлення литих деталей для забезпечення високих окалино- та термостійкості литого металу необхідно створювати умови для формування дрібнозернистої структури у виливку, стабільного фазового складу під час нагрівання→охолодження виробу, знижувати коефіцієнт лінійного розширення металу та підвищувати його міцність і пластичність. У цьому напрямі й має

розвиватися легування жаростійких сплавів на основі заліза для роботи в екстремальних умовах.

### Постановка задачі

З метою встановлення правил вибору жаростійких сплавів на основі заліза для роботи в екстремальних умовах і накопичення даних щодо окалиностійкості для розроблення методології прогнозування спеціальних властивостей сплавів у роботі мають бути виконані такі дослідження: визначення оптимального вмісту хрому в хромистих сталях для роботи за температур до 1100 °С, співвідношення хрому й алюмінію в хромоалюмінієвих сталях для утворення на поверхні виробів якісної захисної плівки; вивчення процесів утворення окалини на виробках, виготовлених зі сталей різного хімічного складу, та поведінки сталей у різних агресивних середовищах у діапазоні екстремальних температур.

### Методика дослідження

Окалиностійкість вивчали за вдосконаленою методикою, використаною в роботах [6, 7]. Відповідно до вимог ГОСТ 6130–71 випробовуванню піддавали зразки діаметром 10 мм і довжиною 20 мм у трубчастій печі за температур 1200 або 1250 °С протягом 100 год. Перед випробовуванням визначали розміри зразків із точністю до 0,01 мм, вкладали їх в алунові човники, попередньо прожарені за температури 1400 °С, зважували з точністю до 0,01 мг й розміщували в робочому просторі печі, який мав температуру близько 1000 °С. Початком випробовування в кожному досліді вважали час досягнення в робочій зоні печі температури 1200 або 1250 °С. Після закінчення часу випробовування зразки видаляли із печі, охолоджували на повітрі й зважували разом із човниками. За зміною маси зразків оцінювали схильність металу до окиснення, тобто його окалиностійкість.

Фазовий склад металу вивчали за допомогою приладу фірми Rigaku на дифрактометрі Ultima IV.

### Основні результати досліджень

Головним легувальним елементом хромистих жаростійких сталей є хром. Дослідженнями окалиностійкості середньовуглецевих хромистих сталей [8, 9] підтверджено доцільність додаткового їх легування алюмінієм, хоча ці сталі є най-

економічнішими й надійно працюють до температур 1100 °С. Проте слід зазначити, що за вмісту в середньовуглецевих сталях 17–20 % хрому окалинотійкість їх порівняно невисока, оскільки значна частина хрому зв'язана в карбіди, а легований ферит збіднений на хром. За результатами рентгеноструктурного аналізу захисна плівка, що утворюється на поверхні виробів із цих сталей, містить близько 53,0 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  й інші складові – оксид заліза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та його закис  $\text{FeO}$ . Крім того, плівка не суцільна, легко відокремлюється від виробу й створює умови для подальшого інтенсивного окиснення поверхні киснем перегрітого повітря (рис. 1, *a*).

Зі збільшенням вмісту хрому понад 25 % сталь набуває суто феритної структури, на поверхні виробу утворюється тонкий шар суцільної окалини із оксидів  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , який міцно утримується на виробі (рис. 1, *б*). Підвищення в сталях вмісту хрому понад 30 % суттєво не впливає на характер окиснення металу: він залишається незмінним, а окалинотійкість – сталою.

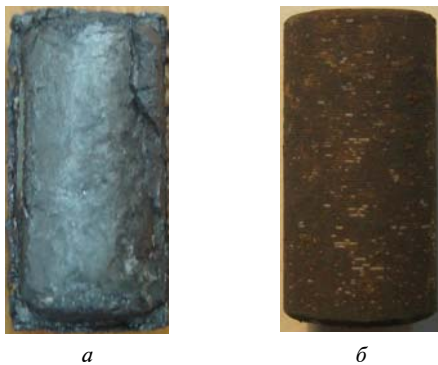


Рис. 1. Зовнішній вигляд зразків хромистих сталей із вмістом 20 % Cr (*a*) та 30 % Cr (*б*) після випробувань в атмосфері перегрітого повітря за температури 1100 °С протягом 100 год

Отже, оптимальним вмістом хрому в жаростійких хромистих сталях для роботи виробів за температур до 1100 °С слід вважати 25–30 %.

Алюміній здатний забезпечувати вищу окалинотійкість хромистим сталям, тобто надає металу властивості протистояти окисненню в різних газових середовищах за температур до 1200–1250 °С [10].

Спільна дія хрому і алюмінію полягає насамперед у тому, що вони змінюють склад, структуру та властивості окалини, яка утворюється на поверхні виробу, а отже, й швидкість окиснення металу. Проте досі не встановлено оптимального співвідношення цих елементів, за якого утворю-

валася б стабільна, міцна та щільна захисна плівка, що забезпечувала б максимальну окалинотійкість виробів і надійну довготривалу їх роботу. Таке завдання є досить актуальним.

