

На правах рукописи

ФУКС Михаил Дмитриевич

**СТРУКТУРНАЯ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА СПЛАВА 45X26H33C2B2 ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 1100-1200 °С**

Специальность: 05.16.01 – Metalловедение и термическая обработка
металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2013

Работа выполнена в ФГУП «ЦНИИ Конструкционных Материалов «Прометей»

Научный руководитель

доктор технических наук
Орыщенко Алексей Сергеевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук
Крапошин Валентин Сидорович
профессор кафедры материаловедения
ФГБОУ ВПО «Московский
государственный технический
университет им. Н.Э. Баумана»

кандидат технических наук,
Зотов Олег Геннадьевич
доцент кафедры технологии и
исследования материалов
ФГБОУ ВПО «СПбГПУ»

Ведущая организация:

ОАО «НПО ЦКТИ им. И.И. Ползунова»
(г. Санкт-Петербург)

Защита состоится «19» декабря 2013г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.03 в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, главный корпус, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан " ____ " ноября 2013г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.229.03
кандидат технических наук

Климова О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одними из наиболее сложных в современной промышленности являются условия работы высокотемпературных установок нефтехимических и металлургических производств. Следствием этого является неизбежная нестабильность структуры и механических свойств сплавов, применяемых для их изготовления. По этой причине параметры стабильности структуры сплава, устанавливаемые техническими условиями, например, для материалов двигателей, фактически не включаются в требования к материалам оборудования нефтехимических производств. Однако именно характер и кинетика структурных изменений определяют работоспособность металлических материалов при длительной высокотемпературной эксплуатации. Таким образом, изучение структурной стабильности жаропрочных сплавов и выявление механизмов разупрочнения при температурах эксплуатации является актуальной задачей, решение которой позволит определить пути увеличения срока службы изготавливаемых из них высокотемпературных установок.

При изготовлении оборудования для переработки нефтегазового сырья, применяются в основном сплавы на железо-хром-никелевой основе с повышенным содержанием углерода (0,30-0,70 % масс.), стабилизированные ниобием, титаном, молибденом, вольфрамом и другими элементами. Эти сплавы, как правило, работают в условиях, когда отношение температур рабочей и солидус не превышает $T_{\text{раб}} / T_{\text{сол}} = 0,80$. В современных промышленных условиях пиролиз углеводородов осуществляют при температурах 800-900°C. Повышение эффективности производства за счет более глубокой переработки сырья требует увеличения температуры в зоне реакции. Учитывая, что перепад температур по толщине стенки (8-15 мм) реакционной трубы достигает 250°C, значения температур на ее наружной поверхности должны находиться в интервале 1100-1200°C. Следовательно, верхний предел штатных рабочих температур применяемых сплавов достигнет величины $T_{\text{раб}} = 0,85T_{\text{сол}}$.

В настоящее время в качестве штатных конструкционных материалов для змеевиковых систем высокотемпературных установок различного назначения применяются жаропрочные сплавы на основе композиций X25H20 и X25H35. Сплавы используются в литом состоянии, поскольку считается, что оно обеспечивает наиболее высокую длительную прочность при температурах эксплуатации. Эти сплавы являются сложнолегированными системами, упрочнение в которых осуществляется за счет образования в структуре при кристаллизации и охлаждении карбидных фаз различного состава, формирующихся в виде межкристаллитной сетки и отдельных частиц. Учитывая, что жаропрочность сплава определяется одновременно как его структурным состоянием, так и степенью устойчивости этого состояния, для оценки его работоспособности необходимо знать особенности и природу фаз, присутствующих в структуре. При этом наиболее важной характеристикой является термодинамическая стабильность структуры сплава, особенно для литого состояния, являющегося метастабильным вследствие значительной структурной и химической неоднородности. Однако для сплавов типа X25H20 и X25H35 такие данные в литературе практически отсутствуют.

Значительное количество публикаций, посвященных изучению этого вопроса, относится к температурному интервалу до 1000°C ($T_{\text{раб}} / T_{\text{сол}} \leq 0,80$). Отдельные исследования характера и последовательности структурных и

фазовых превращений в жаропрочных сплавах на основе системы Fe-Cr-Ni при длительных выдержках в области температур 1100-1200°C ($T_{\text{раб}} / T_{\text{сол}} = 0,80-0,85$), в том числе под действием внешней нагрузки, появились только в последнее десятилетие и не позволяют оценить работоспособность сплавов типа X25H20 и X25H35 в этих температурно-временных условиях.

Таким образом, обоснование возможности применения экономнолегированных жаропрочных жаростойких сплавов типа X25H35 в качестве конструкционных материалов высокотемпературного оборудования, когда отношение температур $T_{\text{раб}} / T_{\text{сол}} = 0,80-0,85$, а также определение остаточного ресурса оборудования в этих условиях являются важными и актуальными задачами современного металловедения. Решение их являлось предметом исследований данной диссертационной работы.

Работа выполнена как часть научных исследований, проводимых в ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» в рамках программ, финансируемых из фонда научно-технического развития в 2010-2013 годах (Тема № 900223), а также научно-производственных договоров с ОАО «СИБУР Холдинг» (№ НПО/700062 от 27.01.2010г.) и ОАО «СалаватНефтеоргсинтез» (№ НПО/730551 от 26.02.2013г.).

Целью работы является повышение эффективности использования литых жаропрочных жаростойких сплавов системы Fe-Cr-Ni базовой композиции X25H35 за счет обоснования возможности увеличения температуры эксплуатации до 0,80-0,85 от температуры солидус на основе изучения их структурной стабильности и анализа ее влияния на работоспособность крупногабаритных деталей высокотемпературных установок нефтехимического производства.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

1. Исследование структуры, фазового состава и химической микронеоднородности в литом состоянии, а также изменений параметров структуры, химического состава и морфологии упрочняющих фаз литого сплава базовой композиции X25H35 при длительной выдержке при температурах в интервале $T_{\text{раб}} / T_{\text{сол}} = 0,80-0,85$.
2. Анализ механизма и оценка кинетики фазовых превращений в литых жаропрочных сплавах на основе системы Fe-Cr-Ni при длительной высокотемпературной выдержке.
3. Определение длительной прочности литого сплава системы Fe-Cr-Ni базовой композиции X25H35 при температурах $T_{\text{раб}} / T_{\text{сол}} = 0,80-0,85$ и анализ влияния структурных и фазовых превращений в сплавах системы Fe-Cr-Ni на их работоспособность при этих температурах.
4. Исследование влияния промежуточных циклов нагрев-охлаждение и скорости охлаждения в цикле на длительную прочность сплава базовой композиции X25H35.
5. Исследование механизмов окисления основных и промежуточных фаз в структуре сплава базовой композиции X25H35 и оценка жаростойкости сплавов на основе системы Fe-Cr-Ni при температурах в интервале $T_{\text{раб}} / T_{\text{сол}} = 0,80-0,85$.
6. Прогнозирование работоспособности литых сплавов системы Fe-Cr-Ni базовой композиции X25H35 при температурах 1100-1200°C ($T_{\text{раб}} / T_{\text{сол}} = 0,80-0,85$) и разработка рекомендаций по использованию литых жаропрочных жаростойких сплавов на основе системы Fe-Cr-Ni в условиях эксплуатации змеевиковых систем высокотемпературных установок, применяемых в нефтехимической промышленности.

Научная новизна диссертационной работы:

– обоснована и количественно оценена термодинамическая нестабильность литой структуры жаропрочных жаростойких сплавов типа Х25Н25 на основе системного исследования фазового состава и характера распределения легирующих элементов в γ -твердом растворе и карбидных фазах;

– выявлены характер и последовательность трансформации структуры в литом сплаве 45Х26Н33С2Б2 при температуре 1150°С в интервале времени выдержки до 100 ч. Установлено непрерывное изменение структуры сплава при длительной высокотемпературной выдержке, при котором химический состав матричного твердого раствора на Fe-Cr-Ni основе практически не меняется, а происходит растворение исходных карбидных фаз с образованием и растворением промежуточных интерметаллидных и карбидных фаз в адаптирующемся режиме, характеризующимся установлением условного динамического структурного «равновесия»;

– выполнен анализ кинетики фазовых превращений в сплавах типа Х25Н35 при длительной выдержке в интервале температур $T_{\text{раб}} / T_{\text{сол}} = 0,80-0,85$, позволивший выявить и объяснить их механизм на основе концепции электронных вакансий (Симса Ч.Т., Столоффа Н.С., Хагеля У.К.). Показано, что кинетически процесс лимитируется диффузией элементов замещения с наибольшим соотношением числа электронных вакансий в новой фазе и в матрице ($C_{\text{ф}}/C_0$);

– экспериментально определена длительная прочность литого сплава 45Х26Н33С2Б2 при температуре 1150°С. Получено уравнение, позволяющее рассчитывать значение длительной прочности сплава:

$$\sigma_{\text{дл}} = \frac{\sigma_0}{\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{0,3}},$$

где $\sigma_{\text{дл}}$ – длительная прочность при температуре 1150°С; $\sigma_0 = 14$ МПа и $\tau_0 = 33$ ч – соответственно, длительная прочность и время для первой серии испытаний при температуре 1150°С, принятой за базу;

– установлено, что после предварительной выдержки при 1150°С длительностью 2-100 ч последующее непрерывное медленное охлаждение, имитирующее технологические остановки высокотемпературного оборудования, оказывает большее отрицательное влияние на длительную прочность сплава 45Х26Н33С2Б2 по сравнению с изотермической выдержкой, особенно в начальный период эксплуатации;

– установлено, что ускоренное охлаждение от температуры 1150°С до комнатной значительно повышает длительную прочность литого сплава 45Х26Н33С2Б2 за счет затормаживания процессов выделения хрупких промежуточных фаз и обеднения матричного твердого раствора легирующими элементами;

– изучен процесс окисления сплава 45Х26Н33С2Б2 при температурах 400-1150°С, в том числе при приложении внешней нагрузки. Установлено, что наличие сложной многофазной структуры определяет избирательный характер окисления сплава, однако окисление происходит лишь в тонком слое материала.

