

УДК 622.782.42

МЕХАНИЗМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ ЖАРОСТОЙКОЙ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ*

Иванов Д.И.^{1,2}, технолог, аспирант (axel-crusader@mail.ru)

*Кожухов А.А.², к.т.н., доцент, заведующий кафедрой металлургии и металловедения
им. С.П. Угаровой (koshuhov@yandex.ru)*

*Уразова Л.Ф.², старший преподаватель кафедры металлургии и металловедения
им. С.П. Угаровой (wurazow@yandex.ru)*

¹ ОАО «Лебединский ГОК»
(309191, Россия, Губкин-11)

² Старооскольский технологический институт им. А.А. Угарова, филиал НИТУ МИСиС
(309516, Россия, Белгородская обл., Старый Оскол, микрорайон Макаренко, 42)

Аннотация. Для выяснения причин резко снизившегося эксплуатационного ресурса колосников обжиговых тележек из стали 40X24N12СЛ в связи с изменившимися условиями эксплуатации были проведены макро- и микроисследования колосников на разных сроках эксплуатации. В результате проведенной работы определен механизм коррозионного разрушения детали при эксплуатации, определено протекание в стали межкристаллитной коррозии при сроках эксплуатации более трех месяцев. Установлены поверхности детали, в которых процесс межкристаллитной коррозии имеет наибольшую интенсивность. Выполнена оценка влияния режима эксплуатации колосников на протекание межкристаллитной коррозии. Раскрыты пути повышения качества колосников.

Ключевые слова: коррозия, диффузия, колосники, сталь, дефекты, микроструктура, эксплуатационный ресурс, межкристаллитная коррозия.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-3-180-184

В настоящее время особо остро встал вопрос малого эксплуатационного ресурса колосников обжиговых тележек из стали 40X24N12СЛ. Учитывая последние тенденции в повышении качества продукции и производительности обжиговых машин: увеличение температуры обжига [1] и увеличение площади зоны обжига за счет уменьшения площади зоны охлаждения [2, 3], эксплуатационный ресурс колосников снизился до минимума. Так же, именно из-за низкой стойкости колосников вызваны наибольшие потери производительности обжиговых машин (простой оборудования) [4].

Температурный интервал рабочего пространства обжиговой машины 20 – 1350 °С, при этом температура колосников в зоне обжига 850 – 1250 °С [3, 5 – 8] (зависит от температурного режима обжиговой машины, максимальной температуры в зоне обжига и типа обжигаемых окатышей). Эксплуатация колосников из стали 40X24N12СЛ рекомендуется при температуре не выше 1000 °С в соответствии с ГОСТ 977-88: «Отливки стальные. Общие технические условия». Также изменилась концентрация серы в рудах Курской магнитной аномалии. Так, ранее руда добывалась с содержанием серы до 0,15 %, однако на сегодняшний день извлечение породы происходит на большей глубине, в результате чего содержание серы в руде часто превышает 0,5 %,

при этом удаление ее из окатыша при обжиге достигает 60 – 90 % [9]. Таким образом, концентрация SO₂ в атмосфере обжиговых машин резко увеличилась [10, 11], а содержание серы в окалине стального колосника свидетельствует о протекании механизма серной коррозии во время эксплуатации [12, 13]. Учитывая все вышеизложенное, появилась резкая необходимость в проведении исследований в направлении увеличения качества колосников обжиговых тележек.

Для определения причин резкого снижения эксплуатационного ресурса колосников обжиговых тележек был проведен макро- и микроанализ колосников на разных сроках эксплуатации (в том числе новых и отбракованных).

В результате проведенного анализа были сделаны выводы, что все колосники после шести месяцев эксплуатации подвержены коррозионному разрушению у «верхней» поверхности (рис. 1, а). В большем приближении показана «верхняя зона» средней части демонтированного с балки колосника после шести месяцев эксплуатации (рис. 1, б). Установлен факт отсутствия абразивного износа боковых поверхностей колосников неочищенным газом при эксплуатации, в отличие от данных работы [11].