У роботі зроблено спробу наблизитися до розв'язання цієї задачі. Для визначення оптимального співвідношення хрому й алюмінію вивчено окалинотійкість середньовуглецевих (0,30–0,35 % C) сталей із вмістом хрому в діапазоні концентрацій від 13,6 до 35,8 % (низка промислових жаростійких хромистих сталей) і алюмінію – до 7,4 %.

Окалинотійкість визначали в атмосфері перегрітого повітря за температури 1250 °С (для достовірного вивчення поведінки металу) протягом 100 год.

Аналізом одержаних результатів встановлено, що підвищення вмісту алюмінію суттєво покращує окалинотійкість (зменшує приріст маси) усіх досліджених сталей (рис. 2): для забезпечення високої окалинотійкості (збільшення маси на 4–6 мг/см<sup>2</sup> за 100 год) сталь має містити 25–35% хрому та 2–3 % алюмінію, що добре узгоджується з положеннями, викладеними авторами праць [11, 12] щодо окалинотійкості сплавів на основі заліза. Подальше підвищення алюмінію в цих сталях не сприяє помітному покращанню їх окалинотійкості в наведених умовах, але суттєво погіршує ливарні та механічні властивості, що утруднює виробництво якісних фасонних виливків.

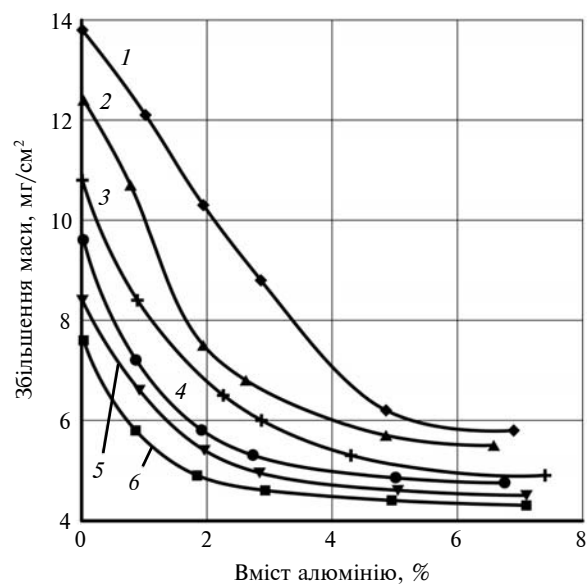


Рис. 2. Окалинотійкість хромистих сталей в атмосфері перегрітого повітря залежно від вмісту в них алюмінію: 1 – 13,6 % Cr; 2 – 17,7 % Cr; 3 – 22,3 % Cr; 4 – 25,6 % Cr; 5 – 29,8 % Cr; 6 – 35,8 % Cr

Рентгенографічним і мікрохімічним аналізами оксидів, які утворювалися під час випробування на поверхні зразка, виготовленого зі сталі, легованої 17,7 % хрому та 2–4 % алюмінію, встановлено, що такий матеріал не може бути використаний для виготовлення литих деталей, які працюють за температур вище 1100 °С, оскільки окалина, крім оксидів  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (59,2 %) та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5,3 %), містить значну кількість  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (26,2 %) і  $\text{FeO}$  (7,5 %) у складі шпінелі  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Захисні властивості такої плівки значно гірші, ніж плівки на основі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  або шпінелі  $\text{CrO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Дослідженнями оксидів, утворених на поверхні виробів зі сталей із вмістом 25–30 % хрому та 2–3 % алюмінію, встановлено, що захисна плівка складається в середньому на 65–80 % з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , причому на зовнішній поверхні плівки, тобто на межі розділу “навколишнє середовище–оксиди”, виявлено до 8 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , близько 65 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , до 2 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і близько 20 %  $\text{FeO}$  (рис. 3, а).

На внутрішній поверхні плівки, тобто на межі розділу “оксиди–метал”, унаслідок інтенсивних дифузійних процесів алюмінію з металу на поверхню виробу склад плівки суттєво змінюється. У складі плівки виявлено понад 78 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , майже 20 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  та незначну кількість  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{FeO}$  (рис. 3, б).

Ці дані добре узгоджуються з результатами досліджень, які наведено в [8, 13, 14]. Така оксидна плівка має високі щільність і захисні властивості, вберігає поверхню металу від подальшого інтенсивного окиснення й істотно подовжує тривалість експлуатації виробів за температур аж до 1250 °С.

Таким чином, підвищення вмісту алюмінію від 2 до 5 % покращує окалиностійкість сталей із вмістом хрому понад 25 % унаслідок утворення оксидної плівки, збагаченої оксидами алюмінію. Для збереження задовільної окалиностійкості (збільшення маси на 4–6 мг/см<sup>2</sup> за 100 год) сталей із вмістом хрому 28–32 % кількість алюмінію можна залишити на нижній межі, оскільки підвищений вміст хрому в цьому разі покращує ступінь легованості фериту та зменшує кількість оксидів заліза різної морфології.

