

Перечень ссылок

1. Таблицы физических величин : справочник / [под ред. акад. И. К. Кикоина]. – М. : Атомиздат, 1976. – 1008 с.
2. Энциклопедия полимеров / [ред. коллегия В. А. Кабанов и др.]. – М. : Советская Энциклопедия, 1977. – Т. 3. – 1152 с.
3. Армированные пластики – современные конструкционные материалы / [Зеленский Э. С., Куперман А. М., Горбаткина Ю. А. и др.] // Российский химический журнал. – 2001. – т. XLV. – № 2. – С. 56–74.
4. Д. Пол Полимерные смеси / Д. Пол, К. Бакнелл. – М. : Изд-во НОТ, 2009. – 1224 с.

Одержано 27.05.2010

A.Yu. Andrianov, D. O. Orlyanskiy

INFLUENCE OF DISPERSED FILLERS ON EPOXY COMPOSITES THERMAL-EXPANSION COEFFICIENT

Наведені результати експериментального дослідження коефіцієнта теплового розширення дисперсно-наповнених епоксидних композицій, що використовуються в складі металополімерного композиту для засобів ізоляції радіоактивних відходів. Визначено склад та вміст наповнювача в епоксидному зв'язувальному, що забезпечують відповідний алюмінію коефіцієнт теплового розширення в заданому діапазоні температур.

Ключові слова: епоксидні композити, дисперсні наповнювачі, коефіцієнт теплового розширення.

The results of thermal-expansion coefficient experimental research are presented for filled with dispersed powders epoxy pitches, which are used in metal-polymeric composites of radioactive waste containers. Contents of powders providing equality of filled epoxy pitch and aluminium thermal-expansion coefficients are determined.

Key words: epoxy composites, dispersed filler, thermal-expansion coefficient.

УДК 669.018

Д-р техн. наук В. Г. Мищенко¹, канд. техн. наук И. Н. Лазечный², В. Ю. Лякишев¹

¹ Национальный университет, ² Национальный технический университет; г. Запорожье

ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННЫЕ ЖАРСТОЙКИЕ СТАЛИ ДЛЯ НАГРЕВАТЕЛЕЙ ТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧЕЙ

Исследовано влияние химического состава и технологии металлургического передела на структуру и механические свойства жаростойких сталей 03X23Ю5Т и 03X22Ю5ФБч. Установлены причины пониженной технологической пластичности проволоки и неудовлетворительной долговечности нагревателей из этих сталей. Разработаны и опробованы мероприятия по устранению этих недостатков.

Ключевые слова: термические печи, нагреватели, долговечность, жаростойкость, технологичность, нихром, фехраль.

В решении задач повышения эффективности работы термического оборудования, в частности печей и печей – ванн, важную роль отводят теплогенерирующим узлам. В электрических нагревательных устройствах таковыми являются нагреватели открытого типа или расположенные в закрытых радиационных трубах. При сопоставлении различных металлических материалов для нагревателей чаще всего рассматривают две группы свойств:

- технологические – пластичность при производстве заготовок и нагревателей, свариваемость, ремонтпригодность и др.

- функциональные – окалиностойкость, зависимость удельного электросопротивления от изменения температуры, устойчивость к росту зерен, показатели предела ползучести при температурах эксплуатации, стойкость к воздействию компонентов технологических сред и т. п.

В зависимости от химического состава металлические материалы для нагревателей можно разделить на группы:

- сплавы на железоникелевой основе – ХН35, Х25Н20;

- сплавы на основе никеля – Х20Н80Н, Х15Н60Н,

ХН70Ю, ХН60Ю3;

- железохромалюминиевые сплавы (фехралы) – Х13Ю4, Х15Ю5Т, Х23Ю5, Х23Ю5Т, Х27Ю5Т.

Наиболее предпочтительными являются фехралы вследствие пониженной стоимости и высокой жаростойкости благодаря комплексному легированию хромом и алюминием. Вместе с тем, известны и их недостатки [1]:

- склонность к необратимому росту зёрен при эксплуатации и, как следствие, охрупчивание и резкое снижение ремонтпригодности;

- пониженная в сопоставлении с нихромами технологическая пластичность при производстве заготовок и нагревателей;

- дополнительные затраты на предварительный подогрев 600...750 °С при производстве нагревателей из проволоки диаметром более 5 мм.