Практическая значимость результатов работы:

– обоснована возможность работоспособности деталей из жаропрочных жаростойких сплавов типа Х25Н35 в качестве конструкционных материалов

высокотемпературного оборудования, при кратковременном технологическом повышении рабочей температуры до $T_{\text{раб}} / T_{\text{сол}} = 0,80-0,85$;

– сформулированы практические рекомендации для увеличения ресурса эксплуатации высокотемпературного оборудования, изготовленного из сплавов типа X25H35, регламентирующие режим работы установок и предварительную термическую обработку заготовок деталей оборудования;

– получена база экспериментальных данных по результатам длительных (до 1000 ч) испытаний при температуре 1150°C жаропрочного жаростойкого сплава на железо-хром-никелевой основе марки 45X26H33C2B2 в различных состояниях. Экспериментально определено, что по основным эксплуатационным свойствам экономнолегированный сплав 45X26H33C2B2 является конкурентоспособным по сравнению с более дорогими высоколегированными жаропрочными жаростойкими сплавами (50X28H48B5 и др.) и перспективным при использовании в качестве конструкционного материала для изготовления высокотемпературного оборудования различного назначения с допустимым повышением рабочей температуры до 1100-1200°C.

Достоверность положений, выводов и рекомендаций диссертации обеспечиваются корректностью постановки задач исследования и комплексным подходом к их решению; большим объемом экспериментов и расчетов и критическим сравнением полученных данных с результатами других авторов; использованием современных методов испытаний, аналитического оборудования, математического аппарата; привлечением статистических методов обработки результатов.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии в постановке задач исследования, выборе методов и создании оригинальных установок для испытаний материала при температуре 1150°C, проведении экспериментов и выполнении расчетов, обработке полученных результатов и формулировании выводов, разработке практических рекомендаций для эффективного использования экономнолегированных жаропрочных жаростойких сплавов типа X25H35 в промышленности.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальное и расчетно-теоретическое обоснование возможности применения жаропрочного жаростойкого сплава 45X26H33C2B2 в качестве конструкционного материала в температурно-временных условиях эксплуатации, когда, отношение рабочей температуры к его температуре солидус кратковременно достигает значения $T_{\text{раб}} / T_{\text{сол}} = 0,80-0,85$, а также практические рекомендации для увеличения ресурса работы высокотемпературного оборудования, изготовленного из него.

2. Результаты экспериментально-теоретических исследований особенностей структуры литого сплава 45X26H33C2B2, а также структурных и фазовых превращений в нем при выдержке в области температур $T_{\text{раб}} / T_{\text{сол}} = 0,80-0,85$.

3. Механизм и кинетика фазовых превращений в жаропрочном жаростойком сплаве 45X26H33C2B2 при выдержке в области температур $T_{\text{раб}} / T_{\text{сол}} = 0,80-0,85$.

4. База экспериментальных данных по длительной прочности при температуре 1150°C и времени выдержки до 1000 ч сплава 45X26H33C2B2 в литом и предварительно термически обработанном состояниях.

5. Результаты исследований процесса окисления сплава 45X26H33C2B2 при температурах 400-1150°C, в том числе при приложении внешней нагрузки.

6. Результаты расчетно-теоретического прогнозирования длительной прочности сплава 45X26H33C2B2 при 1150°C на временную базу 10^5 ч – величину, требуемую для жаропрочных жаростойких сплавов, предназначенных для изготовления высокотемпературных элементов установок пиролиза нефтехимической промышленности.

Апробация результатов работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: Девятая Международная научно-техническая конференция "Современные металлические материалы и технологии (СММТ'11)", июнь 22-24, 2011, Санкт-Петербург; Двенадцатая Международная конференция «Проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования АЭС», июнь 5-8, 2012, Санкт-Петербург; Одиннадцатая научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии», июнь 20-22, 2012, Санкт-Петербург; Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12)», июнь 27-29, 2012, Санкт-Петербург; Двенадцатая международная конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии», июнь 17-19, 2013, Санкт-Петербург; Десятая Международная научно-техническая конференция "Современные металлические материалы и технологии (СММТ'13)", июнь 25-29, 2013, Санкт-Петербург.

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 21 работе, включая 11 статей в журналах, рекомендованных ВАК России.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, библиографического списка и приложений. Работа изложена на 166 страницах, содержит: 23 таблицы, 79 рисунков. Библиографический список включает 71 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы и задачи исследований, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлена структура диссертации. Приведены основные положения, выносимые на защиту, и указан личный вклад автора в исследования, проведенные по теме диссертации.

В первой главе рассмотрены эксплуатационные особенности высокотемпературных установок нефтехимического и металлургического производств, предъявляющие особые требования к материалам, используемым для их изготовления. Проанализированы достоинства и недостатки жаропрочных жаростойких сплавов, применяемых в качестве конструкционных материалов высокотемпературного оборудования различного назначения, и выявлены факторы, определяющие их работоспособность. Показано, что одним из наиболее важных факторов является структурная стабильность сплавов, качественная и количественная оценка которой позволяет прогнозировать поведение материалов при эксплуатации и обоснованно определять допустимые пределы их использования. На основании рассмотренного сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе приведены используемый в работе материал и режимы его термической обработки. Описаны инструменты и методики исследования структуры и фазового состава сплава. Приведены методы определения жаропрочности и жаростойкости материала.

В качестве материала исследования использовали сплав на основе системы компонентов Fe-Cr-Ni базовой композиции X25H35 марки 45X26H33C2B2. Сплав разработан ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» и используется для изготовления радиантных змеевиков высокотемпературных установок пиролиза.

Табл. 1. Фактический химический состав исследованного сплава

Материал	Содержание химических элементов, % масс.										
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	W	Mo	Ti	N	Fe
Сплав 45X26H33C2B2	0,41- 0,48	1,73- 1,87	0,85- 1,04	24,2- 26,5	32,8- 34,3	1,62- 1,81	0,49- 0,67	0,19- 0,33	0,13- 0,17	0,04- 0,05	Ост.

Из литых заготовок изготавливали образцы, часть из которых исследовали в исходном литом состоянии, а остальные подвергали термической обработке по различным режимам. При проведении термической обработки образцы выдерживали при температуре 1150°C в течение 2, 10, 25, 50 и 100 часов, после чего охлаждали с печью или закаливали в воде. Температура нагрева соответствовала величине, составляющей 0,85 от температуры солидус исследованного сплава. Выдержка длительностью 2 часа рассматривались как операция термической обработки, позволяющая устранить химическую неоднородность литого сплава. Более длительные выдержки имитировали эксплуатационные режимы действующих установок пиролиза. Охлаждением в воде фиксировали структуру, формирующуюся после выдержки при температуре 1150°C. Охлаждение с печью соответствовало условиям эксплуатации исследованного материала при регламентных остановках высокотемпературных установок пиролиза.

Третья глава посвящена исследованию особенностей структуры, химического состава и морфологии фаз литого жаропрочного сплава 45X26H33C2B2 и изучению их изменения при длительной (2-100 ч) выдержке при 1150°C. Проведен анализ механизма и кинетики фазовых превращений, протекающих в сплаве при высокотемпературной выдержке.

Результаты исследований структуры **сплава в литом состоянии** показали, что в исходном состоянии она имеет многоуровневый характер и состоит из различных фаз и структурных составляющих (рис. 1):

- дендритов матричной γ -фазы, представляющей собой твердый раствор замещения кремния, ниобия, марганца, вольфрама и молибдена в сложной железо-хром-никелевой основе (ГЦК-решетка) с неоднородным распределением Si, Cr, Fe, Mn. Матричная γ -фаза состоит (в % масс.) на 95% из железа, никеля и хрома (37% Fe, 35% Ni, 23% Cr) и дополнительных элементов (не более) – 2% Si, 2% Nb, 1% Mn, 1% W, 1% Mo и 0,3% Ti;
- эвтектических колоний, располагающихся по границам дендритов и состоящих из γ -фазы и карбидов Me_xC_y (ГЦК или гексагональная решетка) на основе хрома с неоднородным распределением основного элемента – хрома;
- включений карбидов ниобия (ГЦК), образующихся, предположительно, при первичном охлаждении в интервале температур 1300-1200°C и располагающихся вблизи границ дендритных ячеек в γ -фазе. Внутри карбиды ниобия могут

содержать включения карбидов или карбонитридов титана (или титана и ниобия), образовавшиеся, вероятно, раньше – вблизи температуры солидус. Карбиды ниобия содержат до 85% масс. Nb, а нитриды титана – до 65% масс. Ti.

Соотношение структурных составляющих в литом сплаве (в % объемн.): 65-70% – γ -фаза и 30-35% – эвтектика, состоящая из механической смеси γ -фаза + карбид с общей формулой Me_xC_y (γ – 24%, Me_xC_y – 6-8%), и изолированные включения NbC (\approx 2-4%).