С целью определения механизма коррозии было проведено исследование микроструктуры колосников на анализаторе изображений, состоящем из метал-

* В рамках выполнения задания №11.63.2014/К.



Рис. 1. Колосники после шести месяцев эксплуатации:
 а – установленные на обжиговой тележке, б – средняя часть
 демонтированного с балок колосника, вид сверху

Fig. 1. Fire grate after 6 months of exploitation:
 а – installed on the burning truck; б – middle part of the grate
 dismantled from beams, view from above

лографического микроскопа МЕИТЕСНОИМ7200, телевизионной камеры и компьютера с программой анализа изображения ТНХОМЕТПРО. Исследовались колосники со сроком эксплуатации до восьми месяцев.

В результате исследования колосников со сроком эксплуатации три месяца установлено, что в «верхней зоне» (поверхности колосника, обращенной противоположно к направлению подачи теплоносителя, т. е. обращенной к горелкам) обильно выделились крупные

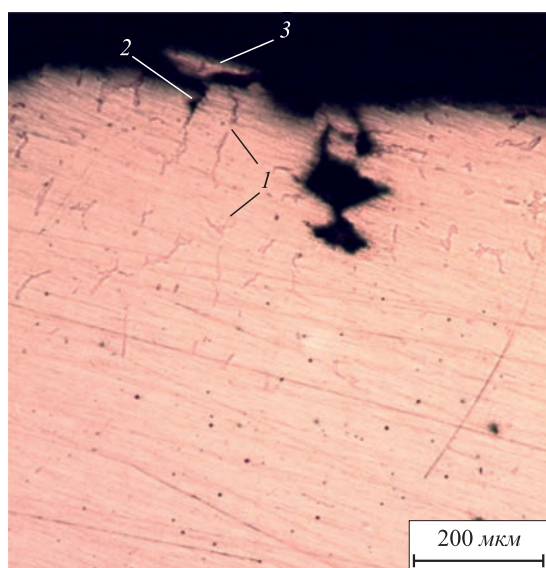


Рис. 2. Выделения карбидов в поверхностной зоне (1), коррозия, распространяющаяся по ним (2) и отслаивающиеся участки (3) у «верхней» поверхности не травленного шлифа из колосника после трех месяцев эксплуатации, $\times 150$

Fig. 2. Carbide precipitates in the surface zone (1), corrosion spreading them (2) and loose areas (3) at the “top” of the surface of not etched metallographic section after 3 months of exploitation, $\times 150$

карбиды / в матрице металла преимущественно на границах зерен. По границам крупных выделений карбидов распространилась коррозия 2, что вызвало отслаивание участков детали 3 (рис. 2). При этом плотность выделений карбидов в «верхней зоне» резко падает на глубине более 500 мкм от поверхности. В других плоскостях колосника коррозия не наблюдалась.

В колосниках после литья (не бывших в эксплуатации) плотность выделения карбидов в теле зерен низкая, эвтектические карбиды в поверхностной зоне отличаются малыми размерами (рис. 4, а). При этом микроструктура поверхностной зоны одинакова во всех направлениях.

После шести месяцев эксплуатации колосников коррозия носит выраженный межкристаллитный характер (МКК) и развивается по границам зерен, где сформировалась достаточно толстая карбидная сетка (рис. 3). Корродирование идет по механизму МКК, описанному в работе [14] для хромоникелевых нержавеющей сталей аустенитно-ферритного класса после закалки (с пересыщенным аустенитом) с содержанием углерода более 0,005 %. Авторы делают вывод о том, что МКК протекает на границах зерен с образованием карбидной фазы ($M_{23}C_6$) с участием всего углерода в матрице металла, а хрома лишь из приграничных участков. В результате появляются зоны с пониженным содержанием хрома (менее 12 %) у границы зерен. Последнее объясняется большой разницей в скоростях диффузии углерода и хрома. Также в пользу этой версии говорит округлый характер окончания пустот, при эксплуатации произошло обесхромливание матрицы металла по границам зерен и они подверглись корродированию (см. рис. 3).

