ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1978

Seria: HUTNICTWO z. 14 Nr kol. 545

Zygmunt KLISIEWICZ, Nguyen duc KHIEN
Zdzisław LIPIARZ, Andrzej MENCEL

# WPŁYW MIKRODODATKÓW TYTANU I NIOBU NA ŻAROODPORNOŚĆ STOPÓW OPOROWYCH Fe-Cr-Al

Streszczenie. Badano wpływ mikrododatków tytanu i niobu na przyczepność zgorzeliny stopów Fe-Cr-Al żarzonych w atmosferze powietrza w warunkach zmiennych temperatur. Stwierdzono, że szczególnie dobrą przyczepność zgorzeliny wykazują stopy oporowe, które w czasie elektrożużlowego przetapiania intensywnie odtleniono przy użyciu odpowiednio dobranych odtleniaczy oraz stopy modyfikowane w czasie elektrożużlowego przetapiania tytanem i niobem. Zgorzelina tworzęca się na stopach oporowych Fe-Cr-Al zawierających 0,5% Ti charakteryzuje się największą przyczepnością.

## 1. Wstęp

Produkcja stopów przeznaczonych na oporowe elementy grzejne w związku z zakresem ich zastosowań jest ważnym problemem gospodarczym. Wymagania w odniesieniu do własności użytkowych tych stopów, z uwagi na warunki ich pracy, są szczególnie duże. Dotyczy to przede wszystkim określonych własności fizycznych, żaroodporności w wysokich temperaturach oraz zdolności ich zachowania przez odpowiednio długi czas.

Jednym z typowych ferrytycznych stopów oporowych przeznaczonych do produkcji taśm i drutów jest stop w gatunku H25J5. Stosunkowo duża żaroodporność tej stali pozwala na eksploatację elementów grzejnych w temperaturach do około 1300°C. Podstawowym warunkiem dobrej żaroodporności materiałów oporowych jest szczelna i dobrze przylegająca do podłoża warstwa zgorzeliny.

Głównym składnikiem zgorzeliny tworzącej się na stopach oporowych ferrytycznych w atmosferze utleniającej jest $Al_2O_3$. Żaroodporność stopów zależy również w znacznym stopniu od rodzaju i składu chemicznego atmosfery.

Zasadniczym warunkiem uzyskania dobrej trwałości tych stopów w danym środowisku jest właściwy ich skład chemiczny, który decyduje o własnościach fizycznych stopów oraz o budowie i przyczepności zgorzeliny. W przypadku stopów oporowych Fe-Cr-Al o własnościach ochronnych zgorzeliny, uwarunkowanych jej budową, decyduje przede wszystkim zawartość podstawowych składników stopu - chromu oraz glinu. W odniesieniu do produkowanych stopów Fe-Cr-Al można stwierdzić, że czym większa zawartość Cr i Al w stopie, tym lepsze własności ochronne wykazuje zgorzelina z uwagi na zwięk-

szenie się w niej zawartości tlenków glinu i chromu, które w przypadku tworzenia zgorzeliny o zwartej budowie hamują przebieg dyfuzji reagentów.

Do uzyskania stopów oporowych zastosowano w tym przypadku elektrożużlowe przetapianie, co gwarantuje poprawę szeregu własności użytkowych uzyskanych metali [1]. Celem badań było określenie wpływu tytanu i niobu wprowadzonego do stopu w czasie EŻP na jego żaroodporność. Podstawą tych badań było założenie, że zarówno EŻP, zmieniając ilość i rozmieszczenie wtrąceń niemetalicznych, jak i tytan oraz niob, z uwagi na tworzenie związków trwałych w wysokich temperaturach i ich oddziaływanie na strukturę stopów i warunki narastania zgorzeliny, wpłynie korzystnie na kształtowanie się żaroodporności.

## 2. Metodyka badań

Przetopy elektrożużlowe stopów oporowych Fe-Cr-Al (w gat. H25J5) wykonano na urządzeniu laboratoryjnym z zastosowaniem żużla ANF-6. W celu zmniejszenia zgaru glinu oraz tworzenia dogodnych warunków dla wprowadzenia tytanu i niobu w czasie przetopu dozowano do żużla aluminium. Tytan i niob w postaci sproszkowanego Fe-Ti o zawartości 23,8% Ti i Fe-Nb o 62,49% Nb wprowadzono do stopu przez sukcesywne dozowanie go do żużla. Ilość tytanu i niobu wprowadzonego w poszczególnych przetopach podano w tabeli 1.