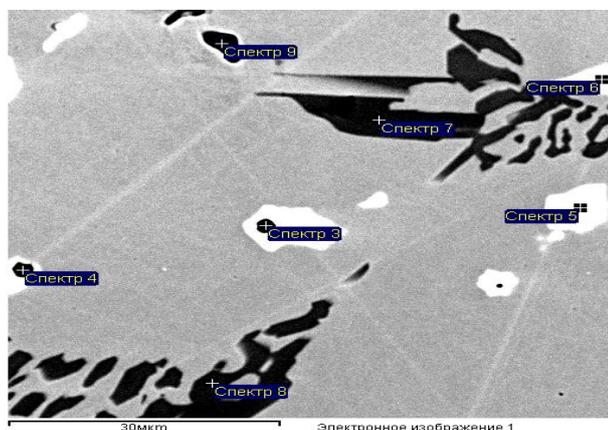


Рис. 1. Структура сплава в литом состоянии: матричный твердый раствор – γ -фаза (основа); карбиды Me_xC_y (Me_7C_3) в эвтектике (спектры 7, 8) и NbC (спектры 5, 6); нитриды TiN (спектры 3, 4, 9).

Известно, что при высокой температуре (1100-1200°C) и длительном времени эксплуатации в сплавах с карбидным упрочнением типа X25H35 ускоряются процессы растворения карбидов и начинаются процессы образования интерметаллидов $(NiFeCr)_m(Me)_n$. Для сплава 45X26H33C2B2 к группе металлов, способных образовывать интерметаллиды, могут относиться W, Mo, Nb, Si. Условия растворения карбидов и роста интерметаллидов определяются термодинамикой взаимодействия частиц с γ -фазой, состоящей на 95% из Fe, Ni и Cr. Кинетика процессов растворения и роста частиц лимитируется диффузией образующих их элементов замещения. Коэффициент диффузии элементов замещения, например, хрома при температуре 1200°C оценочно может быть принят $D = 5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, тогда оценка плоской диффузионной зоны с интенсивными потоками вещества определяется величиной критерия Фурье для диффузии

$$Fo = \frac{D\tau}{\delta^2} \geq 1, \text{ откуда } \delta \leq \sqrt{D\tau}.$$

Таким образом, глубина диффузионной зоны с интенсивными потоками вещества при температуре 1200°C и выдержке $\tau = 100 \text{ ч} = 360000 \text{ с}$ составляет $\delta = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см} = 20 \text{ мкм}$ или 1-2 толщины границы между ветвями дендрита. Следовательно, при термическом воздействии в структуре сплава 45X26H33C2B2 возможен процесс растворения карбидов и роста интерметаллидов. Такая структура должна проявлять неустойчивость при температурах эксплуатации сплава 1100-1200°C вследствие термодинамической нестабильности и высокой интенсивности диффузионных потоков химических элементов, образующих твердые растворы замещения.

Исследование структуры *сплава в процессе выдержки при 1150°C длительностью 2-100 ч* показало, что в ней постоянно происходят

значительные качественные и количественные изменения, заключающиеся в трансформации всех структурных составляющих и отдельных фаз – матричной γ , эвтектических и изолированных карбидов (рис. 1, 2).

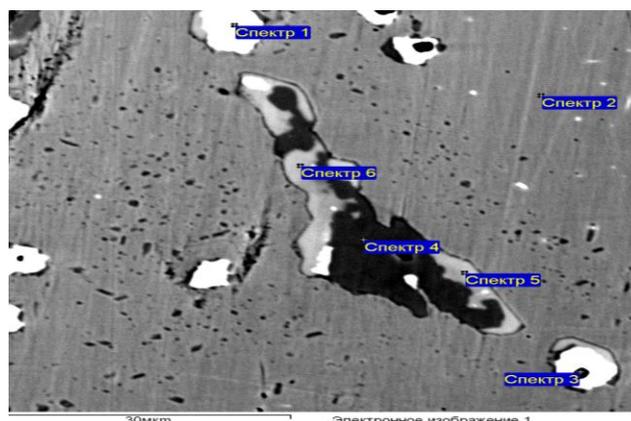


Рис. 2. Структура сплава после выдержки длительностью 50 ч при температуре 1150°C: матричный твердый раствор – γ -фаза (основа, спектр 2); карбиды Me_xC_y ($Me_{23}C_6$) в эвтектике (спектр 4) и NbC (спектр 1); нитриды TiN (спектр 3); интерметаллидная γ' -фаза – $Cr_7Ni_5Si_3N_3FeNb$ (спектры 5, 6)

Анализ экспериментальных результатов выявил следующие закономерности изменений, протекающих при высокотемпературной выдержке:

– после 2 ч выдержки при 1150°C однородность матричного γ -твердого раствора повышается; при этом различие в содержании Fe, Cr и Mn в разных участках твердого раствора практически не обнаруживается, а различие в содержании Si уменьшается с 0,4-0,9 до 0,1-0,3 % масс. Характерно, что средний химический состав матрицы практически не изменяется;

– в эвтектических карбидах хрома выявляется субструктура с ячейками, обедненными и обогащенными W и Mo (рис. 3), причем содержание каждого из них в этих участках различается в ~ 2 раза, незначительно различается содержание Cr и C, концентрация Fe и Ni в разных участках одинаковая;

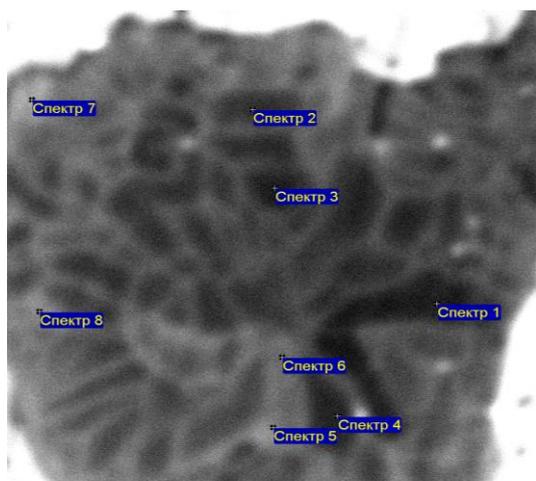
– микрорентгеноспектральный и дифрактометрический анализы показали, что при 1150°C изменяется модификация карбида Me_xC_y , а именно: постепенный переход из Me_7C_3 в $Me_{23}C_6$ за счет снижения содержания Cr на $\sim 5,5$ % масс. и C на $\sim 3,5$ % масс. и увеличения концентрации Fe на $\sim 4,0$ % масс.; Mo на $\sim 0,5$ % масс.% и W на $\sim 1,8$ % масс. (табл. 2); наиболее интенсивно этот процесс протекает в интервале выдержки 2-10 ч, а в интервале 25-50 ч – завершается;

– в эвтектике на границе карбида Me_xC_y и матричной γ -фазы образуется новая γ' -фаза, содержащая (в % масс.): 37 Cr; 5 Fe; 31 Ni; 11 Nb; 8 Si; 3 W; 0.5 Mo; 4 N; соответственно ее условная формула – $Cr_7Ni_5Si_3N_3FeNb$;

– химический состав карбида ниобия не изменяется, однако на границе NbC и матрицы образуется новая γ'' -фаза, содержащая (в % масс.): 66 Cr; 15 Fe; 13 Ni; 1 Si; 3 W; ее условная формула – Cr_5FeNi . Объемная доля NbC в структуре уменьшается за счет его растворения и образования γ'' -фазы.

Образование интерметаллидных фаз в структуре сплава наблюдается после 2 ч выдержки при 1150°C, при 50 ч их количество достигает максимального значения. Дальнейшая выдержка не увеличивает объемную долю

интерметаллидных фаз в структуре сплава; наоборот, они начинают растворяться, в ряде случаев структурно сливаясь с γ -фазой (рис. 4).

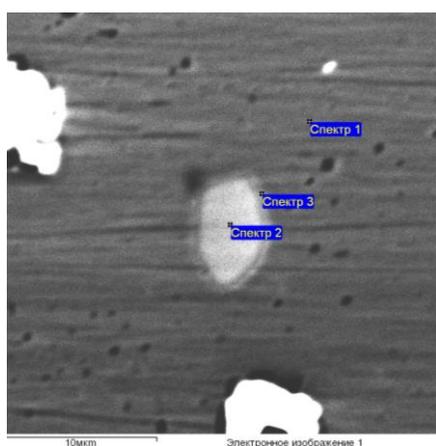


№ спектра	Содержание элементов, % масс.					
	C	Cr	Fe	Ni	Mo	W
1	10.06	71.65	11.82	4.21	0.78	1.48
2	9.85	71.62	12.36	3.97	0.68	1.52
3	9.23	71.75	11.89	4.76	0.84	1.53
4	10.29	70.58	12.24	4.56	0.76	1.57
5	9.28	68.83	12.99	4.75	1.28	2.87
6	9.61	69.56	12.10	4.43	1.36	2.94
7	8.80	70.27	11.75	4.77	1.25	3.16
8	9.26	69.89	12.27	4.34	1.48	2.76

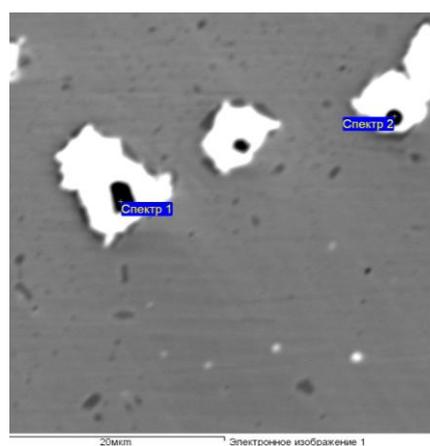
Рис. 3. Структура и химический состав различных участков эвтектического карбида Me_xC_y в сплаве после выдержки при 1150°C, 2 ч