Были проведены исследования в 5 мм от «верхней» поверхности колосников до и после восьми месяцев

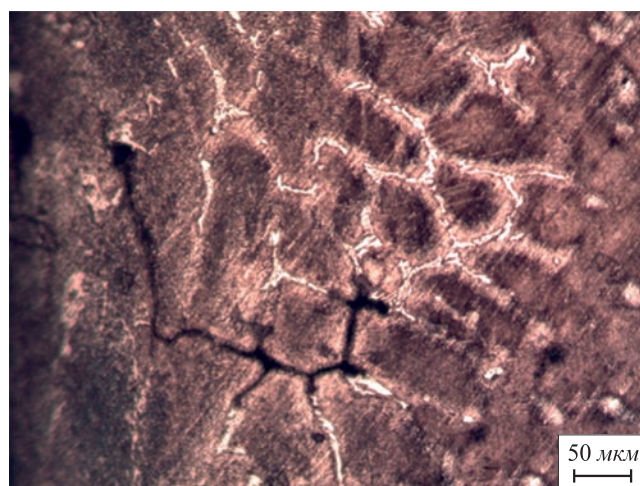


Рис. 3. Разрушение «верхней» поверхности колосника после шести месяцев эксплуатации по границам выделений крупных карбидов, травленный шлиф, $\times 300$

Fig. 3. The destruction of the “top” surface of the grate after 6 months of exploitation at boundaries of large carbides precipitates, etched metallographic section, $\times 300$

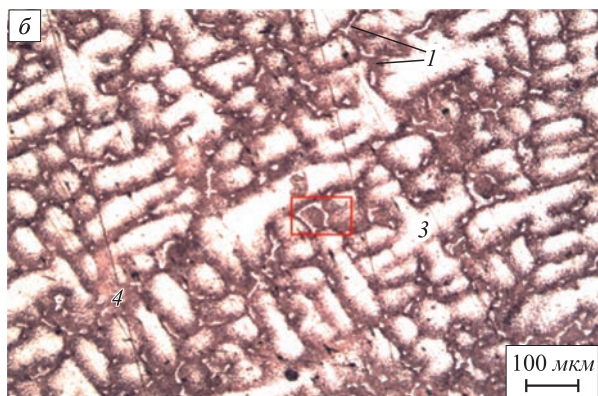
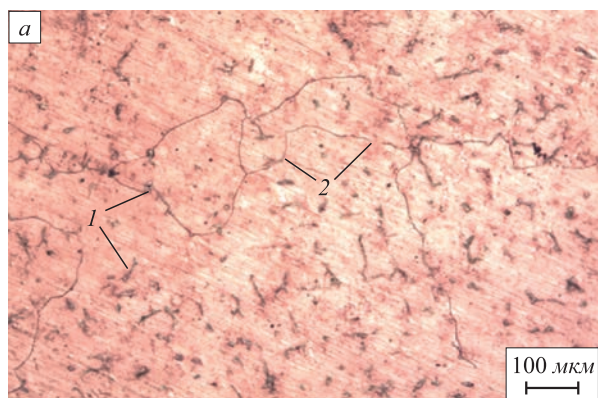


Рис. 4. Микроструктура образца в 5 мм от «верхней» или рабочей поверхности колосников на травленных шлифах: *a* – после литья; *б* – после восьми месяцев эксплуатации (прямоугольником выделена зона более детального изучения); 1 – крупные карбиды, 2 – границы зерен, 3 – участок оси дендрита, 4 – междендритный участок, $\times 150$

Fig. 4. Microstructure of the sample at 5 mm from the “upper” or working surface of grates on the etched metallographic section: *a* – after 8 months of exploitation (zone more detailed study is allocated by rectangle), *б* – after casting, increase $\times 150$; 1 – large carbides, 2 – boundaries of grains, 3 – axis section of the dendrite, 4 – interdendritic section, $\times 150$

эксплуатации из одной плавки. В колосниках после восьми месяцев эксплуатации наблюдаются не только зернограничные выделения карбидов 1 по всему объему колосника и увеличение размеров ранее выделившихся карбидов, но и массовое выделение карбидов в теле зерен, которым соответствуют междендритные или «затемненные» участки 4. Плотность выделения карбидов в теле зерен имеет высокую степень неоднородности. Наибольшая плотность карбидов наблюдается в зонах эвтектических карбидов (в участках, соответствующих междендритным участкам 4). В участках, соответствующих осям дендритов 3, плотность выделения карбидов многократно ниже (рис. 4, б). Последнее свидетельствует о высокой степени развития дендритной ликвации. Необходимо отметить, что оба шлифа травились одинаковое время одним травителем, но дендритное строение (оси дендрита 3 и междендритные или «затемненные» участки 4) до эксплуатации не различимо.