- взаимодействие нагревателей с футеровкой, содержащей более 1 % окислов железа, а также со шлаками, поваренной солью, эмалями;

- склонность к коррозии при длительном хранении и резкое снижение ресурса нагревателей, поступивших в эксплуатацию со следами коррозионного разрушения.

Вышеизложенное позволяет сделать вывод о том, что преимущества фехралей могут быть реализованы при соблюдении технологии производства и хранения заготовок, изготовления и эксплуатации нагревателей, рационального выбора материалов, состава футеровки печей и расположения нагревателей в печи.

В данной работе представлены результаты исследования рационального легирования фехралы, а также совершенствования технологии металлургического производства и термической обработки на технологичность заготовок и служебные свойства нагревательных элементов.

Материалы и методика

Исследования проводили на проволоках из стандартной стали 03Х23Ю5Т (С 0,03 %, Si 0,50 %, Cr 22,88 %, Ti 0,35 %, Al 5,3 %, PЗМ 0,1 % (по расчету)) и стали опытного состава 03Х22Ю5ФБч (С 0,019 %, Si 0,29 %, Cr 21,83 %, Al 5,38 %, V 0,26 %, Nb 0,30 %, PЗМ не более 0,01 %).

Стали выплавляли в промышленных открытых индукционных печах массой не более 1000 кг, расплав с температурой 1635±5 °С поступал в установку непрерывной разливки и горячей прокатки. Скорость прокатки на планетарном стане заготовки сечением 60×80 мм составляла 2 м/мин, затруднений при получении подката диаметром 10 мм не возникало. В дальнейшем из подката холодным волочением получали проволоку нужного диаметра. Подкат и проволоку подвергали термической обработке при температуре 850±10 °С с последующим охлаждением в воде.

Механические свойства (σ_B , δ_{200} , ψ) определяли на образцах длиной 200 мм, отобранных от бухты про-

волоки без изменения состояния поверхности. Микроструктуру образцов исследовали на микроскопе МИМ 8 в разных зонах поперечного сечения проволоки. При исследовании поверхности использованы образцы проволоки в состоянии поставки и нагреватели с различной длительностью эксплуатации.

Распределение элементов на поверхности проволок и нагревателей исследовали на спектрометре. Спектры Оже – электронов записывали на спектрометре фирмы Riber серии LAS 2000 с анализатором типа «цилиндрическое зеркало». Регистрацию спектров производили в дифференциальном режиме при ускоряющем напряжении 3 кВ, диаметром зонда 3...5 мкм и чувствительности синхронного детектора 0,25...1,0 мВ. Постоянная времени для чувствительности 1,0 мВ составила 1 с, для 0,25 мВ – 3 с. Напряжение модуляции на внешнем цилиндре анализатора Оже – электронов было 4 В.

После достижения в вакуумной системе давления $1,3 \cdot 10^{-8}$ Па поверхность образцов подвергали очистке с помощью распыления поверхности пучком ионов аргона диаметром 2,5 мм при ускоряющем напряжении 4,5 кВ. В установленном режиме при давлении аргона в камере $6,7 \cdot 10^{-2}$ Па скорость травления составляла 0,3...0,5 нм/мин.

Выбор участков для анализа осуществляли по изображению объектов исследования во вторичных электронах, а также по виду образцового Оже – спектра. При исследовании образцов использовали метод анализа «в точке».

Фазовые превращения при нагревании и охлаждении исследовали на образцах диаметром 4 мм, длиной 50 мм на dilatометре Шевенара.

Результаты исследования и их обсуждение

С целью оптимизации химического состава фехралей типа 03Х23Ю5Т взамен титана использовано комплексное легирование ниобием, ванадием, PЗМ [2]. Учитывая низкое содержание углерода в этих сталях ($\leq 0,03$ %) ниобий и ванадий позволяют предотвратить образование пограничных карбидов $Cr_{23}C_6$, и начиная от температуры охлаждения около 1390 °С, сначала ниобий, а затем и ванадий образуют равномерно распределенные дисперсные, устойчивые к коагуляции карбиды. Это позволяет снизить скорость роста зерен в процессе эксплуатации и повысить жаропрочность стали. Барий использован для рафинирования стали и удаления со шлаком газов и вредных примесей. Учитывая, что ниобий с ванадием повышают сопротивление высокотемпературной коррозии, в том числе в присутствии агрессивных веществ и газов, оправданным является ожидаемое увеличение жаростойкости – определяющей функциональной характеристики этих материалов.