Таблица 2. Средний химический состав эвтектических карбидов в структуре сплава в литом состоянии и после выдержки при 1150°C различной длительности

№	Состояние	Участок карбида	Содержание элементов, % масс.					
			C	Cr	Fe	Ni	Mo	W
1	литое	–	9,10	78,76	8,51	1,55	0,66	1,42
2	1150°C, 2 ч	темный	10,31	71,14	11,82	4,40	0,78	1,55
		светлый	9,23	69,61	12,26	4,62	1,33	2,95
3	1150°C, 50 ч	–	5,61	72,84	12,76	4,38	1,24	3,17
4	1150°C, 100	–	5,42	73,16	12,63	4,37	1,16	3,26



а



б

Рис. 4. Растворение интерметаллидов $Cr_7Ni_5Si_3N_3FeNb$ (а) и Cr_5FeNi (б) в матрице в структуре сплава после выдержки при 1150°C, 100 ч

Из полученных экспериментальных результатов следует, что характерной особенностью образования, роста и растворения новых фаз в жаростойких жаропрочных сплавах на Fe-Cr-Ni основе с высоким содержанием углерода (до 0,5% масс.) является смещение превращения $\gamma \rightarrow \gamma'(\gamma'')$ из объема γ -фазы на

границы карбидной и γ -фазы с образованием грубых γ' или γ'' -фаз размером до 4000 нм, что кардинально отличает эти фазовые превращения от процессов в сплавах той же системы компонентов, содержащих 0,1 % масс. углерода (например, сплав 16Cr-35Ni-W-Ti) с образованием наноразмерных частиц карбидов и γ' -фазы в объеме γ -фазы. Превращение $\gamma \rightarrow \gamma'(\gamma'')$ сопровождается интенсивной взаимной диффузией элементов, обеспечивающих рост γ' и γ'' -фаз.

Механизм образования и роста интерметаллида с условной формулой $(\text{CrNi})_m(\text{SiNbFe})_n$ (например, γ' -фазы) на границе карбида и γ -фазы может быть представлен в следующем виде:

1. на первом этапе на границе карбида и γ -фазы образуются (и растворяются) потенциальные центры новой фазы с кристаллической решеткой близкой к γ' -фазе (сопряжение решеток – в соответствии с кристаллографическими соотношениями Курдюмова-Закса или Вассермана-Нишиямы);
2. на втором этапе отдельные центры стабилизируются за счет диффузионного потока в условиях "дрейфа" атомов кремния и ниобия (с высоким числом электронных вакансий) из матричной γ -фазы; за время инкубационного периода их концентрация достигает величины C_f , устанавливаемой экспериментально;
3. на третьем этапе происходит рост частиц новой фазы за счет потоков взаимной диффузии элементов, образующих γ' -фазу (кремний, ниобий, хром) и элементов, покидающих область образования этой фазы (железо и никель).

При увеличении длительности высокотемпературной выдержки (1150°C, 50 час) рост частиц γ' -фазы замедляется, по-видимому, в связи с уменьшением диффузионного потока элементов, обеспечивающих достижение экспериментально определенного состава новой фазы.

Размер зародыша новой фазы, способного расти на подложке из карбида, экспериментально определить с достаточной точностью трудно в связи с особенностью кинетики роста, которая допускает одновременный рост одних центров зарождения и растворение других. Оценка среднего размера центра новой фазы, способного к росту, по аналогии с процессом кристаллизации может быть выполнена по соотношению

$$d_0 = 6\sigma/L, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение на границе раздела γ и γ' -фаз, L – тепловой эффект образования γ' -фазы. Для значений $\sigma = 0,3 \text{ Дж/м}^2$ и $L = 3,0 \text{ кДж/кг} = 2 \cdot 10^7 \text{ Дж/м}^3$ средний размер такого центра составляет $d_0 = 9 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 90 \text{ нм}$.

Процессы, связанные с непрерывными изменениями неравновесной структуры сплавов, принято описывать с учетом фактора числа электронных вакансий N_v на базе концепции Л. Поллинга, поскольку известно и в данной работе подтверждено, что к растущей фазе стремятся из матрицы элементы с высоким числом электронных вакансий (Si, Nb, Cr), а покидают объем растущей фазы элементы с низким числом электронных вакансий (Fe, Ni). Учитывая значительный поток взаимной диффузии элементов из фазы с меньшим числом электронных вакансий к фазе с их большим числом, можно считать, что в сплавах на основе системы Fe-Cr-Ni число электронных вакансий является фактором, определяющим направленность процесса трансформации структуры. Этот фактор эффективно влияет на изменение локального равновесия в сплавах с многофазной структурой, причем наиболее активными являются элементы с высоким числом электронных вакансий, в данном случае хром, кремний и ниобий. Различие термодинамических потенциалов зародыша новой фазы и

матричного твердого раствора создает движущую силу «дрейфа» $F = \partial E(x) / \partial x$ для атомов этих элементов, что подтверждается микрорентгеноспектральным анализом промежуточных фаз в структуре сплава 45X26H33C2B2.

Направленность процесса трансформации структуры можно определить, исходя из среднего числа электронных вакансий в легированном твердом растворе, рассчитываемого по формуле:

$$\bar{N}_v = \sum_{i=1}^n m_{ai} (N_{vi}), \quad (2)$$

где m_{ai} – атомная концентрация элементов в твердом растворе; N_{vi} – число электронных вакансий для каждого элемента. Для основных элементов, образующих ГЦК γ -фазу, вклад в среднее число электронных вакансий составляет (в 1/атом): Al – 7,66; Si – 6,66; Ti – 6,66; Nb – 5,66; Cr – 4,66; W – 4,66; Mo – 4,66; Mn – 3,66; Fe – 2,22; Ni – 0,61.

Полученные результаты показывают, что стабильному матричному твердому раствору в исследуемом сплаве соответствует $N_v = 2,50$. Если рассматривать карбиды как фазы внедрения, тогда число электронных вакансий определяется карбидообразующим элементом, например, для карбидов хрома $N_v = 4,66$, а для карбидов ниобия $N_v = 5,66$. В этом случае образующиеся в структуре жаропрочного жаростойкого сплава промежуточные фазы имеют повышенное по сравнению с матрицей и пониженное по сравнению с карбидами число электронных вакансий: от $N_v = 2,70$ для γ' -фазы состава $Fe_7Cr_4Ni_8Si$ до $N_v = 3,80$ для γ' -фазы состава $Cr_7Ni_5Si_3N_3FeNb$ и γ'' -фазы на основе хрома состава Cr_5NiFe . Следовательно, анализ диффузионных процессов, протекающих при высокотемпературной выдержке сплава, целесообразно проводить с учетом изменения числа электронных вакансий, характеризующих направленность процесса изменения структуры.

Рассмотренный механизм образования и роста интерметаллидов в структуре сплавов на Fe-Cr-Ni основе позволяет выполнить оценочные расчеты длительности инкубационного периода и кинетики роста интерметаллидных фаз на основе баланса концентрации лимитирующего элемента, приняв для его потока в полуограниченном пространстве соотношение

$$q(\tau) = (C_0 - C_{гп}) \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi\tau}}. \quad (3)$$

В этом случае формулы для расчета стабильного роста фазы имеют общий вид:

для инкубационного периода

$$\tau_{инк} = \frac{\pi}{4} \left(\frac{C_\phi - C_0}{C_0 - C_{гп}} \right)^2 \frac{d_0^2}{D} = k_1 \frac{d_0^2}{D}, \quad (4)$$

для размера плоской частицы, растущей на подложке

$$L = d_0 + \frac{c_0 - c_{гп}}{c_\phi - c_{гп}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D(\tau - \tau_{инк})} = d_0 + k_2 \sqrt{D(\tau - \tau_{инк})}. \quad (5)$$

Так, для γ' -фазы в исследованном сплаве расчеты по формуле (5) ее инкубационного периода и роста, лимитируемого диффузией разных элементов, дают результаты при $d_0 = 90$ нм и $D = 10^{-12}$ см²/с, представленные на рис. 5.

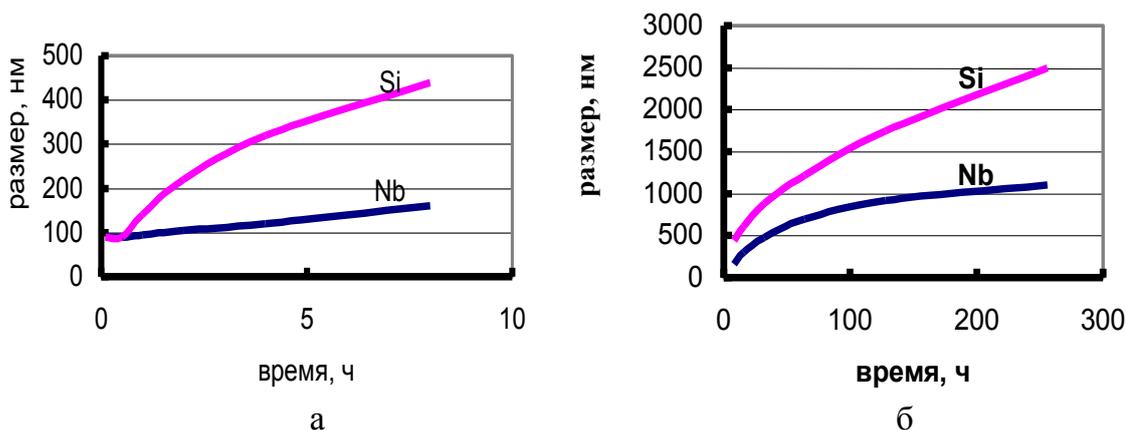


Рис. 5. Диффузионный рост частиц новой фазы γ' с концентрацией $C_{\phi} = 14C_0$ (Nb) и $C_{\phi} = 4C_0$ (Si) (лимитируемый диффузией Nb и Si) на плоской подложке (C_0 – содержание элемента в матрице) при 1150°C длительностью до 10 ч (а) и 10-256 ч (б)