Tabela 1

Warunki wykonania przetopów elektrożużlowych stopów oporowych Fe-Cr-Al

| Nr przetopu | Masa elektrody kg | Masa żużla [kg] (1) | Czas przetopu [min] | Napięcie [V] | Natężenie [A] | Dodatek [g/przetop] | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Fe-Ti (23,8% Ti) (2) | Fe-Nb (62,49% Nb) (3) |
| 1 | 11,0 | 1,6 | 42 | 30-35 | 1150-1200 | - | - |
| 2 | 11,0 | 1,6 | 47 | 35 | 1100-1150 | 74,5 | - |
| 3 | 11,0 | 1,6 | 36 | 37 | 1150-1200 | 199,0 | - |
| 4 | 11,0 | 1,6 | 41 | 35 | 1100-1150 | 223,5 | - |
| 5 | 11,0 | 1,6 | 44 | 35-38 | 1100-1150 | 298,0 | - |
| 6 | 11,0 | 1,6 | 40 | 35-38 | 1190-1200 | 372,5 | - |
| 7 | 11,0 | 1,6 | 45 | 30 | 1100 | - | - |
| 8 | 11,0 | 1,6 | 45 | 30-50 | 1150 | - | 53,2 |
| 9 | 11,0 | 1,6 | 50 | 30-35 | 1050-1100 | - | 79,2 |
| 10 | 11,0 | 1,6 | 45 | 30 | 1200 | - | 26,6 |
| 11 | 11,0 | 1,6 | 35 | 30 | 1150 | - | 106,4 |

1) Żużel wstępnie odtleniono aluminium w ilości 40 g/przetop.

2) Wraz z Fe-Ti wprowadzono drut aluminium w ilości 85 g/przetop.

3) Wraz z Fe-Nb wprowadzono drut aluminium w ilości 90 g/przetop.

Do przetapiania stosowano elektrody o średnicy 45 mm oraz krystalizator o średnicy 100 mm (skład chemiczny elektrod podano w tabeli 2).

Tabela 2

Skład chemiczny elektrod ze stopu oporowego H25J5 do elektrożużlowego przetapiania

| Nr elektrody | Skład chemiczny [%] | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Mn | Si | P | S | Cr | Al | Ni | Co | Zr | Cu |
| 1-6 | 0,06 | 0,43 | 0,65 | 0,035 | 0,007 | 22,39 | 5,12 | 0,50 | - | - | 0,11 |
| 7 | 0,06 | 0,39 | 0,50 | 0,042 | 0,009 | 22,40 | 5,26 | 0,37 | 0,09 | 0,110 | - |
| 8 | 0,05 | 0,36 | 0,50 | 0,027 | 0,008 | 22,70 | 5,02 | 0,33 | 0,08 | 0,110 | - |
| 9 | 0,06 | 0,35 | 0,50 | 0,033 | 0,008 | 21,96 | 5,13 | 0,36 | 0,08 | 0,105 | - |
| 10 | 0,06 | 0,36 | 0,50 | 0,027 | 0,009 | 22,80 | 5,00 | 0,31 | 0,11 | 0,105 | - |
| 11 | 0,12 | 0,54 | 0,55 | 0,030 | 0,009 | 21,16 | 4,52 | 0,41 | 0,08 | 0,005 | - |

Uzyskane drogą przetopu elektrożużlowego wlewki przekuto na pręty o średnicy 40 mm. Z prętów tych pobrano próbki do badań żaroodporności oraz do określenia składu chemicznego po EŻP - tabela 3. Żaroodporność próbek z uzyskanych stopów badano metodą utleniania ich w astmosferze powietrza w warunkach zmiennych temperatur w zakresie 20-1250°C oraz 20-1300°C wykonując dla każdej próbki 60 dwugodzinnych cykli żarzenia w danej temperaturze. Stosunek zmian masy próbek w wyniku ich utleniania i odpadania zgorzeliny do początkowej ich powierzchni $S_o$ stanowił w tym przypadku wskaźnik przyczepności zgorzeliny do podłoża. Próbki do badań żaroodporności stopu pobierane były z:

- elektrod stosowanych do przetopu,
- stopu uzyskanego metodą EŻP bez wprowadzenia tytanu oraz niobu,
- stopu uzyskanego metodą EŻP z równoczesnym wprowadzeniem Fe-Ti lub Fe-Nb.

## 3. Wyniki badań

Za miarę trwałości stopu przyjęto wielkość zmian $\frac{\Delta m}{S_o}$ po wykonaniu 60 cykli żarzenia. Przykładem zmian wartości $\frac{\Delta m}{S_o}$ w czasie żarzenia są wykresy rys. 1 do 3.