Предполагали, что рафинирование стали, исключение из нее охрупчивающих соединений титана, измельчение зерна обеспечит повышение пластичности

при комнатной и высокой температурах.

На основании результатов предварительных исследований разработана жаростойкая сталь 03X22Ю5ФБч. Сопоставимые испытания механических, технологических и функциональных свойств проводили на образцах из сталей 03X23Ю5Т и 03X22Ю5ФБч. Механические свойства определяли по ГОСТ 10994-74, результаты испытаний приведены в таблице 1.

Полученные данные свидетельствуют о том, что применение рационального легирования фехрали позволило повысить ее пластические характеристики и понизить прочность. Изготовление нагревателей, навивка и особенно гибка сопровождаются локализацией пластической деформации. Поэтому надежной характеристикой технологической пластичности могут быть показатели относительного сужения, а они в опытной стали выше на 30 % по сравнению с известной 03X23Ю5Т.

При испытании механических свойств отдельных партий проволоки из опытной стали, изготовлении из них нагревателей и их испытаниях в камерных термических печах возникло несколько проблем:

- после волочения при 20 °С (диаметр 10 мм трансформировался в диаметр 8,5 мм), рекристаллизационного отжига при 850 °С относительное удлинение стали 03X22Ю5ФБч не превышало $\delta_{200} = 7,0\%$. Такие же

свойства периодически фиксировали и при испытании проволок из стали 03X23Ю5Т;

- при изготовлении нагревателей, особенно при гибке с малыми радиусами и значительными деформациями, наблюдали разрушение проволок;

- при эксплуатации стали 03X22Ю5ФБч возникали случаи быстрого окисления нагревателей и выхода их из строя (рис. 1). Это окисление имело локальный характер, охватывало только две диаметрально противоположные полосы, параллельные оси проволоки. Происходило образование глубокой (2,5...3,0 мм) трещины, локальное перегревание нагревателя, сильное коробление и, как следствие перечисленных процессов, преждевременный выход нагревателя из строя. При этом состояние поверхности остальной части оставалось хорошим. За 500 часов эксплуатации диаметр проволоки практически не изменился.

Снижение пластичности сталей этого класса после холодной пластической деформации и последующей термической обработки может быть следствием неполной рекристаллизации или создания условий для фазовых превращений при охлаждении от температуры отжига. Для проверки первой версии проволоку подвергли повторной термической обработке, при этом использовали температуры отжига 745, 760, 775 °С и охлаждение в воде (рис. 2).

Таблица 1 – Сравнительные результаты испытаний механических свойств исследованных сталей

Марка стали	Диаметр проволоки, мм	Условия обработки		Механические свойства		
		Деформация	Термическая обработка проволоки	σ_B , МПа	δ_{200} , %	ψ , %
03X23Ю5Т	7,0	Холодное волочение	Отжиг 850 °С	650...660	11...16	30...40
03X22Ю5ФБч	8,5	Холодное волочение	Отжиг 850 °С	630...640	19...21	60...61

Примечание. Температура испытаний 20 °С.