Было проведено исследование при большем увеличении междендритного участка, отмеченного прямоугольником на рис. 4, б. В результате установлено, что «затемнение» в междендритных участках вызвано большим количеством мелких карбидов (рис. 5). Исходя из изложенного следует, что в междендритных участках во время эксплуатации обильно идет процесс образования, коагулирования и укрупнения карбидов.

При изучении границ зерен на шлифах колосников после литья (до эксплуатации) был обнаружен дефект структуры, не различимый при малых увеличениях: сплошная карбидная сетка по границам зерен толщиной от 1 до 2,5 мкм (рис. 6), что свидетельствует о длительной

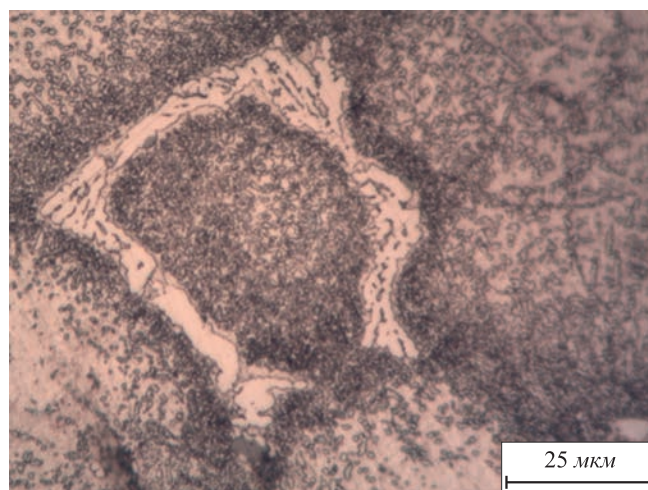


Рис. 5. Детальное изучение «затемненной» или междендритной зоны колосника после восьми месяцев эксплуатации (выделено прямоугольником, рис. 4, б), на изображении крупный карбид и большое количество мелких карбидов вокруг, $\times 1500$

Fig. 5. Detailed study of the “darkened” or interdendritic zone of grate after 8 months of exploitation (allocated by rectangle – pic. 4, б), in the image the large carbide and many small carbides around it, $\times 1500$

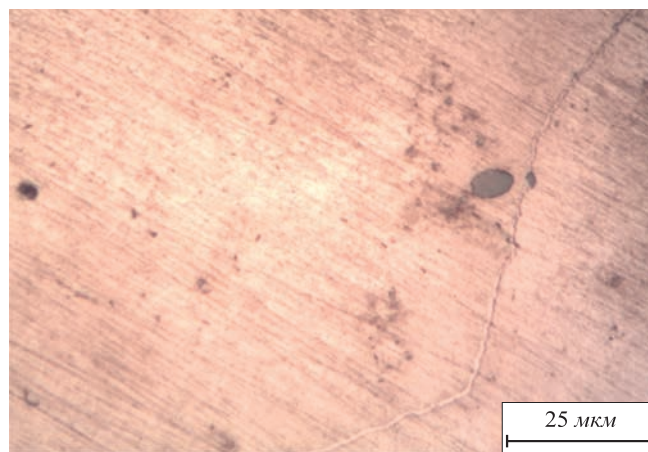


Рис. 6. Сплошная карбидная сетка с сульфидами по границам зерен на травленном шлифе колосника после литья, $\times 1500$

Fig. 6. Solid carbide network with sulfides along grain boundaries on the etched metallographic section of the grate after casting, $\times 1500$

выдержке отливки в области высоких температур [15]. Это является свидетельством протекания процесса карбидообразования по границам зерен в относительно небольших объемах еще при литье колосника.