Підвищення температури дослідження до 1300 °С пришвидшує дифузію аніонів кисню та катіонів металу до поверхні розділу “метал–оксиди” і цим інтенсифікує процес окиснення. Зменшити швидкість окиснення виробу за таких температур можна тільки створенням на його поверхні щільної оксидної плівки з максимальним вмістом оксидів  $\text{Al}_2\text{O}_3$  унаслідок підвищення вмісту алюмінію в сплавах. Встановлено, що кращим сплавом для роботи в умовах перегрітого повітря за температур до 1300 °С є сталь із вмістом хрому 28–32 % й алюмінію 3–4 % відповідно. Для збереження задовільних ливарних і механічних властивостей під час виробництва дрібних тонкостінних виливків сталь доцільно додатково мікролегувати, наприклад рідкісноземельними металами (0,25 % за присадкою).

Отже, для утворення на поверхні виробу плівки, здатної захищати метал від інтенсивного окиснення за температур 1200–1300 °С, сталь має містити 28–32 % хрому і таку кількість алюмінію, яка б відповідала відношенню  $[\% \text{Cr}]/[\% \text{Al}] = 7\text{--}10$ .

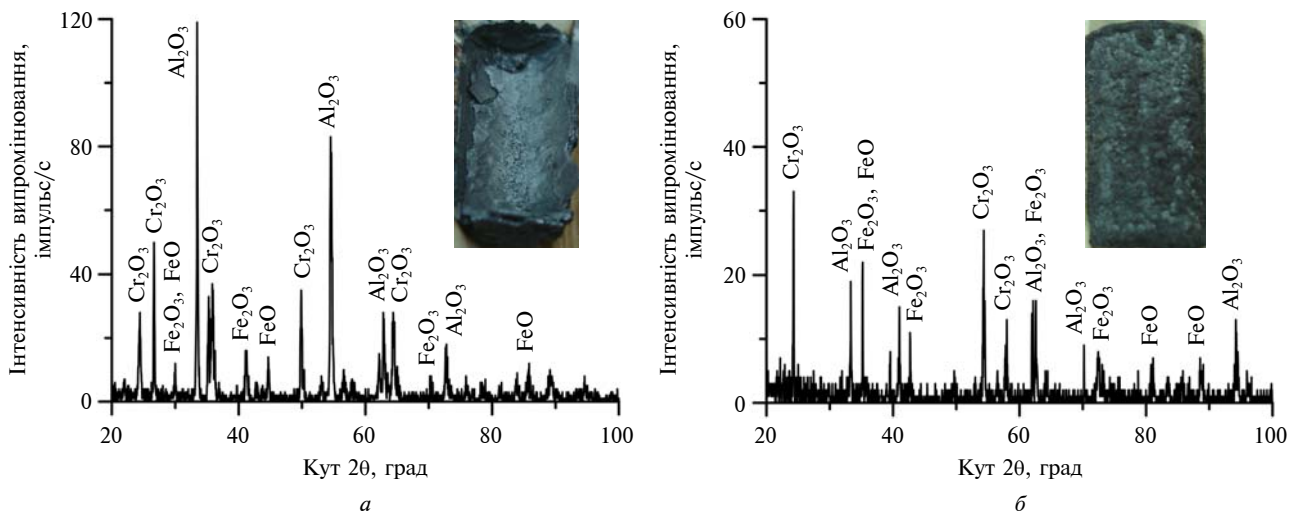


Рис. 3. Склад оксидів хромоалюмінієвої сталі в різних місцях плівки: а – зовнішня поверхня плівки:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 7,23 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 65,64 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,69 %,  $\text{FeO}$  – 17,63 %; б – внутрішня поверхня плівки:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 19,44 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 78,13 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,67 %,  $\text{FeO}$  – 0,16 %

Крім хімічного складу сталі, на процеси окиснення металу за високих температур суттєво впливають й інші фактори: склад і швидкість руху газового середовища, температура і тривалість її дії, структура металу й оксидних плівок, схильність металу до накопичення внутрішніх напружень, стан поверхні виробу тощо. На практиці під час вибору сталі для жаростійких виробів особливу увагу слід приділяти складу газового середовища та швидкості окиснення металу, оскільки на останню особливо інтенсивно впливає ціла низка факторів, головними з яких є фізико-хімічні властивості оксидів (сталість, температура плавлення, щільність, адгезійні властивості, леткість, пластичність), швидкість дифузії іонів кисню й металу через плівку та швидкість реакції утворення оксидів, кристалічне й розмірне співвідношення ґраток сплаву та оксиду тощо.

Під час окиснення жаростійкої сталі легувальні елементи, які входять до її складу, окиснюючись, утворюють складні оксиди у вигляді окремих фаз або твердих розчинів. Концентрація цих оксидів має бути такою, щоб у плівці утворювалась мінімальна кількість оксидів заліза. Виходячи з цього й визначають мету жаростійкого легування, беручи до уваги наведені вище фактори та властивості легувальних елементів, при цьому на поверхні виробу має утворюватися плівка зі шпінелей легувальних елементів і невеликої кількості заліза.