Рис. 1. Вид проволоки из стали 03X22Ю5ФБч после выхода нагревателей из строя

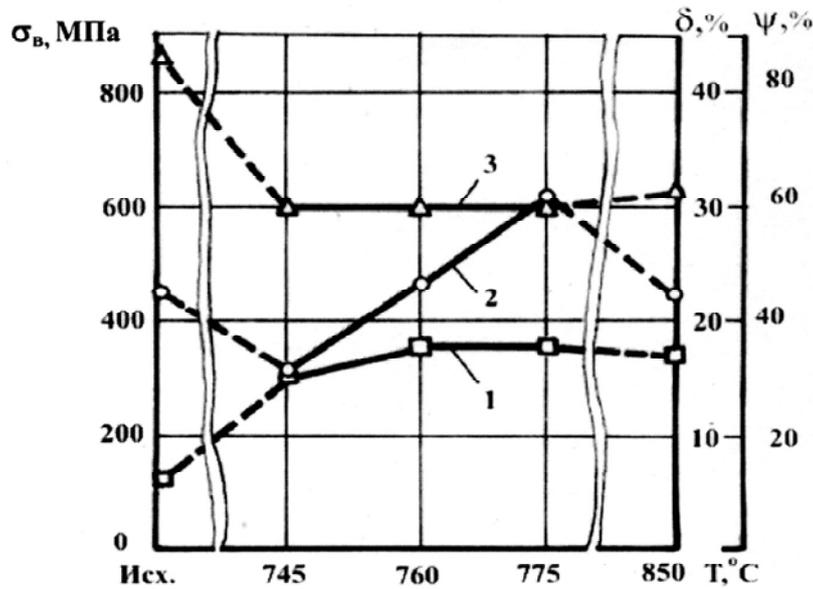


Рис. 2. Зависимость механических свойств: 1 – δ_{200} , 2 – ψ , 3 – σ_B

Согласно представленным данным, повторная термическая обработка снижает прочность и после отжига при 760...775 °С достигаются максимальные значения δ_{200} и ψ . Тем самым подтверждается версия о нарушении технологии рекристаллизационного отжига (температуры, длительности, скорости охлаждения). После рекристаллизационного отжига сплавов без полиморфных превращений весьма важным является ускоренное охлаждение, позволяющее зафиксировать химический состав твердого раствора, характерный

для высоких температур, и предотвратить выделение избыточных упрочняющих сплав фаз.

При исследовании превращений в стали 03Х22Ю5ФБч использован дилатометрический метод (рис. 3).

Для анализа дилатограмм и исследования происходящих фазовых превращений использована диаграмма состояния Fe- Cr [3], в соответствии с которой при содержании в сплаве 22 % Cr в равновесном состоянии при разных температурах находятся фазы:

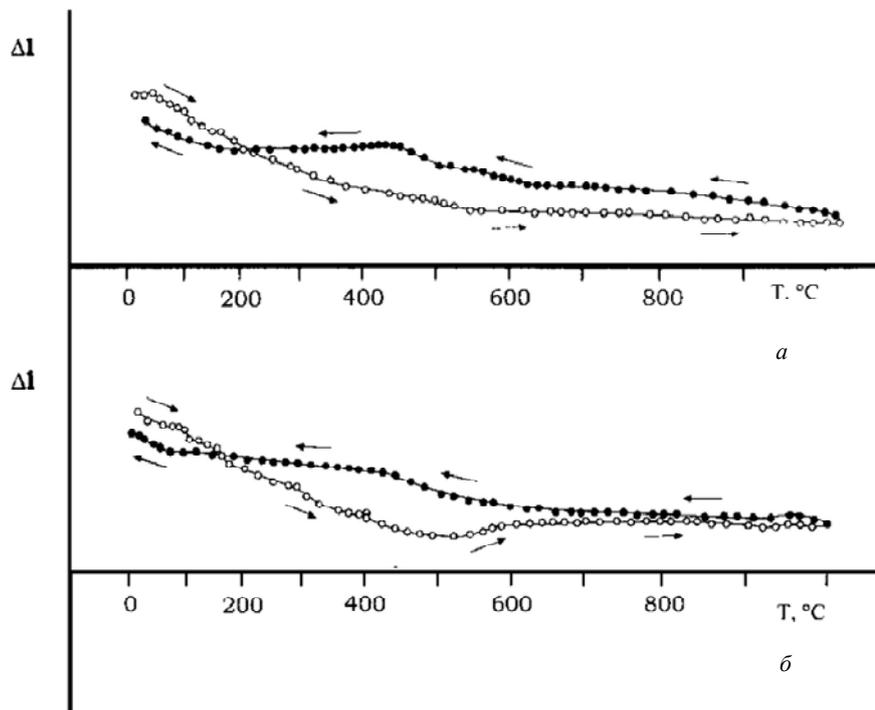


Рис. 3. Дилатограммы образцов из стали 03Х22Ю5ФБч:

a – охлаждение на воздухе, *б* – охлаждение с печью

- α - фаза – твердый раствор на основе Fe, содержащей 22 % Cr при температуре выше 720 °C;
- α - фаза – твердый раствор на основе Fe, обедненный хромом (при 440 °C содержит около 8 % Cr);
- α' - фаза – твердый раствор на основе хрома (при 440 °C содержит около 87 % Cr);
- σ - фаза – интерметаллид FeCr, образующийся в сплаве с содержанием хрома 22 % при температуре ниже 710 °C. При медленном охлаждении ниже 440 °C происходит эвтектидное превращение

$\sigma_{49\%Cr} \xrightarrow{440^\circ C} \alpha_{8\%Cr} + \alpha'_{87\%Cr}$, которое вследствие наличия двух фаз с различными составами и свойствами приводит к охрупчиванию стали.