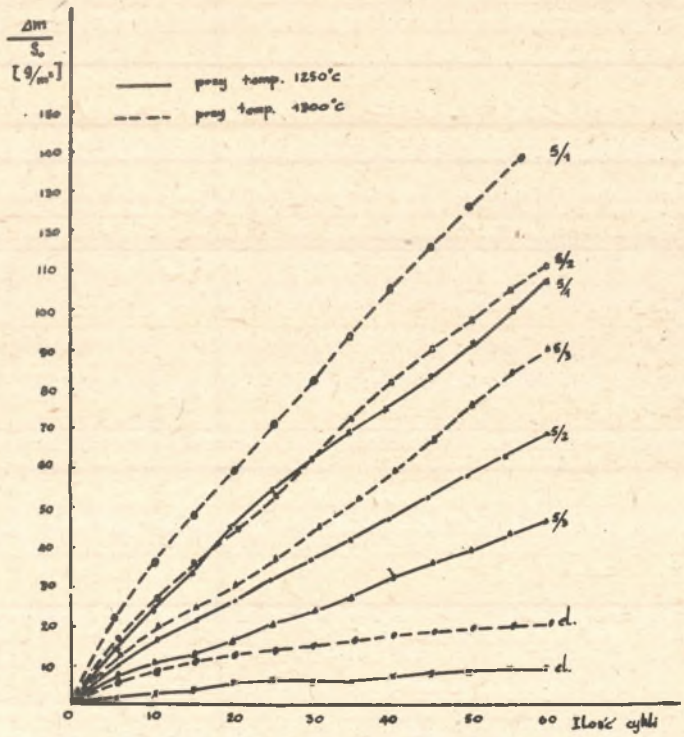
Biorąc pod uwagę zawartości tytanu oraz niobu, z danych tabeli 4 wynika, że efektem wprowadzenia tytanu lub niobu do stopu Fe-Cr-Al jest zwiększenie przyczepności zgorzeliny do podłoża -rys. 4 i 5.

Z wykresów tych wynika również, że przyczepność zgorzeliny rośnie ze wzrostem zawartości niobu oraz zawartości tytanu w zakresie 0,2-0,5%.

