



УДК УДК 669.1.017:669.018.44:669:018.28

*Г.П. Анастасиади, А.В. Кокорина, С.Ю. Кондратьев*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЖАРОПРОЧНОГО ЖАРОСТОЙКОГО СПЛАВА Fe-25Cr-35Ni-0,45C-Si-Nb**

*G.P. Anastasiadi, A.V. Kokorina, S.Yu. Kondrat'ev*

### **RESEARCH ON OXIDATION OF HEAT-RESISTANT ALLOY Fe-25CR-35Ni-0,45C-Si-Nb**

Экспериментально исследован процесс окисления сплава системы Fe-25Cr-35Ni-0,45C-Si-Nb при температурах 400–1150 °С на воздухе. Выявлен наноразмерный уровень процесса окисления и определены его характер и кинетика. Установлено, что процесс окисления условно состоит из трех этапов. Показано, что кинетика высокотемпературного окисления сплава определяется процессами образования окалины и деградацией ее структуры. Для достоверной оценки ресурса работы жаростойких жаропрочных сплавов системы Fe-25Cr-35Ni-0,45C-Si-Nb необходимо в каждом конкретном случае проводить предварительные экспериментальные исследования их коррозионной стойкости.

ЛИТЫЕ ЖАРОПРОЧНЫЕ ЖАРОСТОЙКИЕ СПЛАВЫ; ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ; МИКРОСТРУКТУРА; ФАЗОВЫЙ СОСТАВ; ТРУБЧАТЫЕ РЕАКТОРЫ ПИРОЛИЗА.

The paper considers the process of oxidating an alloy of the Fe-25Cr-35Ni-0,45C-Si-Nb system at air temperatures of 400-1150 °C, which has been experimentally studied. The study reveals the nanoscale level of the oxidation process and defines its character and kinetics. It is established that the oxidation process provisionally consists of three stages. It is shown that kinetics of the high-temperature alloy oxidation is determined by processes of scale formation and scale's structure degradation. For a reliable assessment of an operation resource in heat-resistant Fe-25Cr-35Ni-0,45C-Si-Nb alloys, it is necessary to conduct preliminary pilot research on their corrosion resistance in each case.

CAST HEAT-RESISTANT ALLOYS; HIGH-TEMPERATURE OXIDATION; MICROSTRUCTURE; PHASE COMPOSITION; TUBULAR REACTORS OF PYROLYSIS.

Повышение эффективности современного нефтехимического производства требует увеличения допустимой температуры пиролиза углеводородного сырья, который сопровождается возможными местными перегревами рабочих зон высокопроизводительных установок [1, 2]. В связи с этим актуально изучение процессов окисления в интервале температур 1100–1200 °С жаропрочных сплавов на Fe-Cr-Ni-основе, используемых для изготовления высокотемпературного оборудования нефтехимических установок.

Исходное положение теории окисления — «оксидный слой является плотной, идеально прилегающей к сплаву окалиной». Оно справедливо при окислении некоторых особо чистых

металлов (никель, медь, алюминий и др.), но в случае окисления сплавов, содержащих несколько химических элементов и неизбежные сопутствующие примеси, практически не выполняется. Причины этого: образование на поверхности таких сплавов оксидов с большим количеством дефектов различной природы; присутствие в структуре сплавов фаз с различной склонностью к окислению и их трансформация при эксплуатационных температурах; наличие при эксплуатации рабочих напряжений и термических циклов и др. [3–10]. Эти факторы неизбежно приводят к разрушению структуры оксидных пленок на поверхности сплавов и снижению их защитных функций в процессе эксплуатации [11–13].