Алюминий, ниобий, ванадий в стали 03X22Ю5ФБч оказывают влияние на концентрацию хрома в рассмотренных фазах, однако суть этих превращений сохраняется. Это означает, что при медленном охлаждении проволоки после рекристаллизационного отжига возможно образование σ - фазы и независимо от того сохраняется ли σ - фаза или она превращается в α - и α' - фазы будет происходить охрупчивание стали.

Таким образом, возможной причиной разрушений фехралей при изготовлении нагревателей является их сигматизация в процессе технологического передела. Поэтому технология отжига должна осуществляться так, чтобы исключалось образование σ - фазы и, как следствие, охрупчивание стали.

Вышеизложенное не дает ответа о природе и причинах интенсивной локальной высокотемпературной коррозии и коробления нагревателей (см. рис. 1). Анализом промышленной технологии получения проволоки установлено, что на горячекатаном подкате диаметром 10 мм может быть облой величиной 0,5 ... 1,5 мм. Это объясняется особенностями калиб-

ровки валков при горячей пластической деформации. После этого подкат подвергался рекристаллизационному отжигу при 850 °C и охлаждению в воде, на него наносилась технологическая смазка ($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$), далее следовала сушка и волочение. Учитывая, что облой перед волочением не удалялся, то возникал дефект в виде заката, под которым оставалась технологическая смазка. Предусматриваемая технологией операция очистки проволоки от смазки не может гарантировать ее удаление из – под закатов.

Авторами [4] показано, что при наличии NaCl на поверхности нагревателей из фехралей в начальный момент окисления продуктами взаимодействия соли с металлами, входящими в состав стали, являются хлориды и оксихлориды. Ионы хлора, находясь на границе металл – окалина, способствуют интенсивному продвижению фронта окисления вглубь проволоки. При этом происходит локальное перегревание проволоки, процесс окисления интенсифицируется, прочность стали снижается и происходит коробление нагревателя.

Для того, чтобы подтвердить причину возникновения высокотемпературной коррозии стали 03X22Ю5ФБч наличием остатков NaCl, проведен микрорентгеноспектральный анализ поверхности нагревателей (рис. 4). По его результатам можно сделать вывод о том, что в исследованных образцах вышедших из строя нагревателей присутствуют натрий и хлор. Это подтверждает предположение того, что операция по удалению технологической смазки ($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$) после волочения выполняется некачественно. Наличие остатков NaCl в закатах и поверхностных дефектах проволоки привело к интенсивному локальному коррозионному разрушению и короблению при эксплуатации нагревателей. При этом остальные, удаленные от закатов и дефектов участки нагревателя имели хорошее состояние.

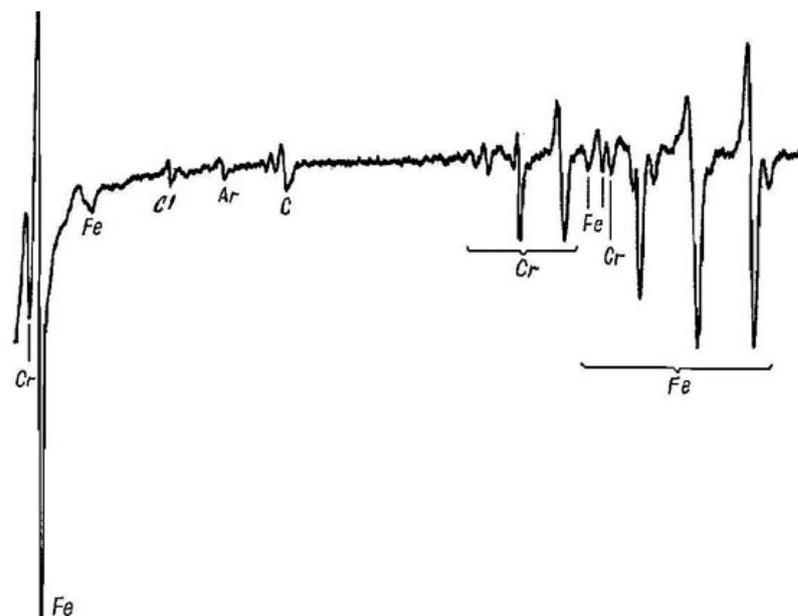


Рис. 4. Оже- спектр нагревателей из стали 03X22Ю5ФБч после эксплуатации

Выводы

1. Разработанная сталь 03X22Ю5ФБч в сопоставлении со сталью 03X23Ю5Т в отожженном состоянии имеет пониженную прочность и повышенную пластичность, что обеспечивает преимущества ее показателей в технологической пластичности.

