

DOI:

УДК 669.018.54

**О.В. Гречка**, здобувач, aleksa160888@gmail.com

**В.Г. Міщенко**, д.т.н., професор, mishchen4@gmail.com

Запорізький національний університет, м. Запоріжжя

## ОПТИМІЗАЦІЯ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ЖАРОСТІЙКОГО СПЛАВУ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ НАГРІВАЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

*Проаналізовано вплив легувальних елементів, а саме: вуглецю, азоту, хрому, алюмінію, титану та цирконію на експлуатаційні властивості залізо-хром-алюмінієвих сплавів. Побудовано тривимірні графічні залежності, які дозволяють визначити хімічний склад, що забезпечує отримання оптимальних показників жаростійкості і технологічної пластичності. Рекомендовано оптимальний хімічний склад залізо-хром-алюмінієвого сплаву для виготовлення нагрівальних елементів.*

**Ключові слова:** оптимізація, залізо-хром-алюмінієвий сплав, хімічний склад, жаростійкість, технологічна пластичність.

*The influence of alloying elements such as carbon, nitrogen, chromium, aluminum, titanium and zirconium on the operational properties of iron-chromium-aluminum alloys, is analyzed. Three dimensional graphic dependencies have been constructed. They allow to determine the chemical composition, which ensures the obtaining of optimum parameters of heat resistance and technological plasticity. The optimum chemical composition of iron-chrome-aluminum alloy for the manufacture of heating elements is recommended.*

**Key words:** optimization, iron-chromium-aluminum alloy, chemical composition, heat resistance, technological ductility.

### Постановка проблеми

Розвиток металургії, машинобудування та хімічної промисловості тісно пов'язаний з розробкою і використанням нових сплавів, що працюють при високих температурах на протязі довготривалого часу. Поєднуючи в собі високі електрофізичні та експлуатаційні характеристики, сплави на основі Fe-Cr-Al широко використовуються для виготовлення нагрівальних елементів електричних печей опору.

Основними тенденціями в покращенні сплавів на основі Fe-Cr-Al є підвищення їхньої жаростійкості, жароміцності та технологічної пластичності. Вирішення цих задач дозволить підвищити строк служби електричних печей та нагрівальних пристроїв.

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

Для поширеного використання високохромистих сталей у виробництві необхідно забезпечити одночасне підвищення характеристик технологічної пластичності та службових властивостей. На сучасному етапі розвитку металургії використання нових металургійних процесів виробництва та обробки сплавів хоча і дає підвищення технологічних властивостей, але лише в поєднанні з оптимізацією хімічного складу та формуванням раціональної структури можна отримати сплав із заданими властивостями [1].

Необхідно зазначити, що при одній і тій ж концентрації в сплаві алюмінію і хрому може спостерігатись велика різниця в жаростійкості сплаву. Результати дослідження чотирьох сплавів типу X23Ю5 з добавками титану, цирконію, ітрію та комплексом добавок показують, що захисні властивості оксиду алюмінію можуть значною мірою змінюватись в залежності від мікролегування [2].

Тому виникає необхідність встановлення залежності експлуатаційних та технологічних властивостей від концентрації основних легувальних елементів — вуглецю та азоту, хрому, алюмінію, титану, цирконію, оскільки вказані елементи здійснюють найбільший вплив на структурутворення, технологічні і експлуатаційні властивості хромалей. Оптимізація хімічного складу залізо-хром-алюмінієвого сплаву за допомогою методу регресійного аналізу (метод Бок-

са-Уілсона) дозволяє з високим ступенем імовірності одержати математичну залежність експлуатаційних властивостей від хімічного складу.

#### Формулювання мети дослідження

Метою роботи є встановлення закономірностей впливу легувальних елементів на експлуатаційні властивості залізо-хром-алюмінієвого сплаву.