Спираючись на власні дослідження [6, 7, 19], ми вивчили зміну окалиностійкості хромистої сталі (0,32 % вуглецю, 30,2 % хрому) в середовищі перегрітого повітря за температури 1200 °C залежно від вмісту алюмінію. Установлено, що підвищення вмісту алюмінію до 1,4 % збільшує стійкість хромистої сталі до окиснення приблизно вдвічі порівняно зі сталлю без алюмінію. Подальше підвищення вмісту алюмінію зменшує приріст маси зразків унаслідок окиснення, він досягає мінімуму за вмісту алюмінію 3,5–4,0 %.

Одночасно з цим змінюється й вигляд окалини: на зразках хромистої сталі, окисненої в середовищі перегрітого повітря, утворюється окалина чорного кольору (рис. 4, *a*). За вмісту алюмінію до 1,4 % окиснення поверхні виробу істотно зменшується з утворенням окалини сірого кольору (рис. 4, *б*), а за вмісту алюмінію понад 3,0 % утворюється тонка плівка сіро-рожевого кольору (рис. 4, *в*).

Підвищення вмісту алюмінію понад 4,5 % призводить до деякого зниження тривалої окалиностійкості внаслідок утворення на поверхні виробу з часом складчастої окалини, яка має

слабке зчеплення не тільки з поверхнею зразка, але й між окремими її шарами. Така окалина легко сколюється, а на її місці утворюється нова оксидна плівка, яка переростає в окалину.

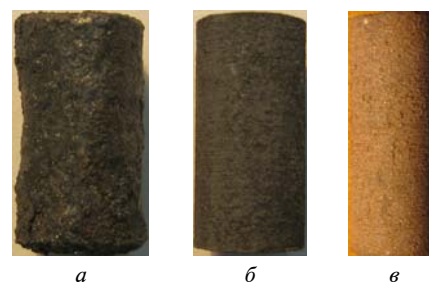


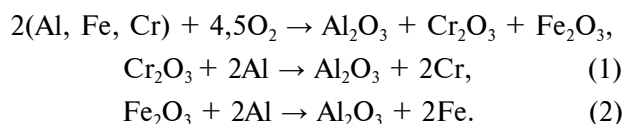
Рис. 4. Зовнішній вигляд зразків жаростійкої сталі без алюмінію та з різним його вмістом: *a* – без Al; *б* – 1,4 % Al; *в* – 3,5 % Al

Очевидно, в цьому разі реакція окиснення перебігає зі збільшенням об'єму твердої фази, що призводить до утворення пористих оксидів. Таке пояснення ймовірне, але не єдине. Імовірність перебігу реакцій окиснення після того, як тверді продукти реакції розташувалися між фазами й таким чином відокремилися один від другого, є наслідком отримання металом кисню із робочого середовища макроскопічними порами, або мікродефектами окалини. Це положення є головним на сьогодні.

Таким чином, тут можна вважати, що ймовірнішою може бути дифузія елементів через дефекти кристалічної ґратки захисної плівки. Проте сьогодні не можна однозначно сказати, який механізм переважає: дифузія металу від внутрішньої поверхні розділу до зовнішньої з утворенням сполук із окиснювачем на міжфазовій межі “оксиди–середовище” чи дифузія окиснювача від зовнішньої поверхні окалини до металу із перебігом хімічної реакції на поверхні розділу “метал–оксиди”.

Поки що можна однозначно стверджувати, що покращання окалиностійкості хромистих сталей після додавання алюмінію можна пояснити тим, що в процесі окиснення відбувається дифузія алюмінію до поверхні розділу “метал–оксидна плівка” з утворенням окалини складного типу  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Такий склад окалини повною мірою захищає метал від інтенсивного окиснення.

Процес окиснення хромоалюмінієвих сталей за високих температур можна зобразити схематично як результат таких трьох реакцій:



За температури 1200 °С вирішальний вплив на формування окалини мають реакції (1) і (2). Товщина оксидного шару та вміст у ньому  $\text{Al}_2\text{O}_3$  безперервно збільшуються. З часом оксидна плівка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  починає піддаватися дії стискальних напружень. Подальше збільшення кількості  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у такій окалинні призводить до руйнування внаслідок високої її крихкості та збільшення стискальних напружень у ній. З підвищенням вмісту алюмінію до 5–6 % товщина оксидної плівки з вмістом чистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  зростає, підвищується її крихкість, що й призводить до її руйнування під дією стискальних напружень.

Процес окиснення жаростійких сталей відбувається за параболічним законом, проте на підставі аналізу сучасної технічної літератури з питань утворення окалини можна стверджувати, що єдиної думки навіть щодо впливу водяної пари на окиснення сплавів за високих температур немає.