2. Для повышения технологической пластичности проволоки из обеих сталей рекомендована термическая обработка: нагрев до 760...775 °С с выдержкой 1 час, охлаждение в воде. Она позволяет завершить рекристаллизацию и предотвратить образование σ -фазы при охлаждении.

3. В производстве проволоки для нагревателей из фехралей безусловным является соблюдение технологической дисциплины при горячей и холодной пластической деформации и обязательного удаления технологической смазки. Как показали результаты наших исследований, любое нарушение технологического

процесса негативно отражается на технологических и эксплуатационных показателях этих материалов.

Перечень ссылок

1. Электротермическое оборудование: справочник / под ред. А. П. Альтгаузена. – М. : Энергия, 1980. – 416 с.
2. Пат. 005068 Евразия, МКИ С 22С38/26. Жаростойкий сплав на основе железа / В. Г. Мищенко, В. В. Телин, С. В. Твердохлеб ; заявитель и патентообладатель ЧП «Миллениум». № 200200167 ; заявл. 27.09.2001 ; опубл. 24.04.2003, Бюл. № 4.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник в 3 т. Т. 2 / под ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1977. – 1024 с.
4. Баркая Д. С. Влияние некоторых факторов на склонность проволоки из сплавов системы Fe-Cr-Al к «язвенной» коррозии / Д. С. Баркая, К. П. Бикезин, Н. А. Горохова и др. // Сталь. – 1975. № 11. – С. 1032–1033.

Одержано 22.06.2010

V. G. Mishenko, I. N. Lazechniy, V. Yu. Lyakishev

ECONOMICALLY ALLOYED HIGH-TEMPERATURE STEELS FOR HEAT-TREATMENT FURNACE HEATERS

Досліджено вплив хімічного складу та технології металургійного перероблення на структуру та механічні властивості жаростійких сталей 03X23Ю5Т та 03X22Ю5ФБч. Виявлені причини пониженої технологічної пластичності дроту та незадовільної довговічності нагрівачів із цих сталей. Розроблені і перевірені заходи з усунення цих недоліків.

Ключові слова: термічні печі, нагрівачі, довговічність, жаростійкість, технологічність, ніхром, фехраль.

The influence of chemical composition and metallurgical reprocessing methods on high-temperature steels structure and mechanical properties is studied. The reasons of wire decreased technological plasticity and heaters poor service life made of these steels are also established. Measures concerning removal of disadvantages are worked out and proofed.

Key words: heat-treatment furnace, heaters, service life, high-temperature strength, manufacturability, nichrome, fechral (high-temperature alloy of iron, chrome and aluminum).

УДК 669.14.018.8

Канд. техн. наук О. В. Нестеров, канд. техн. наук О. В. Климов,
канд. техн. наук В. Л. Грешта

Національний технічний університет, м. Запоріжжя

ПЕРСПЕКТИВИ РОЗШИРЕННЯ МАРОЧНОГО СКЛАДУ ФЕРИТНИХ КОРОЗО-ЖАРОСТІЙКИХ СТАЛЕЙ ДЛЯ ВИРІШЕННЯ ПРАКТИЧНИХ ЗАДАЧ ЕНЕРГЕТИЧНОГО МАШИНОБУДУВАННЯ

Наведено аналіз експериментальних даних по дослідженню показників жаростійкості і корозійної стійкості зразків з низькохромистих сталей феритного класу та встановлено рівень експлуатаційної стійкості реальних виробів зі сталей даного типу в умовах впливу агресивних середовищ і високих температур. Також запропоновані перспективи по розширенню марочного складу сталей феритного класу для вирішення більш широкого спектра матеріалознавчих завдань з урахуванням економічної доцільності.