#### Виклад основного матеріалу

Для встановлення залежності експлуатаційних властивостей від хімічного складу Fe-Cr-Al сплаву з титаном та цирконієм застосовано регресійний аналіз з використанням методу найменших квадратів [7]. Параметрами оптимізації вибрані наступні:

1) жаростійкість  $H$ , враховуючи високу температуру експлуатації нагрівачів електричних печей 1350...1400 °С;

2) пластичність в холодному стані  $\delta_{200}$ , яка є важливою характеристикою при виготовленні нагрівачів.

Інтервали варіювання факторів були визначення з урахуванням апріорної інформації про вплив легувальних елементів C, N, Cr, Al, Ti, Zr на структуроутворення та властивості жаростійких сплавів [3—6]. Вплив вмісту вуглецю і азоту на параметри оптимізації дослідних сплавів має практично однаковий механізм дії. Тому, окрім концентрації в сплаві Cr, Al, Ti, Zr, фактором, було вибрано також загальний вміст вуглецю і азоту (C+N).

Рівні та інтервали варіювання дослідного легувального комплексу представлені в табл. 1.

Таблиця 1. Рівні та інтервали варіювання факторів

Найменування	Вміст легувальних елементів, % мас.				
	C+N	Cr	Al	Ti	Zr
Верхній рівень (+)	0,08	23	6,2	0,24	0,26
Основний рівень	0,055	21	5,3	0,14	0,15
Нижній рівень (-)	0,03	19	4,4	0,04	0,04
Інтервал варіювання	0,025	2	0,9	0,1	0,11

В результаті регресійного аналізу, були отримані рівняння, що описують математичну залежність жаростійкості ( $H$ ) та технологічної пластичності ( $\delta_{200}$ ) від вмісту легувальних елементів:

$$H = 14253,59 - 201340,40(C+N) - 460,53Cr - 291,66Al + 14320,60Ti - 1338,72Zr + 10801,94Cr(C+N) - 218294,44Ti(C+N),$$

$$\delta_{200} = 341,6(C+N) + 0,995Cr - 0,855Al + 7,5Ti - 10,45Zr - 4,0125Cr(C+N) - 1006,7Ti(C+N).$$

Перевірка адекватності моделей показує, що їх можна використовувати для прогнозування значень функцій відгуку при будь-яких значеннях факторів, що знаходяться між верхнім і нижнім рівнями.

Всі міркування про направлення і ступінь впливу досліджуваних факторів на властивості сплаву можна висловити тільки для обраних в роботі інтервалів.

З метою визначення хімічного складу, що забезпечує отримання оптимальних експлуатаційних властивостей сплаву, побудовані тривимірні графічні залежності. Використовуючи пакет прикладних програм "Mathcad 7+" були побудовані поверхні відгуку, а також їх проєкції, що дають наочне просторове зображення регресійних залежностей (рис. 1, 2). При цьому можна розглядати спільний вплив двох будь-яких легуючих елементів при фіксованому значенні інших елементів. На підставі такого графічного представлення зроблені висновки про спільний вплив легуючих елементів.