В результате исследования установлено, что в колосниках наблюдаются три основные фазы: аустенитная матрица, незначительные выделения ферритной фазы и карбиды с разной формой выделения (см. рис. 4). По форме выделения карбиды можно разделить на группы: крупные, скелетообразной формы; очень тонкие сплошные по границам первичного аустенитного зерна; глобулярные вытянутой формы, выделяющиеся на границах зерен; округлые мелкие, выделяющиеся в теле зерен. Карбиды скелетообразной формы образовались по эвтектическому механизму, о чем свидетельствует их форма и выделение совместно с сульфидами (см. рис. 5). Тонкие сплошные образования карбидов наблюдаются во внутренних зонах колосников, что позволяет предполагать их выделение в процессе охлаждения колосников после отливки. Вытянутые глобулярные карбиды на границах зерен и округлые мелкие в теле зерен образовались в процессе эксплуатации колосников, так как прослеживается явная связь плотности их выделения с условиями и временем эксплуатации колосников.

Результаты исследования позволяют сделать вывод о том, что карбидообразование идет с самого начала эксплуатации колосников, а выраженное развитие межкристаллитной коррозии детали начинается с третьего месяца эксплуатации после образования в поверхностной зоне сплошной сетки карбидов на границах дендритов. Процесс карбидообразования идет во всем объеме колосника, при этом с наибольшей интенсивностью протекает в «верхней зоне» детали, что может объясняться большим градиентом температур по сечению детали во время эксплуатации, обусловленным низкой теплопроводностью стали.

Таким образом, МКК в стали 40Х24Н12СЛ развивается по мере формирования сплошной достаточно широкой карбидной сетки на границах зерен. Чем крупнее первичное зерно аустенита, тем протяженнее сплошные выделения карбидов и тем активнее будет развиваться МКК. Первичное зерно аустенита, так же как степень развития дендритной ликвации, определяются условиями разливки (размером дендритов). При этом карбидная структура (особенно в поверхностных зонах) преимущественно формируется в процессе эксплуатации. Повышения срока службы колосников можно добиться за счет снижения размера дендритов и, как следствие, размера аустенитного зерна и степени развития дендритной ликвации. Этого можно достигнуть, применив разливку на вибростендах или стабилизацией структуры (созданием благоприятных условий для выделения мелких карбидов глобулярной формы) с помощью термической обработки. Также интенсивность процесса карбидообразования можно снизить за счет уменьшения содержания углерода.