Результаты расчетов показывают, что при высокотемпературной выдержке хром не может лимитировать процесс роста новой γ' -фазы в структуре сплава, поскольку относительное содержание его в матрице C_0/C_{ϕ} достаточно высокое, а длительность инкубационного периода роста новой фазы, определяемого диффузией хрома, самая короткая. Рост частиц, лимитируемый только диффузией хрома, мог бы происходить в 6 раз быстрее, чем в случае кремния, и в ~ 18 раз быстрее, чем в случае ниобия (рис. 6). Полученные расчетные данные позволяют считать, что лимитирующей рост новой фазы является диффузия элемента, относительное содержание которого в матрице C_0/C_{ϕ} наименьшее, в исследованном сплаве – диффузией ниобия. Однако экспериментальные данные более соответствуют процессу, протекающему при ведущей роли диффузии кремния, поскольку микрорентгеноспектральный анализ определяет, наряду с наличием γ' -фазы $\text{Cr}_7\text{Ni}_5\text{Si}_3\text{N}_3\text{FeNb}$ различного состава, образование и рост γ' и γ'' -фаз, не содержащих ниобия, – $\text{Fe}_7\text{Cr}_4\text{Ni}_8\text{Si}$ и Cr_5NiFe , соответственно.

Факторами, определяющими ведущую роль Si, могут быть следующие:

- кремний находится в твердом растворе (фазы γ , γ' , γ'') и не имеет склонности к образованию в них карбидной фазы, следовательно, свободен от взаимодействия с углеродом, содержащимся в карбидах хрома и ниобия, на границах которых с γ -фазой образуется и растет γ' -фаза (рис. 2);
- суммарное влияние увеличения содержания кремния на изменение числа электронных вакансий в γ' -фазе больше, чем влияние увеличения содержания хрома или ниобия (табл. 4).

Из табл. 4 следует, что увеличение концентрации Si на 12,5% ат. повышает число электронных вакансий в γ' -фазе больше, чем 15% ат. Cr или 6,5% ат. Nb. Эти факторы – отсутствие взаимодействия с карбидной фазой и значительное влияние на число электронных вакансий в образующейся γ' -фазе – должны определять ведущую роль кремния при образовании и росте γ' -фазы.

Полученные результаты позволяют считать, что на начальном этапе процесс роста γ' -фазы в структуре исследованного сплава при высокотемпературной выдержке лимитируется кремнием, поскольку соотношение длительности инкубационных периодов для диффузии Nb и Si составляет $\tau_{\text{инк}}(\text{Nb/Si}) = 8,5$. При увеличении выдержки лимитирующей процесс становится диффузия обоих элементов – кремния и ниобия.

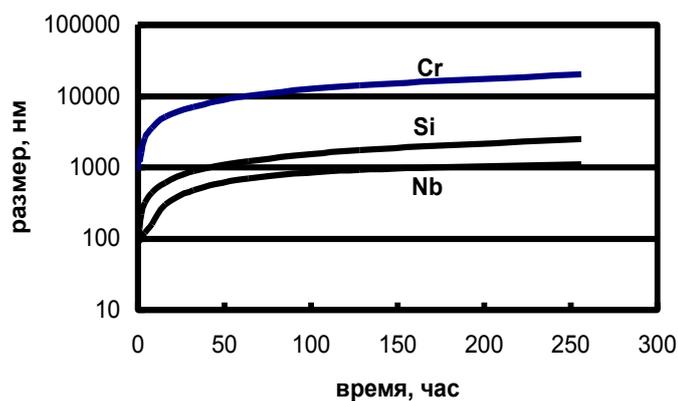


Рис. 6. Влияние Cr, Si и Nb на лимитируемый ими диффузионный рост γ' -фазы

Таблица 4. Изменение числа электронных вакансий в процессе роста частиц γ' -фазы, лимитируемого диффузией Cr, Si и Nb

Химический элемент	Изменение атомной доли элемента в новой фазе γ' , Δm_i (табл. 3)	Изменение числа электронных вакансий новой фазы γ' , $\Delta m_i \cdot N_{vi}$
Хром	0.150	0.699
Кремний	0.125	0.833
Ниобий	0.065	0.368

Таким образом, структура литых жаропрочных жаростойких сплавов, близких по составу сплаву 45X26H33C2B2, в процессе их эксплуатации при температурах 1100-1200°C непрерывно претерпевает фазовые превращения. При этом химический состав матричного твердого раствора на Fe-Cr-Ni основе практически не изменяется. Диффузионное перераспределение химических элементов в структуре таких сплавов приводит к образованию новых фаз и растворению исходных и новых фаз в адаптирующемся режиме, характеризующимся установлением условного динамического структурного «равновесия». Такое состояние может являться достаточно устойчивым к разупрочнению и способно обеспечивать высокую работоспособность сплавов.

Четвертая глава посвящена определению длительной прочности и оценке жаростойкости сплава 45X26H33C2B2 при температуре 1150°C.

Результаты испытаний сплава на **длительную прочность** при температуре 1150°C в логарифмических координатах представлены на рис. 7.

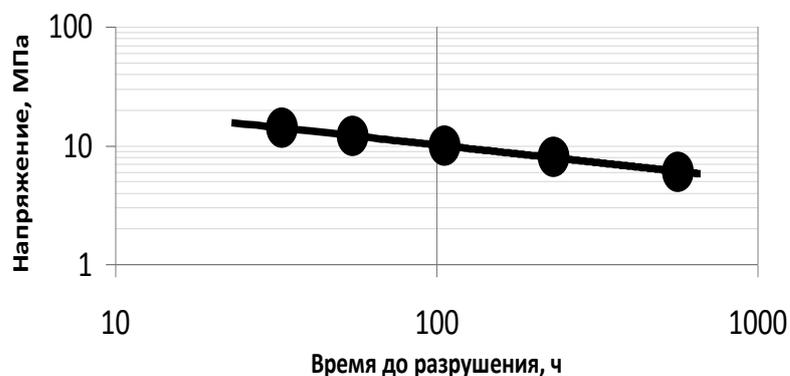


Рис. 7. Длительная прочность литого сплава 45X26H33C2B2 при температуре 1150°C

Математическая обработка экспериментальных результатов испытаний длительной прочности литого сплава 45X26H33C2B2 (рис. 7) позволила получить зависимость, которая в логарифмических координатах имеет вид прямой, описываемой уравнением следующего вида:

$$\sigma_{\text{дл}} = \frac{\sigma_0}{\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{0,3}}, \quad (6)$$

где $\sigma_{\text{дл}}$ – длительная прочность при температуре 1150°C; $\sigma_0 = 14$ МПа и $\tau_0 = 33$ ч – соответственно, длительная прочность и время для первой серии испытаний при температуре 1150°C, принятой за базу.

Для оценки уровня жаропрочности исследованного сплава целесообразно сопоставить полученные значения его длительной прочности при 1150°C с этой характеристикой известных жаропрочных сплавов. На рис. 8 показана длительная прочность сплава 45X26H33C2B2 и сплава X28H48B5 [Марочник стали для машиностроения. М.: ЦНИИТМАШ, 1965, 594с.]. Видно, что значения длительной прочности двух сплавов хорошо коррелируют между собой, причем исследованный сплав с пониженным содержанием никеля и вольфрама не уступает по этой характеристике сплаву X28H48B5.

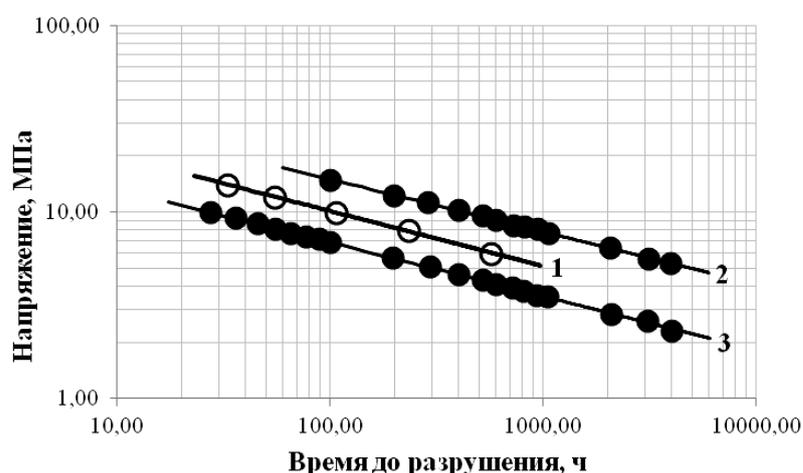


Рис. 8. Длительная прочность сплава 45X26H33C2B2 при 1150°C (1) и сплава X28H48B5 [3 НТВ д.п. литье] при 1100 (2) и 1200°C (3)

Учитывая, что при эксплуатации жаропрочные материалы работают не только в изотермическом режиме, в работе исследовали длительную прочность литого сплава 45X26H33C2B2 в условиях, имитирующих реальный режим работы высокотемпературных установок, включающий технологические остановки оборудования при непрерывно снижающейся температуре. Результаты испытаний на длительную прочность при 1150°C сплава в литом состоянии и после предварительной высокотемпературной выдержки различной длительности с последующим охлаждением с печью приведены на рис. 10.