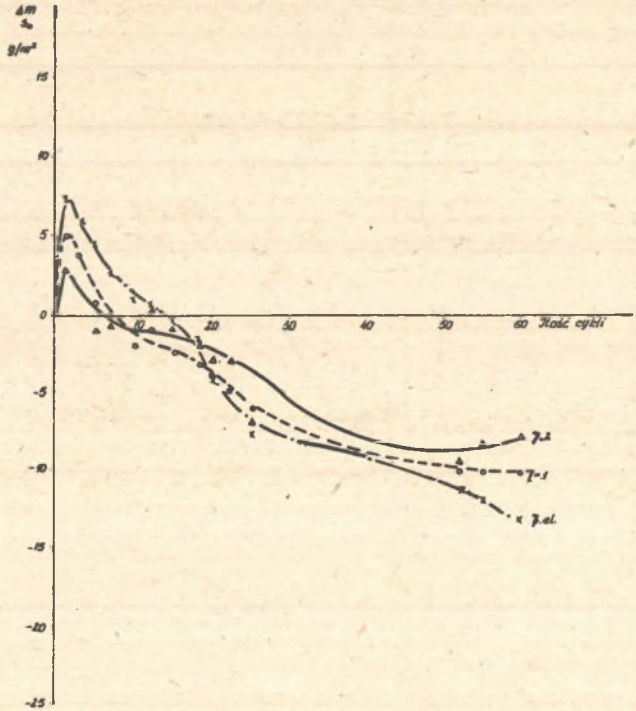
Tabela 3

Skład chemiczny stopu H25J5 po przetopie elektrożużlowym

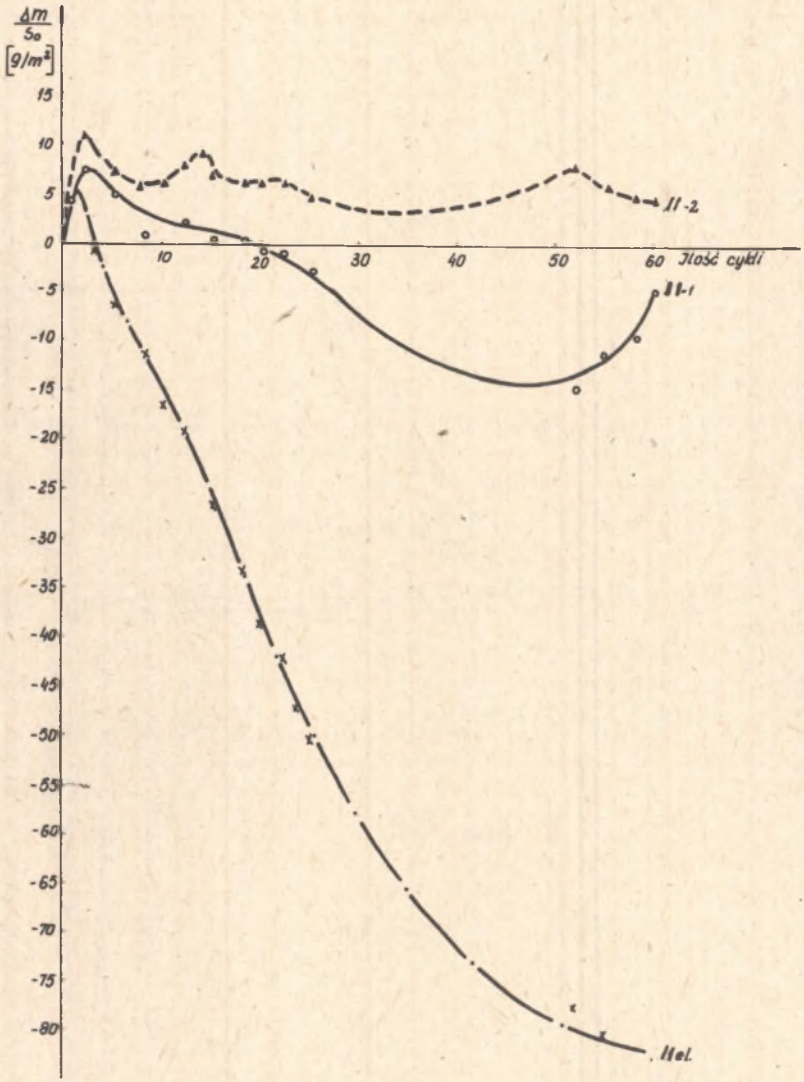
| Nr przetopu / Nr próby | Skład chemiczny [%] | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Mn | Si | P | S | Cr | Al | Ni | Co | Cu | Ti | Nb |
| 1/1 | 0,085 | 0,43 | 0,79 | 0,028 | 0,005 | 21,95 | 6,33 | 0,52 | - | 0,10 | - | - |
| 1/2 | 0,060 | 0,42 | 0,74 | 0,030 | 0,005 | 22,30 | 5,40 | 0,52 | - | 0,10 | - | - |
| 1/3 | 0,055 | 0,41 | 0,65 | 0,028 | 0,005 | 22,65 | 5,04 | 0,54 | - | 0,10 | - | - |
| 2/1 | 0,085 | 0,43 | 1,06 | 0,030 | 0,004 | 22,20 | 5,92 | 0,60 | - | 0,10 | 0,15 | - |
| 2/2 | 0,060 | 0,43 | 0,66 | 0,028 | 0,004 | 22,15 | 5,74 | 0,54 | - | 0,10 | 0,13 | - |
| 2/3 | 0,080 | 0,43 | 0,66 | 0,025 | 0,0054 | 23,45 | 5,31 | 0,55 | - | 0,10 | 0,10 | - |
| 3/1 | 0,14 | 0,42 | 0,65 | 0,025 | 0,008 | 21,95 | 5,38 | 0,57 | - | 0,10 | 0,27 | - |
| 3/2 | 0,07 | 0,41 | 0,69 | 0,030 | 0,004 | 21,95 | 5,53 | 0,54 | - | 0,09 | 0,30 | - |
| 4/1 | 0,11 | 0,44 | 0,86 | 0,026 | 0,008 | 22,40 | 5,84 | 0,54 | - | 0,10 | 0,53 | - |
| 4/2 | 0,11 | 0,43 | 0,87 | 0,028 | 0,006 | 21,85 | 5,92 | 0,57 | - | 0,10 | 0,50 | - |
| 4/3 | 0,12 | 0,43 | 0,90 | 0,028 | 0,005 | 21,65 | 5,95 | 0,56 | - | 0,09 | 0,49 | - |
| 5/1 | 0,12 | 0,44 | 0,88 | 0,026 | 0,007 | 21,70 | 5,76 | 0,79 | - | 0,10 | 0,50 | - |
| 5/2 | 0,08 | 0,43 | 0,72 | 0,024 | 0,006 | 22,30 | 5,40 | 0,51 | - | 0,09 | 0,59 | - |
| 5/3 | 0,08 | 0,42 | 0,68 | 0,026 | 0,004 | 22,50 | 5,33 | 0,50 | - | 0,09 | 0,54 | - |
| 6/1 | 0,10 | 0,41 | 0,66 | 0,026 | 0,007 | 22,00 | 5,39 | 0,50 | - | 0,09 | 0,48 | - |