Выводы. Установлен механизм коррозионного разрушения колосников во время эксплуатации, определенный как МКК. Доказано, что развитие МКК в колосниках связано с карбидообразованием, протекающим преимущественно в процессе эксплуатации, и высокой степенью дендритной ликвации. Показано, что применение разливки на вибростендах и термическая обработка, направленная на стабилизацию структуры и выделение карбидов преимущественно глобулярной формы, позволят существенно повысить сопротивляемость колосников МКК. Определено, что процесс карбидообразования в колоснике имеет максимальное развитие при нахождении последнего в зоне обжига. Соответственно для увеличения срока службы колосников необходимо сократить простой оборудования обжиговой машины, которые производятся без отсечек газа. Установлено, что процесс коррозионного разрушения детали по механизму МКК имеет наибольшее развитие только с одной стороны детали, той, которая направлена в сторону, противоположную направлению теплоносителя в зоне обжига. Определено, что для того, чтобы повысить эксплуатационный ресурс колосников, необходимо применить термообработку после литья, разливку на вибростендах или понизить количество углерода в стали. Доказано, что в стали после литья присутствует тонкая карбидная сетка по границам зерен, что понижает эксплуатационный ресурс изделия. Выходом также будет термообработка детали после литья.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Буткарев А.А., Буткарев А.П. Оптимизация параметров процесса термообработки окатышей на конвейерных машинах // Сталь. 2000. № 4. С. 10 – 15.
2. Копоть Н. Н., Воробьев А. Б., Гончаров С. С. и др. Сравнительный анализ теплотехнических схем современных обжиговых конвейерных машин // Сталь. 2010. № 3. С. 8 – 13.
3. Буткарев А.П., Буткарев А.А., Бородин А.А. и др. Опыт эксплуатации модернизированных обжиговых машин Лебединского ГОКа и пути их совершенствования // Сталь. 2005. № 3. С. 7 – 10.
4. Учитель А.Д., Гасик М.И., Панченко А.Н. Исследование химической эрозии колосников конвейерных машин при обжиге железорудных окатышей. Сообщение 1. Исследование микроструктуры окалины и реакционной зоны колосника из стали 40Х24Н12СЛ // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2008. № 1. С. 55 – 61.
5. Буткарев А.А., Буткарев А.П., Зинчук Б.А. и др. Разработка технологических решений по увеличению производительности обжиговой машины фирмы «Лурги» // Сталь. 2007. № 6. С. 2 – 6.
6. Буткарев А.А., Буткарев А.П., Жомирук П.А. и др. Отработка технологических режимов термообработки окатышей на модернизированной обжиговой машине ОК-124 // Сталь. 2010. № 3. С. 16 – 19.
7. Буткарев А.А. Исследование и совершенствование процесса управления термообработкой окатышей на обжиговых конвейерных машинах // Сталь. 2011. № 5. С. 4 – 8.
8. Буткарев А.А. Оценка реверсивной схемы охлаждения окатышей на обжиговых машинах // Сталь. 2005. № 4. С. 71 – 73.
9. Обзор рынка железорудного сырья (железная руда, концентрат, агломерат и окатыши) в России. – 5-е изд. – М.: ООО «ИГ «Инфо-лайн», 2014. http://www.infomine.ru/files/catalog/1/file_1_eng.pdf.

10. Семенова И. В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Физматлит, 2002. – 334 с.
11. Учитель О.Д. и др. Влияние технологического режима работы обжиговой машины на стойкость колосников // Новые технологии. 2008. № 4. С. 199 – 202.
12. Учитель А.Д., Гасик М.И., Панченко А.Н. Исследование химической эрозии колосников конвейерных машин при обжиге железорудных окатышей. Сообщение 2. Исследование микроструктуры окарины и реакционной зоны колосника из стали 40Х24Н12СЛ, изъятая из эксплуатации // Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'. 2008. № 2. С. 26 – 30.
13. Herbert H., Uhlig R. Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering. Fourth Edition. John Wiley & Sons, 2008. – 490 p.
14. Гуляев А. П., Гуляев А.А. Металловедение: Учебник для вузов. – 7-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 2011. – 643 с.
15. Lundin L. etc. Microstructure and mechanical properties of 10 % chromium steel with improved creep resistance at 600 °C // Materials Science and Technology. 1997. No. 13. P. 233 – 242.

Поступила 22 октября 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. VOL. 59. No. 3, pp. 180–184.

MECHANISM OF HIGH-TEMPERATURE CORROSION OF HEAT-RESISTANT CHROMIUM-NICKEL STEEL

D.I. Ivanov^{1,2}, *A.A. Kozhukhov*², *L.F. Urazova*²

¹Lebedinskii Mining and Processing Works, Gubkin-11, Russia

²Stary Oskol Technological Institute of National University of Science and Technology “MISiS”, Stary Oskol, Russia

Abstract. Macro and micro studies of grate have been carried out at different stages of operation to determine the cause of drastically reduce of service life of the grate kiln trolleys of 40H24N12SL steel due to the changed operating conditions. The study determined the percolation mechanism of corrosion destruction of parts during operation, determined by the course of intergranular corrosion in steel during the operation period of more than 3 months. The authors defined surfaces of the part in which the ICC process has the greatest intensity. The estimation of the impact of operating mode of grates on the course of intergranular corrosion is determined. The ways to improve the grates quality are revealed.