Одні автори [16, 17] вважають, що окиснення заліза в середовищі водяної пари здійснюється повільно, інші [2, 8, 13] доводять, що процеси утворення окалини перебігають швидко, а це істотно скорочує строк експлуатації виробів.

Більшість дослідників [1, 2, 8, 14–19] пов'язують особливості окиснення за наявності водяних парів зі структурою окалини, яка утворюється, головним чином, через вюститний шар. Авторами цих робіт встановлено, що коефіцієнт дифузії заліза через вюстит під час окиснення заліза у водяній парі приблизно в 6–10 разів більший за коефіцієнт дифузії заліза через вюстит під час його окиснення в сухому повітрі.

Нами досліджено вплив концентрації водяної пари в перегрітому повітрі на окалиностійкість середньовуглецевої хромоалюмінієвої сталі з різним вмістом алюмінію (рис. 5). Установлено, що підвищення вмісту пари в повітрі до 25 % майже втричі знижує окалиностійкість сталі з утворенням поруватої багатшарової окалини, яка практично вся відшаровується від поверхні виробу внаслідок збільшення вмісту вюститу, що інтенсифікує процес подальшого утворення окалини на поверхні виробу.

Оксидна плівка, яка утворилась на поверхні зразків у середовищі водяної пари, пориста й покрита дрібними виразками. За наявності парів води утворюються пухирі й тріщини внаслідок дифузії через окалину водню з подальшою його моляризацією в різноманітних дефектах і накопиченням напружень, що також зумовлює розтріскування та руйнування плівки.

Для порівняння окалиностійкості хромоалюмінієвих сталей у різних агресивних сере-

довищах – перегріте повітря; перегріте повітря + 45 %  $\text{CO}_2$  (за об'ємом); перегріте повітря + 45 %  $\text{H}_2\text{O}$  (за об'ємом у вигляді пари) – досліджено вплив алюмінію з метою визначення його оптимального вмісту в хромистих сталях для роботи в таких умовах. Швидкість руху газових сполук становила 5 см/с. Результати досліджень показано на рис. 6.

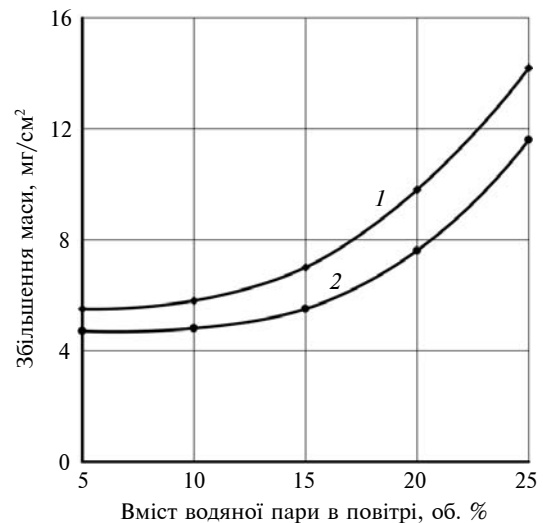


Рис. 5. Зміна окалиностійкості хромоалюмінієвої сталі (30,2 % хрому; 0,32 % вуглецю) залежно від вмісту водяної пари в повітрі: 1 – 2,1 % Al; 2 – 5,2 % Al

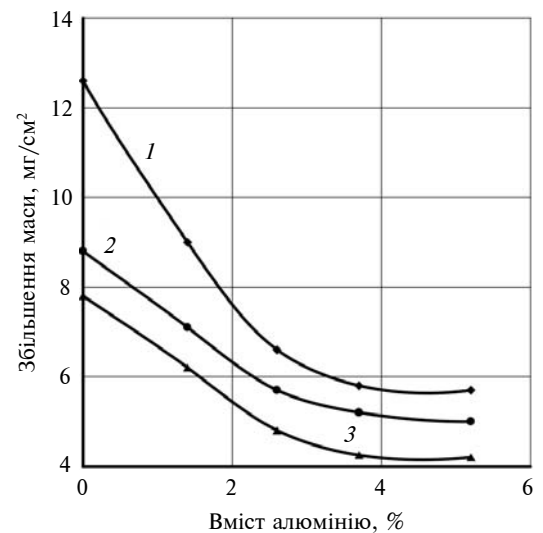


Рис. 6. Окалиностійкість хромоалюмінієвої сталі (30,2 % хрому; 0,32 % вуглецю) в різних агресивних середовищах: 1 – перегріте повітря + 45 %  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2 – перегріте повітря; 3 – перегріте повітря + 45 %  $\text{CO}_2$

Установлено, що найвища окалиностійкість хромоалюмінієвих сталей спостерігається в середовищі вуглекислого газу. Колір зразків



світлий, окалина рівномірна. Це свідчить про те, що оксидна плівка, яка складається майже повністю з  $Al_2O_3$ , є високоякісним захистом металу в середовищі  $CO_2$ . Зменшення окиснення в середовищі повітря з 45 %  $CO_2$  порівняно з окисненням у перегрітому повітрі можна пояснити тим, що в середовищі вуглекислого газу парціальний тиск кисню, який визначає інтенсивність окиснення, менший, ніж парціальний тиск кисню в повітрі. Заміна майже половини об'єму повітря вуглекислим газом істотно зменшує кількість азоту в газовому середовищі. Азот негативно впливає на окалиностійкість хромоалюмінієвих сталей, а тому зменшення його в агресивному середовищі сприяє покращанню окалиностійкості цих сталей.