| 6/2 | 0,14 | 0,43 | 0,73 | 0,026 | 0,006 | 21,95 | 5,56 | 0,54 | - | 0,09 | 0,54 | - |
| 6/3 | 0,14 | 0,45 | 1,00 | 0,026 | 0,006 | 21,90 | 5,95 | 0,55 | - | 0,09 | 9,78 | - |
| 7/1 | 0,06 | 0,39 | 0,54 | 0,042 | 0,005 | 22,10 | 4,18 | 0,39 | 0,09 | 0,21 | - | - |
| 7/2 | 0,05 | 0,39 | 0,45 | 0,041 | 0,005 | 22,40 | 4,87 | 0,25 | 0,09 | 0,21 | - | - |
| 7/3 | 0,06 | 0,39 | 0,45 | 0,041 | 0,005 | 22,60 | 4,90 | 0,26 | 0,10 | 0,20 | - | - |
| 8/1 | 0,05 | 0,33 | 0,48 | 0,039 | 0,006 | 22,70 | 5,00 | 0,39 | 0,09 | 0,23 | - | 0,26 |
| 8/2 | 0,05 | 0,37 | 0,46 | 0,039 | 0,008 | 22,00 | 4,70 | 0,38 | 0,07 | 0,23 | - | 0,26 |
| 8/3 | 0,04 | 0,38 | 0,51 | 0,039 | 0,006 | 22,60 | 4,58 | 0,25 | - | 0,24 | - | 0,35 |
| 9/1 | 0,06 | 0,38 | 0,60 | 0,039 | 0,006 | 22,10 | 5,60 | 0,30 | 0,10 | 0,24 | - | 0,62 |
| 9/2 | 0,06 | 0,37 | 0,48 | 0,038 | 0,007 | 22,10 | 5,42 | 0,30 | 0,12 | 0,20 | - | 0,61 |
| 9/3 | 0,06 | 0,41 | 0,52 | 0,039 | 0,007 | 21,50 | 5,29 | 0,34 | 0,09 | 0,22 | - | 0,55 |
| 10/1 | 0,06 | 0,36 | 0,59 | 0,038 | 0,007 | 22,50 | 5,62 | 0,26 | 0,10 | 0,26 | - | 0,20 |
| 10/2 | 0,06 | 0,36 | 0,45 | 0,038 | 0,006 | 22,70 | 5,25 | 0,39 | 0,11 | 0,26 | - | 0,19 |
| 10/3 | 0,06 | 0,38 | 0,41 | 0,038 | 0,006 | 22,40 | 5,80 | 0,39 | 0,09 | 0,23 | - | 0,13 |
| 11/1 | 0,12 | 0,57 | 0,55 | 0,033 | 0,006 | 24,35 | 5,20 | 0,41 | 0,06 | 0,15 | - | 0,48 |
| 11/2 | 0,10 | 0,54 | 0,54 | 0,030 | 0,006 | 24,35 | 5,16 | 0,34 | 0,07 | 0,14 | - | 0,50 |
| 11/3 | 0,11 | 0,53 | 0,55 | 0,030 | 0,006 | 23,20 | 5,10 | 0,33 | 0,08 | 0,14 | - | 0,85 |