Результаты экспериментальных исследований показывают, что промежуточные циклы «нагрев-охлаждение» приводят к снижению длительной прочности сплава 45X26H33C2B2 по сравнению с литым состоянием. Это обусловлено протеканием в сплаве в процессе медленного охлаждения интенсивных структурных изменений, связанных с обеднением матричного твердого раствора и образованием дисперсных карбидов (рис. 11).

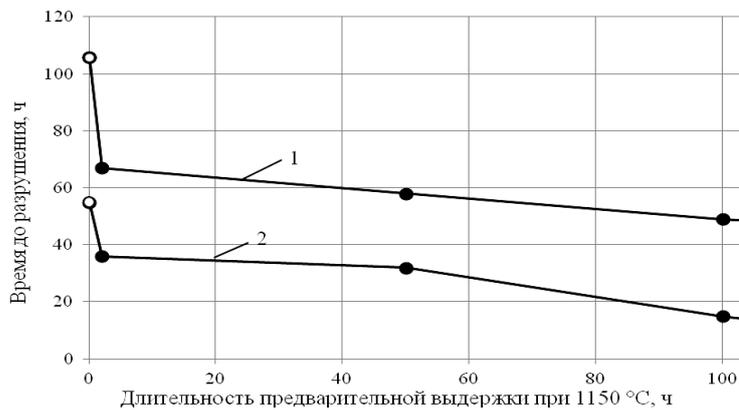


Рис. 10. Влияние времени предварительной выдержки при 1150°С с последующим охлаждением с печью (●) на длительную прочность при 1150°С литого (○) сплава 45X26H33C2B2 при напряжениях 10 (1) и 12 (2) МПа

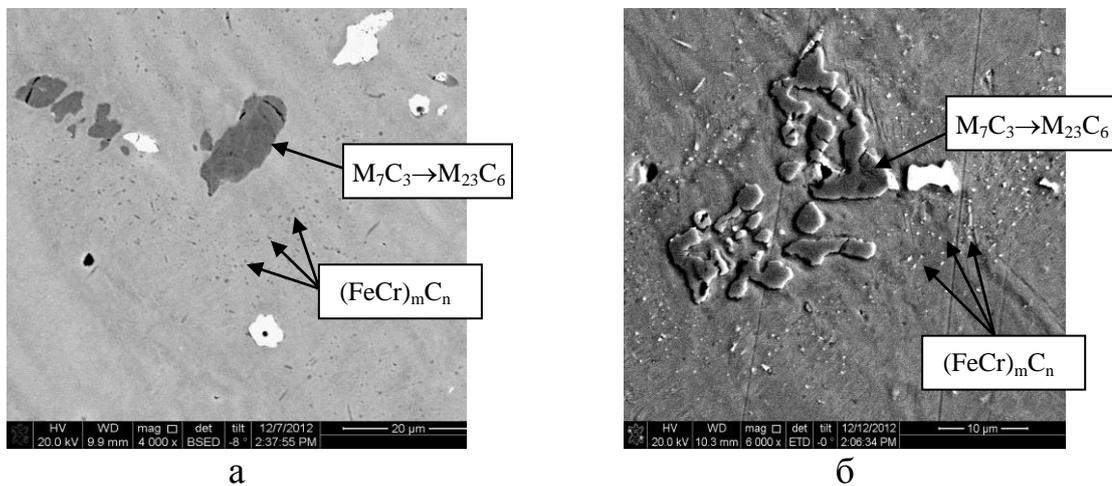


Рис. 11. Структура в обратно отраженных электронах (а) и во вторичных электронах (б) сплава 45X26H33C2B2 после выдержки при 1150°С длительностью 2 ч с последующим охлаждением с печью. РЭМ. х 4000 (а), х 6000 (б)

Полученные результаты свидетельствуют о необходимости минимизации технологических остановок оборудования. Однако важно отметить, что, даже с учетом этого обстоятельства, сплав 45X26H33C2B2 не уступает по длительной прочности более легированным никелем и вольфрамом жаропрочным сплавам.

Для оценки *жаростойкости* сплава 45X26H33C2B2 изучали процесс его высокотемпературного окисления при 400-1150°С.

Установлено, что процесс окисления в сплаве имеет сложный характер, связанный с многофазностью структуры. Присутствие в исходной литой структуре сплава нескольких фаз и образование промежуточных фаз при высокотемпературной выдержке, значительно различающихся по химическому составу, определяет избирательный характер окисления (рис. 12).

Первичные фазы в структуре сплава 45X26H33C2B2 – матричный γ -твердый раствор, карбид хрома и карбид ниобия при нагреве в вакууме до 800°С окисляются незначительно, причем склонность к окислению увеличивается в ряду: карбид хрома, матрица, карбид ниобия. При окислении на воздухе, начиная с 600°С, карбид ниобия с поверхности окисляется практически до образования соединения Nb_2O_5 . С повышением температуры до 1150°С на

поверхности образцов происходит образование плотной окалины толщиной 15-25 мкм, состоящей из оксидов на основе хрома (Cr_2O_3 и CrO_2), которая защищает сплав от дальнейшего интенсивного окисления. В приповерхностном слое сплава под окалиной, в зоне толщиной 10-15 мкм (при 1150°C после 565 ч), происходит внутреннее окисление матрицы и интерметаллидных фаз, содержащих кремний, до оксида SiO_2 (рис. 13).

Важно, что внешние напряжения при длительной высокотемпературной выдержке не приводят к разрушению структуры окалины. Это обеспечивает сохранение ее защитных свойств при окислении поверхности сплава.

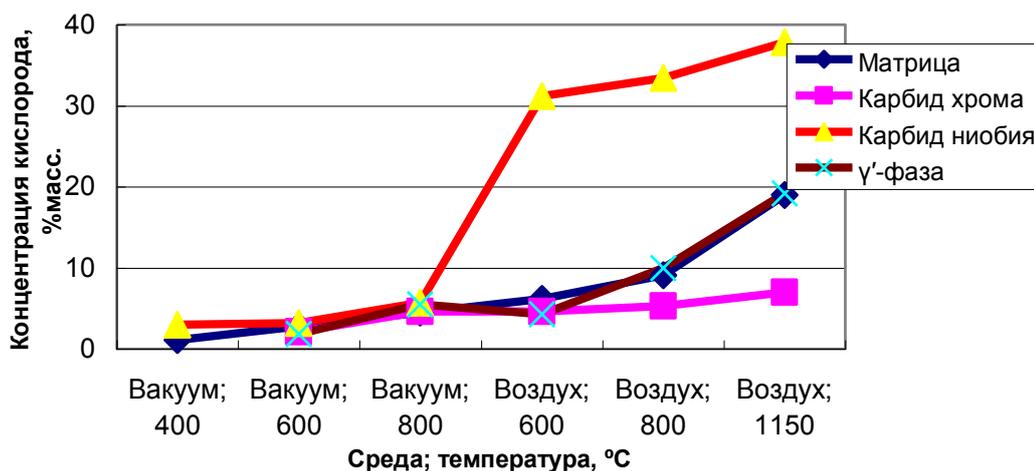


Рис. 12. Содержание кислорода в фазах, присутствующих в структуре литого сплава 45X26H33C2B2 после высокотемпературного окисления при различных условиях

В целом результаты экспериментальных исследований и их анализ, выполненные в главе 4, позволили установить, что, сплав 45X26H33C2B2, несмотря на сложный характер исходной литой структуры и ее постоянную трансформацию в процессе выдержки при температурах эксплуатации высокотемпературных установок нефтехимических производств, обладает высокой работоспособностью при температурах $T_{\text{раб}} / T_{\text{сол}} = 0,80-0,85$.

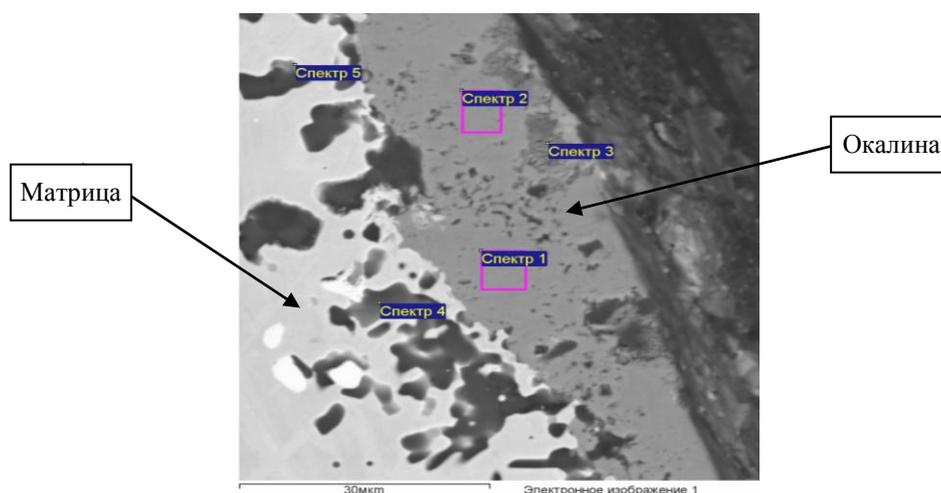


Рис. 13. Микроструктура окалины и окисленного поверхностного слоя образца литого сплава 45X26H33C2B2 после выдержки при температуре 1150°C длительностью 565 ч под напряжением 6 МПа на воздухе. РЭМ

В пятой главе выполнен анализ возможности применения сплава 45X26H33C2Б2 при температурах 1100-1200°С и проведена оценка его работоспособности в условиях эксплуатации высокотемпературных установок в нефтехимической промышленности.