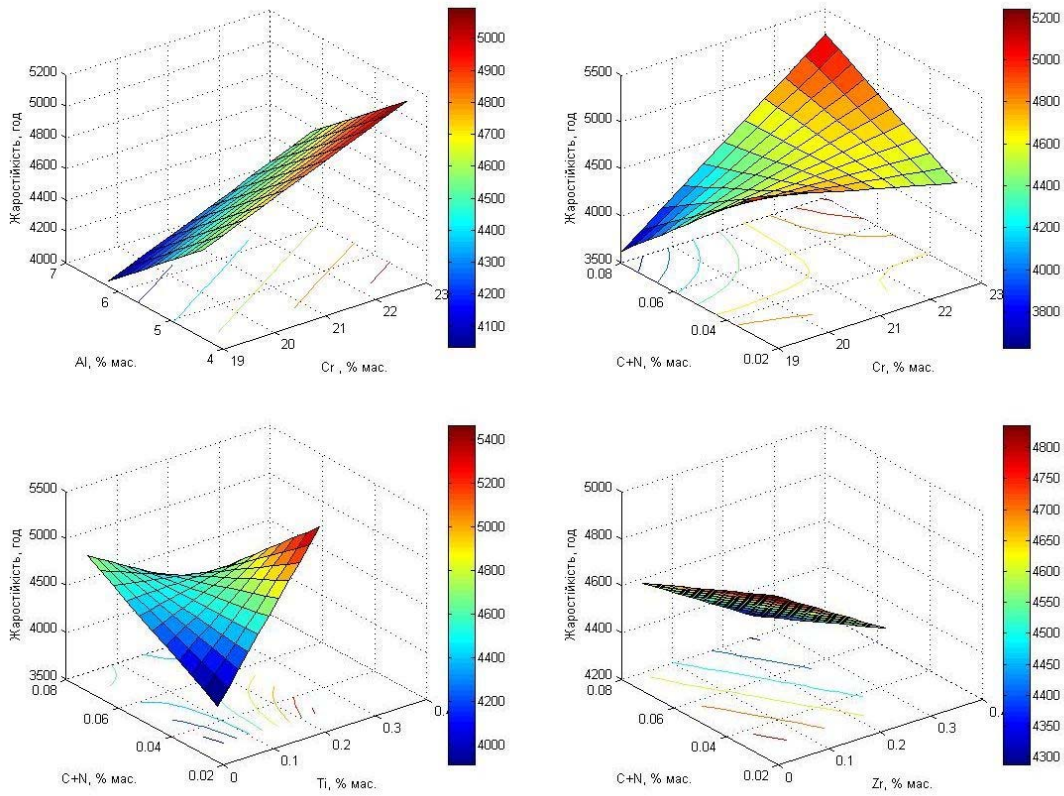


Рис. 1. Оптимізація хімічного складу Fe-Cr-Al сплаву по жаростійкості

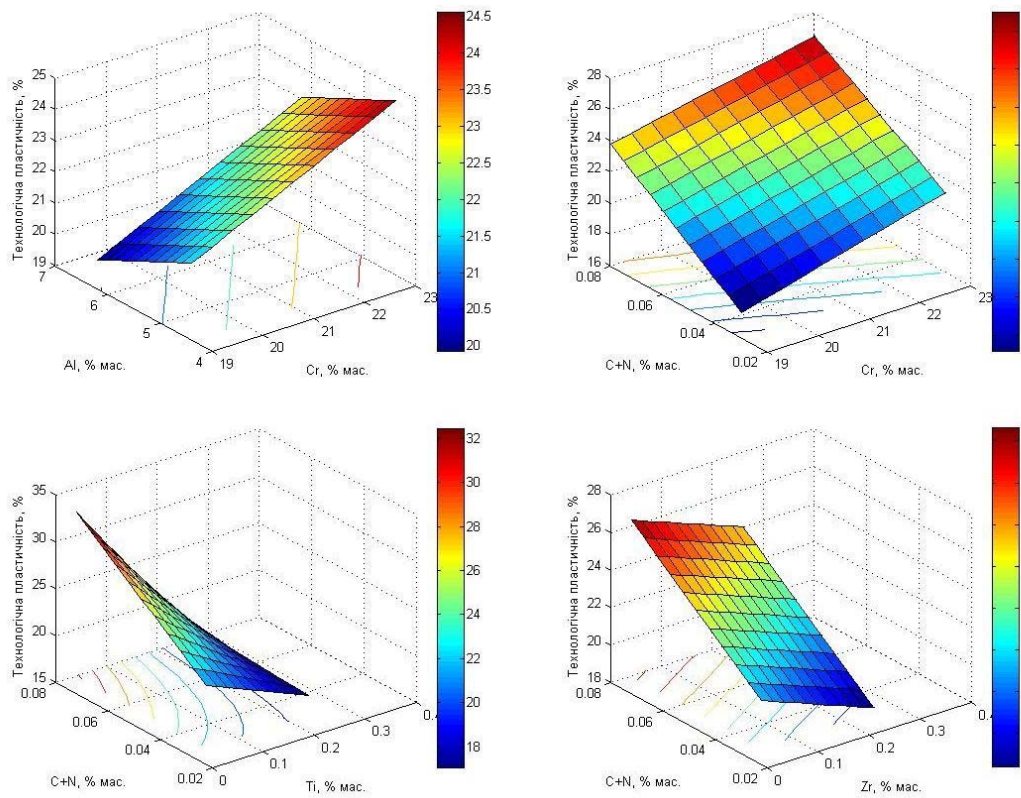


Рис. 2. Оптимізація хімічного складу Fe-Cr-Al сплаву по технологічній пластичності

З аналізу рис. 1, 2 видно, що найбільш сильно експлуатаційні властивості залізо-хром-алюмінієвого сплаву залежать від вмісту в сплаві хрому і алюмінію. Вміст в сплаві 19,50—22,80 мас. % хрому та 4,50—6,00 мас. % алюмінію забезпечує високі показники жаростійкості при робочих температурах електропечей 1300 °С...1400 °С. При концентрації хрому понад 22,80 мас. % вплив його на жаростійкість є несуттєвим, а технологічна пластичність при гарячій та холодній обробці сплаву суттєво знижується. Нижнє значення вмісту алюмінію є початком утворення на поверхні сплаву щільної оксидної плівки, яка підвищує жаростійкість сплаву; при вмісті алюмінію більше 6,00 мас. % спостерігаються складнощі в обробці сплаву через його низьку технологічну пластичність, особливо в холодному стані, а поверхнева оксидна плівка, яка складається переважно з оксиду алюмінію  $Al_2O_3$ , є чутливою до пошкоджень.

Максимальні показники жаростійкості і технологічної пластичності досягаються при вмісті в сплаві 22,00—23,00 мас. % хрому та 5,00—5,50 мас. % алюмінію, тому подальша побудова тривимірних графіків ведеться з урахуванням цих даних.

Помітно впливає на експлуатаційні властивості співвідношення між кількістю хрому, титану, цирконію та вмістом в сплаві вуглецю та азоту. Обмеження вмісту вуглецю (до 0,05 мас. %) обґрунтовано його негативним впливом на жаростійкість сплаву через масове утворення карбідів хрому  $Cr_3C_2$ ,  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$ , що призводить до зменшення вмісту хрому в твердому розчині, особливо по границях зерен, і підвищує схильність сплаву до міжкристалітної корозії при довготривалій високотемпературній експлуатації. Титан, при спільному введенні його з цирконієм, утворює комплексні дрібнодисперсні карбонітриди, рівномірно розташовані по тілу та границях зерен, що позитивно впливає на подрібнення зерен та підвищення пластичних властивостей сплаву. Введення титану та цирконію, як елементів, що є більш активними карбідотитридоутворювачами ніж хром, зменшує шкідливий вплив вуглецю та азоту за рахунок зв'язування їх у стійкі первинні карбіди, нітриди та карбонітриди типу  $MeC$ ,  $MeN$ ,  $MeCN$ . Запобігаючи збідненню металевої основи хромом легування титаном та цирконієм дозволяє підвищити жаростійкість сплаву.

#### Висновки та перспективи подальших досліджень

Рівняння регресії залежності експлуатаційних властивостей (жаростійкості та пластичності) від хімічного складу сплаву Fe-Cr-Al були оброблені за допомогою пакета прикладних програм, в результаті чого було отримано оптимальний хімічний склад Fe-Cr-Al сплаву, мас. %:  $C \leq 0,05$ ;  $N \leq 0,02$ ;  $Cr$  19,50—22,80;  $Al$  4,50—6,00;  $Mn$  0,05—0,30;  $Si$  0,10—0,30;  $Ti$  0,05—0,20;  $Zr$  0,05—0,20;  $Be$  0,005—0,05;  $Va$  0,0005—0,0015; один чи декілька елементів з групи  $Se$ ,  $La$ ,  $Pr$ ,  $Nd$  0,001—0,01;  $S \leq 0,015$ ;  $P \leq 0,015$ . На розроблений хімічний склад був отриманий патент України [8]. Подальші дослідження можуть бути спрямовані на уточнення прогнозних даних, а саме: уточнення моделі, введення додаткових параметрів, розширення інтервалів варіювання факторів.