Rys. 1. Zmiana wartości $\frac{\Delta m}{S_o}$ dla stopu oporowego Fe-Cr-Al z dodatkiem tytanu po EŻP przy temp. 1250°C i 1300°C, Nr przetopu 5

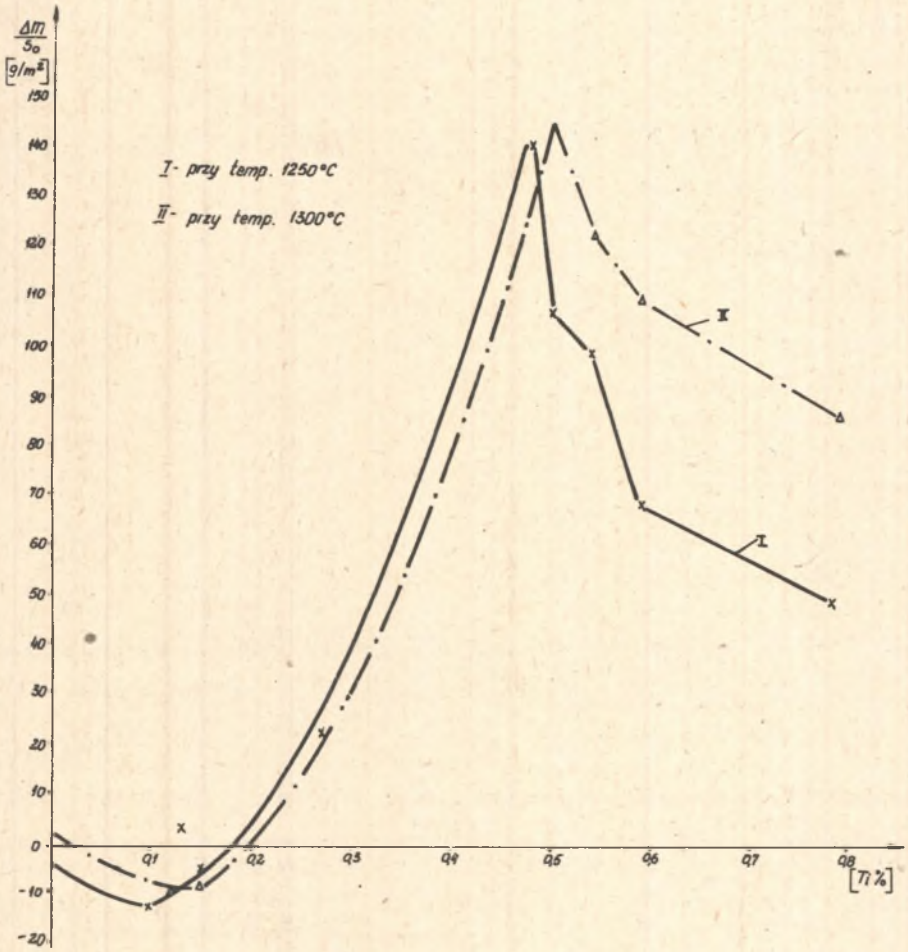



Rys. 2. Zmiana wartości $\frac{\Delta m}{S_o}$ dla stopu oporowego Fe-Cr-Al po EŻP Nr 7

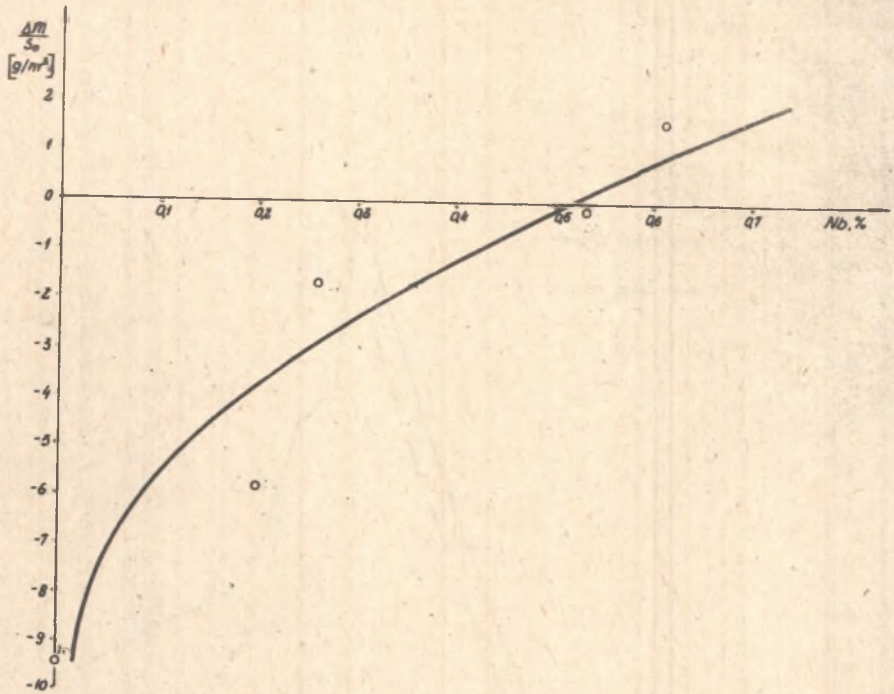



Rys. 3. Zmiana wartości $\frac{\Delta m}{S_o}$ dla stopu oporowego Fe-Cr-Al z dodatkiem NB po EŻP

Nr przetopu 11




Rys. 4. Zmiana wartości $\frac{\Delta m}{S_o}$ prób stopu oporowego Fe-Cr-Al przy temp. 1250°C i 1300°C (uzyskanej elektrożużlowo) po 60 cyklach żarzenia w zależności od zawartości Ti




Rys. 5. Zmiana wartości $\frac{\Delta m}{S_o}$ prób stopu oporowego (uzyskanej elektrożużlowo) po 60 cyklach żarzenia w zależności od zawartości niobu