Для возможного повышения работоспособности сплава в реальных условиях эксплуатации исследовали влияние скорости охлаждения в промежуточных циклах нагрев-охлаждение на его длительную прочность. Определяли длительную прочность при температуре 1150°С сплава в литом состоянии и после предварительной термической обработки по режиму: выдержка при 1150°С длительностью 2, 50 или 100 ч с последующим охлаждением в воде. Результаты показывают существенное положительное влияние увеличения скорости охлаждения при промежуточных технологических остановках на длительную прочность сплава 45X26H33C2Б2 (рис. 14).

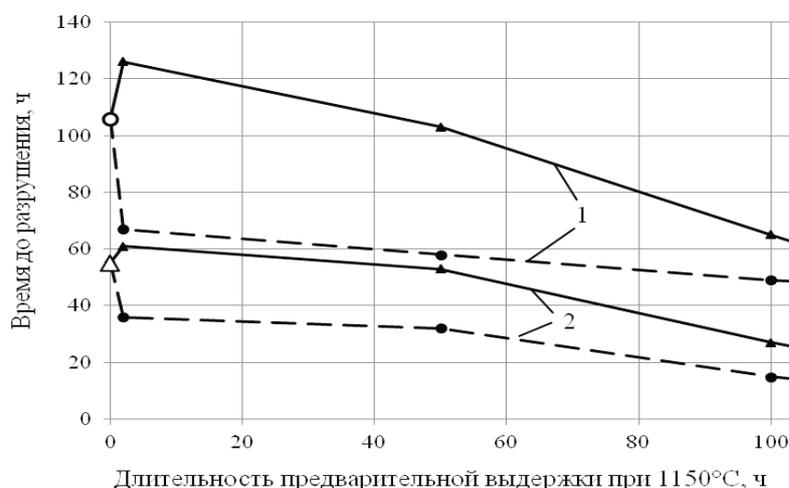


Рис. 14. Влияние времени предварительной выдержки при 1150°С с последующим охлаждением в воде (▲) или с печью (●) на длительную прочность при 1150°С литого (○, Δ) сплава 45X26H33C2Б2 при напряжениях 10 (1, ○) и 12 (2, Δ) МПа

Целесообразной и эффективной технологической операцией является также проведение предварительной кратковременной высокотемпературной термической обработки заготовок деталей оборудования с ускоренным охлаждением от температуры 1150°С до комнатной, особенно в температурном интервале 900-600°С. Такая термообработка приводит к повышению длительной прочности сплава при последующей высокотемпературной эксплуатации.

Значительное количество экспериментальных результатов, полученных в работе, позволяет сформировать для сплава 45X26H33C2Б2 базу данных по наиболее важной для жаропрочных материалов эксплуатационной характеристике – длительной прочности. Такая база экспериментальных данных является необходимой при обосновании назначения сплава для изготовления высокотемпературного оборудования, работающего в конкретных условиях эксплуатации, а также определить его ресурс.

Прогнозирование длительной прочности сплава осуществляли методами линейной экстраполяции по модели межзеренного разрушения и параметрическим – по Ларсену-Миллеру-Холломону.

На рис. 15 представлена условная параметрическая диаграмма для сплава 45X26H33C2B2. При построении диаграммы использовали известные значения длительной прочности при температурах 900, 1000, 1100 и 1200°C сплава X28H48B5. Видно, что исследованный экономнолегированный сплав не уступает по уровню длительной прочности более легированному сплаву марки X28H48B5. Это обеспечивает консервативность полученных значений. Важно, что и при использовании параметрического метода расчета значения длительной прочности сплава 45X26H33C2B2 при температуре 1150°C на временной базе 10^5 ч удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам, применяемым для изготовления нефтехимического оборудования нового поколения.

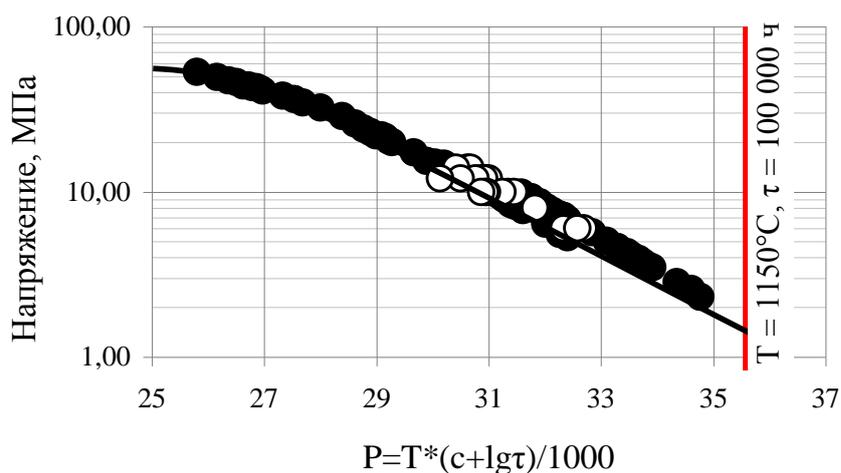


Рис. 15. Обобщенная условная параметрическая диаграмма длительной прочности сплавов: X28H48B5 (●) и 45X26H33C2B2 в литом состоянии и после предварительной выдержки при 1150°C различной длительности с последующим охлаждением с печью или в воде(○)

Общие выводы

1. В результате проведенных комплексных экспериментальных исследований особенностей литой структуры, механизма и кинетики фазовых превращений в жаропрочных жаростойких сплавах на основе системы Fe-Cr-Ni при длительной выдержке в области температур $T_{\text{раб}} / T_{\text{сол}} = 0,80-0,85$, определения их основных эксплуатационных свойств, а также выполненных экспериментально-теоретических расчетов ресурса эксплуатации научно обоснована возможность применения сплавов типа X25H35 при временном перегреве до температур 1100-1200°C в условиях эксплуатации высокотемпературных установок нефтехимических и металлургических производств.

2. Выявлены особенности литой структуры сплава марки 45X26H33C2B2, состоящей из матричного γ -твердого раствора с грубой дендритной ликвацией и неоднородным распределением кремния, хрома, железа, марганца; эвтектических колоний карбидов Me_xC_y с неоднородным распределением основного элемента – хрома; включений, состоящих из нитрида титана и карбида ниобия. Установлено, что матричная γ -фаза (65-70 % объемн.) близка по химическому составу к среднему марочному составу, а по границам дендритов образуется эвтектика (≈ 30 % объемн.), состоящая из механической смеси

γ -фаза + карбид с общей формулой Me_7C_3 (γ – 24%, Me_7C_3 – 6-8%), и включения нитрида титана и карбида ниобия (\approx 2-4 % объемн.).

3. Показано, что в жаропрочных жаростойких сплавах на железо-хром-никелевой основе исходная (литая) структура характеризуется значительной химической и структурной неоднородностью, возникающей при первичной кристаллизации. Такая структура сплавов характеризуется термодинамической нестабильностью и высокой интенсивностью диффузионных потоков химических элементов, образующих твердые растворы замещения, при температурах эксплуатации 1100-1200°C. Это приводит к значительным качественным и количественным изменениям в структуре сплавов, заключающимся в трансформации всех структурных составляющих и отдельных фаз – матричной γ , эвтектических и изолированных карбидов.

4. Установлено, что в структуре сплава 45X26H33C2B2 в процессе высокотемпературной выдержки длительностью 2-50 ч карбид Me_7C_3 , входящий в эвтектику, практически полностью преобразуется в карбид $Me_{23}C_6$. На границах эвтектического карбида $Me_{23}C_6$ и обособленных карбидов NbC с матрицей образуются промежуточные интерметаллидные фазы различного переменного состава, изменяющегося в процессе выдержки, с условными формулами FeCr, Cr_5NiFe , $Fe_7Cr_4Ni_8Si$, $Cr_7Ni_5Si_3N_3FeNb$. При дальнейшей выдержке до 100 ч интерметаллидные фазы, в первую очередь образовавшиеся на границе карбида ниобия и γ -фазы, растворяются в матричной фазе вместе с карбидом ниобия.

5. Установлено, что при длительной выдержке в области температур $T_{раб} / T_{сол} = 0,80-0,85$ процесс выделения и роста частиц новых фаз в сплавах типа X25H35 сопровождается значительным повышением числа электронных вакансий с $N_v = 2,50$ для исходной матрицы (γ -фаза) до $N_v = 3,80-3,30$ для образующихся промежуточных интерметаллидных фаз. Основным источником повышения числа электронных вакансий являются химические элементы с высоким значением N_{vi} – Si (6,66), Nb (5,66), Cr (4,66). Образование и рост частиц новых фаз происходят в условиях диффузионного "дрейфа" этих элементов замещения из матрицы с меньшей их концентрацией (C_0) к новой фазе с большей концентрацией (C_ϕ). При этом кинетически процесс лимитируется, преимущественно, диффузией элемента замещения с наибольшим соотношением его концентрации в новой фазе и в матрице (C_ϕ/C_0).

6. Выявлено, что в структуре сплавов типа X25H35 в процессе длительной выдержки при температурах 1100-1200°C химический состав матричного твердого раствора на Fe-Cr-Ni основе (> 90 % объемн. сплава, включая γ -фазу в эвтектике) практически не изменяется. Диффузионное перераспределение химических элементов в структуре таких сплавов приводит к образованию новых фаз и растворению исходных и новых фаз в адаптирующемся режиме, характеризующимся установлением условного динамического структурного «равновесия». Такое состояние может являться достаточно устойчивым к разупрочнению и обеспечивать высокую работоспособность сплавов.