#### Список використаної літератури

1. Мищенко В.Г. Экономлегированные жаростойкие стали для нагревателей термических печей / В.Г. Мищенко, И.Н. Лазечный, В.Ю. Лякишев // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2010. – № 2. – С. 63–68.
2. Сплавы для нагревателей / [Л.Л. Жуков, И.М. Племянникова, М.Н. Миронова и др.]. – М. : Металлургия, 1985. – 144 с.
3. Могилатенко В.Г. Повышение специальных свойств жаростойких хромоалюминиевых сталей микролегированием и модифицированием / В.Г. Могилатенко, Г.Е. Федоров, М.М. Ямшинский, Е.А. Платонов, А.Е. Кузьменко, В.С. Назаренко // Вісник ДДМА. – 2009. – № 1 (15). – С. 220–225.
4. Ямшинский М.М. Окалиностійкість хромоалюмінієвих сталей і розрахунок параметричних діаграм / М.М. Ямшинський, Г.Є. Федоров, Є.О. Платонов, К.С. Радченко // Вісник НТУУ «КПІ». Серія машинобудування. – 2014. – № 1 (70). – С. 25–30.

5. Верес И.А. Комплексне дослідження впливу вуглецю та титану на технологічні властивості жаростійких хромоалюмінієвих / И.А. Верес, Г.Е. Федоров, М.М. Ямшинский, В.С. Назаренко, О.В. Соболюк // *Металл и литье Украины*. – 2011. – № 1 (212). – С. 29–32.
6. Kee Sun Lee. Spontaneous deformation during the high temperature oxidation of Fe-20Cr-5Al-(0, 0,06) La alloy thin strip. / Kee Sun Lee, Kyu Hwan Oh, Hyung Yong Ra // *Materials science and engineering: A*. – 2000. – № 278. – p. 77–81.
7. Мищенко В.Г. Вплив легувальних елементів на експлуатаційні властивості жаростійких сплавів / В.Г. Мищенко, О.В. Гречка, О.І. Меняйло // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2015. – № 7 (296). – С. 87–91.
8. Патент № 112264, Україна. МПК С22С38, Жаростійкий сплав / Мищенко В.Г., Корольков В.Ю., Гречка О.В. – заявл. 10.02.2016; опубл. 10.08.2016

## OPTIMIZATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF HEAT-RESISTANT ALLOY FOR PRODUCTION OF HEATING ELEMENTS

Grechka O.V., Mishchenko V.G.

### Abstract

The development of metallurgy, engineering and chemical industry is associated with the development and use of new alloys that operate at high temperatures for a long time. Fe-Cr-Al alloy combines high electro-physical and operational properties and is widely used for the manufacture of heating elements of electrical resistance furnaces.

The increase of heat resistance and technological plasticity are the main trends in improving Fe-Cr-Al alloys. Solving these problems will increase the service life of electric furnaces and heating devices.

The purpose of the research is to establish regularity of influence of alloying elements on the operational properties of iron-chromium-aluminum alloy.

To establish the dependence of performance properties on the chemical composition of the Fe-Cr-Al alloy with titanium and zirconium, a regression analysis was applied using the least squares method. Heat resistance and technological cold plasticity are selected as the optimization parameters. The intervals of variation of factors are determined taking into account the a priori information on the effect of alloying elements on the structure and properties of heat-resistant alloys. As a result of the regression analysis, equations were obtained that describe the mathematical dependence of heat resistance and technological plasticity on the content of the alloying elements. To determine the chemical composition that provides optimal performance properties of the alloy three-dimensional graphical dependencies are built. Response surfaces are built using an application package (Mathcad 7+). The response surfaces, as well as their projections, provide a visual spatial image of the regression dependencies. In this case, it is possible to consider the joint influence of any two alloying elements for a fixed value of the remaining alloying elements. Based on the three-dimensional graphs, conclusions were drawn about the general effect of the alloying elements on heat resistance and technological plasticity.