Азот за наявності в сталі алюмінію та хрому утворює нітриди алюмінію й голчасті нітриди хрому або складні голчасті нітриди хрому з алюмінієм. Унаслідок цього зменшується кількість алюмінію, яка витрачається на утворення захисного шару. Шкідлива дія азоту поглиблюється утворенням нітридів, які не покращують властивостей захисного шару, а сам азот глибоко проникає вглиб металу, знижуючи його ростостійкість. Отже, зменшення кількості азоту в газовому середовищі сприяє зниженню реакційної здатнос-

ті повітря з 45 %  $CO_2$  та підвищенню окалиностійкості сталей.

### Висновки

Оптимальним вмістом хрому в жаростійких хромистих сталях для роботи виробів за температур до 1100 °С слід вважати 25–30 %.

Для забезпечення високої окалиностійкості виробів, які працюють за температур до 1250 °С в агресивних газових середовищах концентрація хрому в металі має бути в межах 25–30 %, а вміст алюмінію – від 2,0 до 3,5 %, при цьому має виконуватися відношення  $[\% Cr]/[\% Al] = 7–10$ .

Різноманітні газові середовища по-різному впливають на окалиностійкість хромоалюмінієвих сталей. За температур 1200 °С найбільше окиснюються вироби в середовищі водяної пари, найменше – в середовищі вуглекислого газу.

Створено базу даних для розроблення методології прогнозування спеціальних властивостей хромоалюмінієвих сталей залежно від їх хімічного складу.

Перспективи подальших досліджень полягають у розробленні методології прогнозування окалиностійкості від хімічного складу й умов експлуатації литих виробів.

### Список літератури

1. Корнилов И.И. Жароупорный сплав № 3. – М.: Изд-во АН СССР, 1947. – 120 с.
2. Архаров В.И. Окисление металлов при высоких температурах. – М.: Металлургиздат, 1945. – 171 с.
3. Баландин Ю.Ф. Термическая усталость металлов. – Л.: Судостроение, 1965. – 272 с.
4. Владимиров И.А. Термостойкость жаропрочных сплавов. – М.: Оборонгиз, 1962. – 137 с.
5. Иванова В.С. Усталостное разрушение металлов. – М.: Металлургиздат, 1963. – 258 с.
6. Ямшинський М.М., Федоров Г.Є. Окалиностійкість хромоалюмінієвих сталей залежно від вмісту хрому та алюмінію // Вісник ДДМА. – 2016. – № 1 (37). – С. 101–110.
7. Yamshinskij M., Fedorov G., Yamshinska N. The effect of carbon, titanium and rem on oxidation resistance of Cr-Al steels // IJERT. – 2016. – 5, № 5. – Р. 4–10.
8. Ланская К.А. Высокохромистые жаропрочные стали. – М.: Металлургия, 1976. – 216 с.
9. Ямшинський М.М., Г.Є. Федоров, Є.О. Платонов Спеціальні властивості ливарних хромоалюмінієвих сталей // Металознавство та обробка металів. – 2004. – № 3. – С. 14–19.
10. Ямшинський М.М., Федоров Г.Є., Платонов Є.О. Кінетика окиснення хромоалюмінієвих сталей // Вісник ДДМА. – 2014. – № 1 (32). – С. 167–172.
11. Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1964. – 672 с.
12. Гудремон Э. Специальные стали. Т. 1. – М.: Металлургия, 1966. – 736 с.
13. Лютый В.А. Хромоалюминиевая сталь для отливок, работающих при переменных температурах до 1200 °С: Дис. ... канд. техн. наук: 05.16.04. – К.: КПИ, 1969. – 320 с.
14. Ямшинський М.М., Федоров Г.Є., Платонов Є.О. Оптимізація хімічного складу жаростійких хромоалюмінієвих сталей залежно від умов експлуатації литих деталей // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2004. – № 5. – С. 68–74.
15. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
16. Бенар Ж. Окисление металлов. Теоретические основы. – М.: Металлургия, 1968. – 499 с.
17. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965. – 315 с.

18. *Повышение специальных свойств жаростойких хромоалюминиевых сталей микролегированием и модифицированием* / М.М. Ямшинский, Г.Е. Федоров, Е.А. Платонов и др. // *Вісник ДДМА*. – 2009. – № 1 (15). – С. 220–225.
19. *Ямшинський М.М., Федоров Г.Є.* Узагальнений аналіз термостійкості хромоалюмінієвих сталей // *Наукові вісті НТУУ “КПІ”*. – 2016. – № 5. – С. 84–91.