Tabela 4

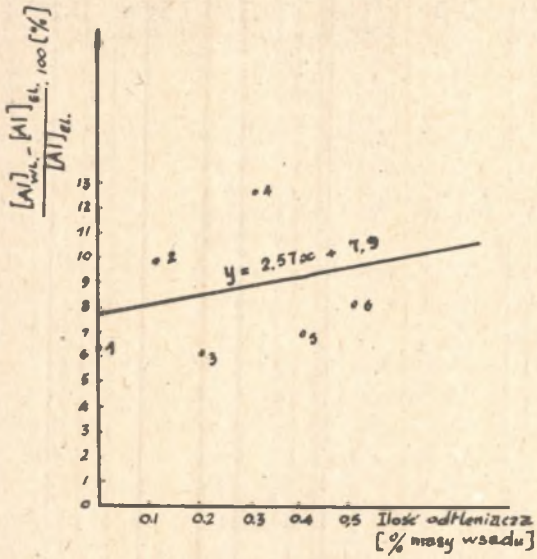
Wartość $\frac{\Delta m}{S_o}$ po 60 cyklach żarzenia próbek o różnej zawartości tytanu i niobu

| Nr przetopu | Zawartość tytanu [%] | Zawartość niobu [%] | Zmiana wartości $\frac{\Delta m}{S_o}$ $[g/m^2]$ prób żarzonych w temp. | |
|---|---|---|---|---|
| Nr próby | | | 1250°C | 1300°C |
| 1 | 0 | - | -5,8450 | 2,8450[x] |
| 2/3 | 0,10 | - | -14,5011 | 0,1062 |
| 2/2 | 0,13 | - | -3,4607 | -10,7643 |
| 2/1 | 0,15 | - | -6,5395 | - 9,1507 |
| 3/1 | 0,27 | - | -22,1019 | nie badano |
| 6/1 | 0,48 | - | 191,7205 | 119,9703 |
| 4/3 | 0,49 | - | 47,3673 | 46,0934 |
| 5/1 | 0,50 | - | 107,0913 | 145,2866 |
| 5/3 i 6/2 | 0,54 | - | 100,50 | 132,5846 |
| 5/2 | 0,59 | - | 69,6392 | 111,0191 |
| 6/3 | 0,78 | - | 49,4904 | 97,4904 |
| 7 | - | - | -9,458 | nie badano |
| 8 | - | 0,26 | -1,720 | nie badano |
| 9 | - | 0,61 | +1,656 | nie badano |
| 10 | - | 0,20 | -5,827 | nie badano |
| 11 | - | 0,53 | -0,223 | nie badano |

x) Wartość średnia z 3 próbek.

## 4. Dyskusja wyników

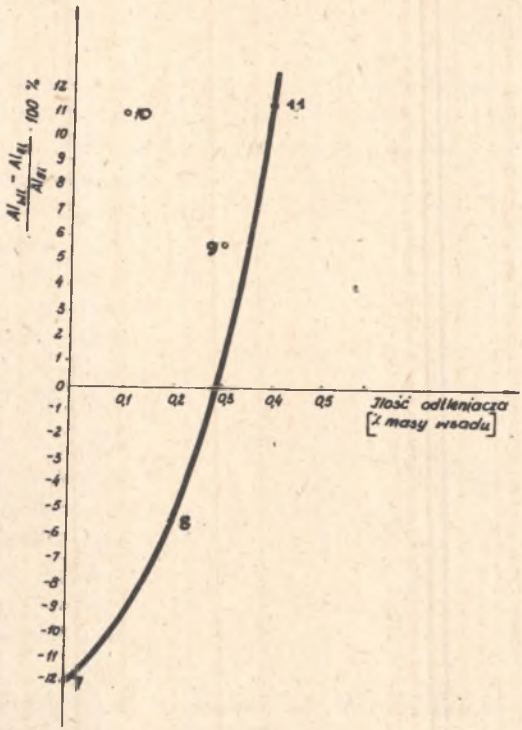
Z wyników badań przedstawionych na rys. 6 i 7 wynika, że ze wzrostem ilości wprowadzonego tytanu i niobu, zawartość glinu w stopie zwiększa się, co jest zjawiskiem korzystnym. W odniesieniu do żaroodporności można przypuszczać, że tytan i niob łącząc się z węglem w węgliki zapobiega wydzielaniu się węglików chromu, a tym samym pojawianiu się strefy ziarn zubożałych w chrom [2]. Z charakteru i zakresu zmian zawartości $\frac{\Delta m}{S_o}$ próbek pobranych z elektrod oraz odpowiadających im próbek stopu po EŻP wynika, że przyczepność zgorzeliny na skutek EŻP w każdym przypadku ulegała poprawie i to bez względu na to czy tytan i niob wprowadzono podczas przetopu.




Rys. 6. Zmiany zawartości aluminium w przetapianym stopie Fe-Cr-Al w zależności od ilości Ti wprowadzonego do kąpieli żużlowej

Szczególnie znaczny efekt w zakresie poprawy przyczepności zgorzeliny uzyskano w przypadku przetopu Nr 11 (próby po EŻP 11/1 11/2). Wiąże się go w głównej mierze ze szczególnie korzystnymi warunkami tworzenia węglików niobu będącymi wynikiem zarówno stosunkowo dużej zawartości węgla jak i dużej zawartości niobu.