Keywords: corrosion, diffusion, fire bars, steel, defects, microstructure, service life, intergranular corrosion.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-3-180-184

REFERENCES

1. Butkarev A.A., Butkarev A.P. Optimizing conveyer-machine heat treatment of pellets. *Steel in Translation*. 2000, vol. 30, no. 4, pp. 1–8.
2. Kopot' N.N., Vorob'ev A.B., Goncharov S.S., Butkarev A.A., Butkarev A.P. Comparison of heating systems in conveyer roasting machines. *Steel in Translation*. 2010, vol. 40, no. 3, pp. 233–238.
3. Butkarev A.A., Butkarev A.P., Borodin A.A., Zhilin S.N., Malyavin B.Ya. Dependence of stresses in pellets on cooling conditions. *Stal'*. 2005, no. 3, pp. 10–12.
4. Uchitel' A.D., Gasik M.I., Panchenko A.N. The study of chemical erosion of grate of conveyor machines during burning of iron ore pellets. (Report 1). Investigation of the microstructure of the scale and the reaction zone of 40H24N12SL steel. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'*. 2008, no. 1, pp. 55–61. (In Russ.)
5. Butkarev A.A., Zinchuk B.A., Shevchenko A.A., Dvornichenko I.F., Posokhov A.V. Improving the productivity of a Lurgi roasting machine. *Steel in Translation*. 2007, vol. 37, no. 6, pp. 505–509.
6. Butkarev A.A., Butkarev A.P., Zhomiruk P.A., Martynenko V.V., Grinenko N.V. Pellet heating on modernized OK-124 roasting machine. *Steel in Translation*. 2010, vol. 40, no. 3, pp. 239–242.
7. Butkarev A.A. Improving the control of pellet heat treatment in conveyer roasting machines. *Steel in Translation*. 2011, vol. 41, no. 5, pp. 395–399.
8. Butkarev A.A. Evaluation of reversing circuit of pellets cooling in the roasting machines. *Stal'*. 2005, no. 4, pp. 71–73. (In Russ.)
9. *Obzor rynka zhelezorudnogo syr'ya (zheleznyaya ruda, konsentrat, aglomerat i okatyshi) v Rossii. Elektronymi resurs* [Market overview of iron ore (iron ore, concentrate, sinter and pellets) in Russia. Electronic resource]. Moscow: OOO "IG" "Infomain", 2014. Available at URL: http://www.infomine.ru/files/catalog/1/file_1_eng.pdf. (In Russ.)
10. Semenova I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. *Korroziya i zashchita ot korrozii* [Corrosion and anticorrosion protection]. Moscow: Fizmatlit, 2002, 334 p. (In Russ.)
11. Uchitel' O.D., Panchenko G.M., Ivanov A.S., Gribenko M.P. Influence of technological mode of machine for pelletization on resistance of grates. *Novye tekhnologii*. 2008, no. 4, pp. 199–202. (In Russ.)
12. Uchitel' A.D., Gasik M.I., Panchenko A.N. The study of chemical erosion of grates of conveyor machines during burning of iron ore pellets (Report 2). Investigation of the microstructure of the scale and the reaction zone of 40H24N12SL steel, withdrawn from exploitation. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'*. 2008, no. 2, pp. 26–30. (In Russ.)
13. Herbert H., Uhlig R. *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. Fourth Edition. John Wiley & Sons, 2008, 490 p.
14. Gulyaev A.P., Gulyaev A.A. *Metallovedenie: ucheb. dlya vuzov* [Metallurgy: Proc. for high schools]. Moscow: Metallurgiya, 2011, 643 p. (In Russ.)
15. Lundin L., Fällman S., Andren H.O. Microstructure and mechanical properties of 10 % chromium steel with improved creep resistance at 600 °C. *Materials Science and Technology*. 1997, no. 13, pp. 233–242.

Acknowledgements. The work was performed as part of the task no. 11.63.2014/K.

Information about the authors:

D.I. Ivanov, Technologist, Postgraduate (axel-crusader@mail.ru)
A.A. Kozhukhov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor, Head of the Chair “Metallurgy and Metal Science named after S.P. Ugarova” (koshuhov@yandex.ru)

L.F. Urazova, Senior Lecturer of the Chair “Metallurgy and Metal Science named after S.P. Ugarova” (wurazow@yandex.ru)

Received October 22, 2015