## References

- [1] I.I. Kornilov, *Heat-Resistant Alloy no. 3*. Moscow, SU: AS USSR Publ., 1947 (in Russian).
- [2] V.I. Arharov, *Oxidation of Metals at High Temperatures*. Moscow, SU: Metallurgizdat, 1945 (in Russian).
- [3] Ju.F. Balandin, *Thermal Fatigue of Metals*. Leningrad, SU: Sudostroenie, 1965 (in Russian).
- [4] I.A. Vladimirov, *Superalloy Heat-Resistance*. Moscow, SU: Oborongiz, 1962 (in Russian).
- [5] V.S. Ivanova, *Fatigue Failure of Metals*. Moscow, SU: Metallurgizdat, 1963 (in Russian).
- [6] M.M. Jamshinskij and G.E. Fedorov, “Cr-Al steel scale resistance depending on the content of chromium and aluminum”, *Visnyk Donbas'koї Derzhavnoї Mashinobudivnoї Akademii*, no. 1 (37), pp. 101–110, 2016 (in Ukrainian).
- [7] M. Yamshinskij *et al.*, “The effect of carbon, titanium and rem on oxidation resistance of Cr-Al steels”, *IJERT*, vol. 5, no. 5, pp. 4–10, 2016.
- [8] K.A. Lanskaja, *High-Chromium High-Temperature Steels*. Moscow, SU: Metallurgizdat, 1976 (in Russian).
- [9] M. Jamshins'kij *et al.*, “Special properties of the livestock chromium-aluminum steels”, *Metaloznavstvo ta Obrobka Metaliv*, no. 3, pp. 14–19, 2004 (in Russian).
- [10] M. Jamshins'kij *et al.*, “Chromium-alumina steel oxidation kinetics”, *Visnyk Donbas'koї Derzhavnoї Mashinobudivnoї Akademii*, no. 1 (32), pp. 167–172, 2014 (in Ukrainian).
- [11] F.F. Himushin, *Heat-Resistant Steels and Alloys*. Moscow, SU: Metallurgija, 1964 (in Russian).
- [12] Je. Gudremon, *Special Steels*, vol. 1, 2nd ed. Moscow, SU: Metallurgija, 1966 (in Russian).
- [13] V.A. Ljutyj, “Cr-Al steel for castings operating at variable temperatures up to 1200 °C”, Ph.D. dissertation, Dept. Techic. Eng., NTUU KPI, Kyiv, 1969 (in Russian).
- [14] M. Yamshinskiy *et al.*, “Optimization of chemical composition of heat-resistant chrome-aluminium steels depending on the operation condition of cast parts”, *Naukovi Visti NTUU KPI*, no. 5, pp. 68–74, 2004 (in Ukrainian).
- [15] N.P. Zhuk, *Course in the Theory of Corrosion and Protection of Metals*. Moscow, SU: Metallurgija, 1976 (in Russian).
- [16] Zh. Benar, *Oxidation of Metals. Theoretical Basis*. Moscow, SU: Metallurgija, 1968 (in Russian).
- [17] O. Kubashevskij and B. Gopkins, *Oxidation of Metals and Alloys*. Moscow, SU: Metallurgija, 1965 (in Russian).
- [18] M. Jamshinskij *et al.*, “Increase of special properties of heat-resistant chromium-aluminum steels by micro-alloying and modifying”, *Visnyk Donbas'koї Derzhavnoї Mashinobudivnoї Akademii*, no. 1 (15) pp. 220–225, 2009 (in Russian).
- [19] M. Yamshinskij and G. Fedorov, “A pooled analysis of heat-resistant Cr-Al steels”, *Naukovi Visti NTUU KPI*, no. 5, pp. 84–91, 2016 (in Ukrainian).

М.М. Ямшинський, Г.Є. Федоров

## ОКАЛИНОСТІЙКІСТЬ СЕРЕДНЬОВУГЛЕЦЕВИХ ЖАРОСТІЙКИХ ХРОМОАЛЮМІНІЄВИХ СТАЛЕЙ В ЕКСТРЕМАЛЬНИХ УМОВАХ

**Проблематика.** Аналізом експлуатації жаростійких деталей теплоенергетичного та металургійного устаткування встановлено, що основною характеристикою металевих матеріалів, які працюють в екстремальних умовах, є окалиностійкість. Проте вибір матеріалу для роботи в умовах високих температур і агресивних середовищ слід здійснювати з урахуванням не тільки їх окалиностійкості, але й можливості цього матеріалу тривалий час працювати в умовах теплосмін без руйнування, тобто необхідно враховувати його термостійкість. Отже, важливим завданням є визначення насамперед окалиностійкості сплавів на основі заліза в екстремальних умовах залежно від вмісту в них основних елементів – хрому й алюмінію – на підставі вивчення процесів утворення на поверхні виробів високоякісних захисних оксидних плівок.