Wyniki badań wpływu zawartości węgla i tytanu na odporność na utlenianie stopu oporowego Fe-18Cr-3Al w wysokich temperaturach wykazały, że stopy te przy zawartości tytanu 0,2-0,4% charakteryzują się optymalną odpornością na utlenianie [3]. Badania składu warstwy zgorzeliny metodą Rtg oraz metodą elektrolityczną [3] wykazały, że stopy bez dodatku tytanu posiadały zgorzelinę zbudowaną głównie z $\alpha$-$Al_2O_3$. Po wprowadzeniu tytanu skład zgorzeliny był następujący: $Al_2O_3$ ; $TiO_2$ oraz tlenki $Al_2TiO_5$ tworząc stały roztwór tlenków $Al_2O_3$ + $TiO_2$. Na stopach z zawartością 0,4% Ti tworzyła się zgorzelina z $Al_2O_3$ i $TiO_2$, a stopy z 0,6% Ti posiadały w zgorzelinie tlenki $Fe_2TiO_5$ o charakterystycznym czarnym zabarwieniu. Y. Shoji [3] tłumaczył to tym, że obecność tytanu w stopie powoduje tworzenie się tlenków $TiO_2$ z niewielką ilością $Al_2TiO_5$. Tworzenie się tlenków $TiO_2$ i $Al_2TiO_5$ zapewnia dobrą trwałość zgorzeliny. Jeżeli zawartość $TiO_2$ w zgorzelinie (w której głównym składnikiem jest $Al_2O_3$) jest zbyt duża, to




Rys. 7. Zmiany zawartości aluminium w przetapianym stopie Fe-Cr-Al w zależności od ilości Nb wprowadzonego do kąpieli żużlowej

wówczas zmniejszą się własności ochronne zgorzeliny w wyniku tworzenia się w zgorzelinie tlenków $(Cr, Fe)_2 TiO_5$ - wynikiem czego jest zmiana przewodności właściwej zgorzeliny.

## 5. Wnioski

Przeprowadzone badania wpływu mikrododatków tytanu i niobu na żaroodporność stopów oporowych Fe-Cr-Al prowadzą do następujących wniosków:

1. Szczególnie dobrą przyczepność zgorzeliny w warunkach zmiennych temperatur wykazują stopy oporowe Fe-Cr-Al, które w czasie elektrożużlowego przetapiania intensywnie odtleniono przy użyciu odpowiednio dobranych odtleniaczy.
2. Wprowadzenie tytanu i niobu do tego typu stopu zwiększa przyczepność zgorzeliny do podłoża.
3. Przyczepność zgorzeliny do podłoża zwiększa się ze wzrostem zawartości niobu i zawartości tytanu w zakresie 0,2-0,5%.

LITERATURA

[1] Łatasz J.W., Miedowar B.T.: Elektroszłakowyj pierepław, Mietałłurgija 1970.

[2] Colombier L., Hochman J.: Stale odporne na korozję i stale żaroodporne, Śląsk 1964.

[3] Y. Shoji, S. Akijyama i inni: The Journal of the Iron and Steel institute of Japan, Nr 1-1976, s. 108-125.

ВЛИЯНИЕ МИКРОДОБАВОК ТИТАНА И НИОБИЯ
НА ЖАРОСТОЙКОСТЬ СПЛАВОВ Fe-Cr-Al

Р е з ю м е

Исследовано влияние микродобавок титана и ниобия на адгезию окалины сплавов Fe-Cr-Al накаливаемых в атмосфере воздуха в условиях изменяющихся температур.

Доказано, что особенно хорошей адгезией окалины характеризуются опорные сплавы, которое во время электрошлакового переплава интенсивно восстановливаются с помощью соответствующих восстановителей а также модифицированные титаном и ниобием сплавы во время электрошлакового переплава. Окалина возникающая на опорных сплавах Fe-Cr-Al с содержанием 0,5% Ti характеризуется наибольшей адгезией.

THE EFFECT OF SMALL AMOUNT OF TITANIUM AND NIOBIUM
ON HEAT-RESISTANCE OF RESISTANT ALLOYS Fe-Cr-Al

S u m m a r y

The effect of small amount of titanium and niobium on adherence scales of resistant alloys Fe-Cr-Al glowed in air atmosphere under changeable temperature has been studied.

It has been stated, that adherence scales of resistant alloys Fe-Cr-Al which was melted by ESR and deoxidied by Ti, Nb is better. The scale, which was treated in alloy Fe-Cr-Al containing 0,5% Ti is characterized by the biggest adherence.