7. Определена длительная прочность литого сплава 45X26H33C2B2 при температуре 1150°C. На основании математической обработки экспериментальных данных получено уравнение, позволяющее количественно прогнозировать длительную прочность сплава. Показано, что по уровню жаропрочности сплав 45X26H33C2B2 не уступает таким жаропрочным высоколегированным никелем и вольфрамом сплавам, как X28H48B5, и является

перспективным для изготовления высокотемпературных установок с временным повышением температуры эксплуатации до 1100-1200°C.

8. Определена длительная прочность при температуре 1150°C сплава 45X26H33C2B2 после предварительного термического цикла нагрев-охлаждение по режиму: выдержка при 1150°C длительностью 2-100 ч с последующим охлаждением с печью, что имитировало реальный режим эксплуатации высокотемпературного оборудования, сопровождающийся его технологическими остановами. Установлено отрицательное влияние предварительной выдержки при температуре эксплуатации с последующим медленным охлаждением на длительную прочность сплавов на Fe-Cr-Ni основе. Выявлено, что причиной снижения рабочих характеристик жаропрочных сплавов на основе системы Fe-Cr-Ni в этом случае является протекание в них фазовых превращений как при температуре эксплуатации, так и в процессе медленного охлаждения до комнатной температуры. При этом непрерывное медленное охлаждение оказывает большее отрицательное влияние на длительную прочность сплавов по сравнению с изотермической выдержкой, особенно в начальный период эксплуатации.

9. Установлено, что предварительная кратковременная термическая обработка с ускоренным охлаждением от рабочей температуры до комнатной способствует повышению длительной прочности сплава 45X26H33C2B2 по сравнению с литым состоянием за счет выделения относительно небольшого количества наноразмерных промежуточных фаз, равномерно упрочняющих структуру.

10. Показано, что наличие сложной многофазной структуры определяет избирательный характер окисления сплава 45X26H33C2B2 при высокотемпературной эксплуатации 1100-1200°C. Однако окисление сплава происходит лишь в тонком слое материала 10-15 мкм. При этом образующаяся уже после 2 часов выдержки пленка окислов толщиной 15-25 мкм, состоящей в основном из оксидов хрома, является плотной и обеспечивает защиту поверхности сплава от дальнейшего интенсивного окисления.

11. Методами линейной экстраполяции по модели межзеренного разрушения и параметрическим – по Ларсену-Миллеру-Холломону выполнено прогнозирование длительной прочности сплава 45X26H33C2B2 при 1150°C. Установлено, что по значениям длительной прочности на временной базе 10^5 ч сплав превышает требования, предъявляемые к жаропрочным жаростойким сплавам, предназначенным для изготовления высокотемпературных элементов установок пиролиза нефтехимической промышленности.

12. Получена база экспериментальных данных по результатам длительных испытаний при температуре 1150°C жаропрочного жаростойкого сплава марки 45X26H33C2B2 в различных состояниях.

13. На основании проведенных исследований и выполненных расчетов обоснована возможность применения жаропрочного жаростойкого сплава марки 45X26H33C2B2 при временном повышении температуры до 1100-1200°C в условиях работы высокотемпературных установок нефтехимических и металлургических производств. Предложены практические рекомендации для увеличения ресурса эксплуатации высокотемпературного оборудования, изготовленного из сплава 45X26H33C2B2, регламентирующие режим работы установок и предварительную термическую обработку заготовок деталей оборудования.

Основные положения диссертации отражены в следующих работах:

1. Фукс М.Д., Зеленин Ю.В., Кондратьев С.Ю. Исследование качества металла толстостенных труб из коррозионно-стойких сталей // Заготовительные производства в машиностроении. – 2012. – № 2. – С. 36-38.
2. Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Фукс М.Д., Петров С.Н. Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 45X26N33C2B2 при температурах эксплуатации. Сообщение 1: Литое состояние // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия «Наука и образование». – 2012. – № 1 (142). – С. 155-163.
3. Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Фукс М.Д., Петров С.Н. Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 45X26N33C2B2 при температурах эксплуатации. Сообщение 2: Влияние высокотемпературной выдержки // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия «Наука и образование». – 2012. – № 2-1 (147). – С. 217-228.
4. Рудской А.И., Анастасиади Г.П., Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю., Фукс М.Д. Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 45X26N33C2B2 при температурах эксплуатации. Сообщение 3: Механизм и кинетика фазовых превращений // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия «Наука и образование». – 2012. – № 3-2 (154). – С. 143-150.
5. Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Орыщенко А.С., Фукс М.Д. Структурная нестабильность и работоспособность жаропрочных сплавов на Fe-Cr-Ni-основе // Заготовительные производства в машиностроении. – 2012. – № 10. – С. 31-39.
6. Фукс М.Д., Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П. Длительная прочность литого жаропрочного сплава 45X26N33C2B2 // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия «Наука и образование». – 2012. – № 4 (159). – С. 92-96.
7. Анастасиади Г.П., Кондратьев С.Ю., Орыщенко А.С., Петров С.Н., Фукс М.Д. Влияние циклов «нагрев – охлаждение» на длительную прочность литого жаропрочного сплава 45X26N33C2B2 // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2013. – № 1 (166). – С. 113-120.
8. Рудской А.И., Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Фукс М.Д., Петров С.Н. Особенности структуры и длительная прочность литого жаропрочного сплава 45X26N33C2B2 // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2013. – № 4 (694). – С. 42-47.
9. Анастасиади Г.П., Кондратьев С.Ю., Орыщенко А.С., Фукс М.Д. Влияние скорости охлаждения при технологическом термоциклировании на длительную прочность литого жаропрочного сплава 45X26N33C2B2 // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2013. – № 2 (171). – С. 109-119.
10. Rudskoy A.I., Oryshchenko A.S., Kondrat'ev S.Yu., Anastasiadi G.P., Fuks M.D., Petrov S.N. Special Features of Structure and Long-Term Strength of Cast Refractory Alloy 45Kh26N33S2B2 // Metal Science and Heat Treatment. – July 2013. – V. 55. – № 3-4. – P. 209-215.
11. Рудской А.И., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Орыщенко А.С., Фукс М.Д., Петров С.Н. Трансформация структуры жаропрочного сплава 0,45C-26Cr-33Ni-2Si-2Nb при длительной высокотемпературной

выдержке // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2013. – № 10 (700). – С. 7-14.

12. Орыщенко А.С., Фукс М.Д., Кондратьев С.Ю. Длительная прочность сплавов на основе системы Fe-Cr-Ni, применяемых для изготовления деталей высокотемпературных установок нефтесинтеза // Одиннадцатая Международная конференция «Проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования АЭС: Сб. тезисов. – СПб.: Изд-во ЦНИИ КМ «Прометей», 2010. – С. 56.

13. Орыщенко А.С., Фукс М.Д., Кондратьев С.Ю. Длительная прочность сплавов на основе системы Fe-Cr-Ni, применяемых для изготовления деталей высокотемпературных установок нефтесинтеза // Проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования АЭС: Труды 11-й Международной конференции. – СПб.: Изд-во ЦНИИ КМ «Прометей», 2010. – С. 223-230.

14. Орыщенко А.С., Фукс М.Д. Влияние содержания никеля на структуру и механические свойства жаропрочных сплавов системы Fe-Cr-Ni, применяемых для изготовления центробежнолитых труб в нефтехимической промышленности // IX Конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии»: Сб. тезисов. – СПб.: Изд-во ЦНИИ КМ «Прометей», 2010. – С. 66-67.

15. Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Петров С.Н., Фукс М.Д. Изменение структуры литого жаропрочного сплава на Fe-Cr-Ni-основе в процессе длительных выдержек при температурах эксплуатации установок пиролиза углеводорода // Современные металлические материалы и технологии (СММТ'11): Труды 9-й Международной научно-технической конференции. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2011. – С. 387-388.

16. Орыщенко А.С., Фукс М.Д., Кондратьев С.Ю., Зеленин Ю.В. Оценка качества металла толстостенных коррозионностойких труб российского производства для применения в нефтехимической промышленности // Современные металлические материалы и технологии (СММТ'11): Труды 9-й Международной научно-технической конференции. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2011. – С. 388-389.

17. Орыщенко А.С., Анастасиади Г.П., Кондратьев С.Ю., Фукс М.Д. Трансформация наноразмерной фазовой структуры жаропрочных сплавов при термической обработке и в процессе эксплуатации // Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12): Труды международной научно-технической конференции. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – С. 267-269.

18. Фукс М.Д., Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю. Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 45X26H33C2B2 при температурах эксплуатации // XI Конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии»: Сб. тезисов. – СПб.: Изд-во ЦНИИ КМ «Прометей», 2012. – С. 54-55.

19. Орыщенко А.С., Фукс М.Д., Кондратьев С.Ю. Влияние термомеханического воздействия на структуру литого жаропрочного сплава на Fe-Cr-Ni основе установок пиролиза углеводорода // Двенадцатая международная конференция «Проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования АЭС: Сб. тезисов. – СПб.: Изд-во ЦНИИ КМ «Прометей», 2012. – С. 94-95.

20. Орыщенко А.С., Фукс М.Д., Кондратьев С.Ю. Влияние структурной стабильности на жаропрочность сплавов на Fe-Cr-Ni основе // XII Конференция молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии»: Сб. тезисов. – СПб.: Изд-во ЦНИИ КМ «Прометей», 2013. – С. 13.

21. Орыщенко А.С., Анастасиади Г.П., Кондратьев С.Ю., Фукс М.Д. Предельное структурное состояние жаропрочных сплавов C-25Cr-35Ni-Si-Nb при высокотемпературном старении и эксплуатации // Современные металлические материалы и технологии (СММТ'13): Труды 10-й Международной научно-технической конференции. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – С. 622-624.