The regression equations expressing the dependence of the heat resistance and the technological ductility of Fe-Cr-Al alloys from their chemical composition by additional alloying with their titanium and zirconium is obtained. Regression equations are processed using an application package. The optimal chemical composition of Fe-Cr-Al alloy, mass%: C  $\leq$  0,05; N  $\leq$  0,02; Cr 19,50–22,80; Al 4,50–6,00; Mn 0,05–0,30; Si 0,10–0,30; Ti 0,05–0,20; Zr 0,05–0,20; Be 0,005–0,05; Ba 0,0005–0,0015; one or more elements from the group Ce, La, Pr, Nd 0,001–0,01; S  $\leq$  0,015; P  $\leq$  0,015 is determined. A patent of Ukraine for the developed chemical composition has been obtained. Further research may be related to specification of the model, the introduction of additional parameters, the expansion of the intervals of variation of factors.

### References

- [1] Mishchenko V.G., Lazechnyy I.N., Lyakishev V.Yu. (2010). Ekonomlegirovannye zharostoykie stali dlya nagrevateley termicheskikh pechey [Economically alloyed high-temperature steels for heat-treatment furnace heaters]. *Novi materiali i tekhnologii v metalurgii ta mashinobuduvanni – New materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering*, 2, 63–68 [in Russian].
- [2] Zhukov L.L., Plemyanikova I.M., Mironova M.N. and other. (1985). *Splavy dlya nagrevateley [The alloys for heaters]*. – Moscow: Metallurgiya [in Russian].
- [3] Mogilatenko V., Fedorov G., Yamshinskiy M., Platonov E., Kuzmenko A., Nazarenko V. (2009). Povyshenie spetsialnykh svoystv zharostoykikh hromoalyuminievykh staley mikrolegirovaniem i modifitsirovaniem [Improving the special properties of the heat-resistant Cr-Al steels by microalloying and modification]. *Visnik DDMA – Herald DSEA*, 1 (15), 220–225 [in Russian].
- [4] Yamshinskiy M., Fedorov G., Platonov E., Radchenko K. (2014). Okalinostiykist hromoalyuminievykh staley i rozrahunok parametrichnih diagram [Oxidation resistance Cr-Al steels and calculation of parametric diagrams]. *Metall i lite Ukrainyi – Metal and casting of Ukraine*, 1, 25–30 [in Ukrainian].
- [5] Veres I., Fedorov G., Yamshinskiy M., Nazarenko V., Sobolyuk O. (2011). Kompleksnoe issledovanie vliyaniya ugleroda i titana na tehnologicheskie svoystva zharostoykikh hromoalyuminievykh staley [Complex study of the effect of carbon and titanium on the technological properties of heat-resistant chromium-aluminum steels]. *Metall i lite Ukrainyi – Metal and casting of Ukraine*, 1, 29 – 32 [in Ukrainian].
- [6] Kee Sun Lee, Kyu Hwan Oh, Hyung Yong Ra. (2000). Spontaneous deformation during the high temperature oxidation of Fe-20Cr-5Al-(0, 0,06) La alloy thin strip. *Materials science and engineering*, 278, 77–81.
- [7] Mishchenko V.G., Grechka A.V., Meniailo A.I. (2015). Vpliv legovalnih elementiv na ekspluatatsyni vlastivosti zharostlykikh splaviv [Effect on operating alloying elements properties heat-resistant alloys]. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost – Metallurgical and Mining Industry*, 7 (296), 87 – 91 [in Ukrainian].
- [8] Pat. 112264 Ukraine. MPK C22C38. Zharostlykiy splav [Heat-resistant alloy] / Mishchenko V. G., Korolkov V. Yu., Grechka O. V. – filed 10.02.16 ; publ. 10.08.16.