**Мета дослідження.** Метою роботи є встановлення правил вибору жаростійких сплавів на основі заліза для роботи в екстремальних умовах залежно від температур і агресивних середовищ, а також накопичення відомостей щодо їх окалиностійкості для створення бази даних і розроблення методології прогнозування спеціальних властивостей сплавів.

**Методика реалізації.** Випробовуванню піддавали зразки діаметром 10 мм і довжиною 20 мм у трубчастій печі за температур 1200 та 1250 °С протягом 100 год. Окалиностійкість визначали ваговим методом. Фазовий склад і структуру досліджували сучасними рентгенодифракційними та металографічними методами.

**Результати досліджень.** Встановлено процеси та механізм утворення окалини в умовах експлуатації виробів до 1250 °С у різних агресивних середовищах. Визначено оптимальні межі вмісту основних хімічних елементів – хрому й алюмінію – в жаростійких сплавах для роботи в екстремальних умовах залежно від температур і середовищ. Створено базу даних для розроблення методології прогнозування спеціальних властивостей хромоалюмінієвих сталей залежно від їх хімічного складу.



**Висновки.** Оптимальним вмістом хрому в жаростійких хромистих сталях для роботи виробів за температур до 1100 °С слід вважати 25–30 %. Для забезпечення високої окалинотійкості виробів, які працюють за температур до 1250 °С в агресивних газових середовищах, концентрація хрому в металі має бути в межах 25–30 %, а вміст алюмінію – від 2,0 до 3,5 %, при цьому має виконуватися відношення  $[\% Cr]/[\% Al] = 7-10$ . Різноманітні газові середовища по-різному впливають на окалинотійкість хромоалюмінієвих сталей. За температур 1200 °С найшвидше окиснюються вироби в середовищі водяної пари, найповільніше – в середовищі вуглекислого газу.

**Ключові слова:** хром; алюміній, хромоалюмінієва сталь; структура; фазовий склад; окалинотійкість.

М.М. Ямшинский, Г.Е. Федоров

#### ОКАЛИНОСТОЙКОСТЬ СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТЫХ ЖАРСТОЙКИХ ХРОМОАЛЮМИНИЕВЫХ СТАЛЕЙ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

**Проблематика.** Анализом эксплуатации жаростойких деталей теплоэнергетического и металлургического оборудования установлено, что основной характеристикой металлических материалов, которые работают в экстремальных условиях, является окалинотійкість. Однако выбор материала для работы в условиях высоких температур и агрессивных сред следует осуществлять с учетом не только их окалинотійкості, но и возможности этого материала длительное время работать в условиях тепло-смен без разрушения, то есть необходимо учитывать его термостійкість. Следовательно, важным вопросом является определение прежде всего окалинотійкості сплавов на основе железа в экстремальных условиях в зависимости от содержания в них основных элементов – хрома и алюминия – на основании изучения процессов образования на поверхности изделий высококачественных защитных пленок оксидов.

**Цель исследования.** Целью работы является установление правил выбора жаростойких сплавов на основе железа для работы в экстремальных условиях в зависимости от температур и агрессивных сред, а также накопление сведений относительно их окалинотійкості для создания базы данных и разработки методологии прогнозирования специальных свойств сплавов.

**Методика реализации.** Испытанию поддавали образцы диаметром 10 мм и длиной 20 мм в трубчатой печи при температуре 1200 и 1250 °С на протяжении 100 ч. Окалинотійкість определяли весовым методом. Фазовый состав и структуру исследовали современными рентгеноструктурными и металлографическими методами.

**Результаты исследований.** Установлены процессы и механизмы образования окалин в условиях эксплуатации изделий до 1250 °С в разных агрессивных средах. Определены оптимальные границы содержания основных химических элементов – хрома и алюминия – в жаростойких сплавах для работы в экстремальных условиях в зависимости от температур и сред. Создана база данных для разработки методологии прогнозирования специальных свойств хромоалюминиевых сталей в зависимости от их химического состава.

**Выводы.** Оптимальным содержанием хрома в жаростойких хромистых сталях для работы изделий при температурах до 1100 °С следует считать 25–30 %. Для обеспечения высокой окалинотійкості изделий, которые работают при температурах до 1250 °С в агрессивных газовых средах, концентрация хрому в металле должна быть в пределах 25–30 %, а содержание алюминия – от 2,0 до 3,5 %, при этом должно выполняться отношение  $[\% Cr]/[\% Al] = 7-10$ . Разнообразные газовые среды по-разному влияют на окалинотійкість хромоалюминиевых сталей. При температурах 1200 °С быстрее всего окисляются изделия в среде водяного пара, медленнее всего – в среде углекислого газа.

**Ключевые слова:** хром; алюминий; хромоалюминиевая сталь; структура; фазовый состав; окалинотійкість.

Рекомендована Радою  
інженерно-фізичного факультету  
КПІ ім. Ігоря Сікорського

Надійшла до редакції  
04 травня 2017 року