В то же время основное требование к жаростойким сплавам — это обеспечение работоспособности изготовленных из них деталей в условиях интенсивного взаимодействия с окружающей и рабочей средой различного состава и химической активности. Для этого жаростойкие сплавы при разработке и освоении производства подвергают коррозионным испытаниям при высокой температуре, причем в наиболее распространенном случае — на воздухе. Полученные результаты приводятся в нормативно-технических документах. При изменении условий эксплуатации необходимо проводить оценку их влияния на работоспособность применительно к изменившимся условиям. В связи с этим анализ процесса окисления жаропрочных жаростойких многокомпонентных сплавов на основе системы Fe–Cr–Ni при длительной высокотемпературной эксплуатации необходимо проводить для конкретных условий работы и при определенных составе сплава, технологии производства деталей и рабочей среде.

Целью нашей работы было исследование процесса окисления сплавов системы Fe–25Cr–35Ni–0,45C–Si–Nb при температурах 400–1150 °С и оценка его жаростойкости в условиях, соответствующих эксплуатационным для высокотемпературных установок пиролиза в нефтехимической промышленности.

#### Материал и методика эксперимента

Материал исследования — жаропрочный сплав системы Fe–25Cr–35Ni–0,45C–Si–Nb марки 45X26H33C2B2, используемый для изготовления радиантных змеевиков высокотемпературных установок пиролиза [3–5, 14, 15]. Сплав выплавляли в индукционной печи вместимостью 500 кг на чистых шихтовых материалах и разливали в песчаные формы — стандарт-

ные клиновые литейные пробы (ГОСТ 977–88). Фактический химический состав исследованного сплава следующий, % (масс.): 0,46 C; 25,5 Cr; 35,6 Ni; 1,73 Si; 1,60 Nb; 1,31 Mn; 0,59 W; 0,31 Mo; 0,21 Ti; 0,05 N; ост. — Fe.

Анализ кинетики окисления сплава проводили на приборе совмещенного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC 1/1600 HF («Mettler-Toledo AG», Швейцария). Для исследования температурной зависимости скорости окисления сплава использовали образцы в виде стружки толщиной 0,2–0,4 мм, исходная масса образца составляла 73,014 мг, скорость нагрева на воздухе в интервале температур 400–1200 °С — 1 °С/мин. Исследование кинетики окисления при постоянной температуре 900 °С проводили на плоских шлифованных образцах размером 48,0×8,0×4,5 мм с исходной массой 14,0777 г. Точность измерения массы составляла 0,0001 г. Контроль температуры осуществляли термопарой типа ВР (W-Re). Точность измерения температуры образца составляла ± 2 °С.

#### Результаты экспериментальных исследований

В таблице сопоставлены экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, и литературные данные скорости окисления на воздухе нескольких сплавов на Fe–Cr–Ni-основе. Видно, что скорость окисления существенно зависит от содержания углерода. Так, сплав 10X16H45Ю3 стоек к окислению до 1300 °С. Скорость окисления сплавов со средним содержанием углерода (0,4–0,5 %, масс.) существенно выше — примерно в 10 раз, однако влияние карбюризации (насыщения сплава углеродом) под действием продуктов пиролиза на их механические свойства и длительную работоспособность значительно меньше, чем для сплавов с низким содержанием углерода (< 0,10 %, масс.).

Скорость окисления на воздухе сплавов на основе системы Fe–Cr–Ni

Марка сплава	Скорость окисления, г/м <sup>2</sup> ч, при разных температурах (°С):									
	800	900	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350
45X26H33C2B2	—	0,153	0,191	0,286	0,555	1,148	2,008	—	—	—
36X18H25C2 [16]	0,14	0,25	0,42	—	0,77	—	—	—	—	—
10X16H45Ю3 [16]	—	—	—	—	—	—	0,25	0,28	0,33	0,45

Количественная оценка скорости коррозии сплава 45X26H33C2B2 при температуре 1200 °С показала, что ее величина составляет  $v = 2,0 \text{ г/м}^2\text{ч}$  (рис. 1). Полученное значение примерно на два порядка больше, чем для стандартных условий роста оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на поверхности чистого металла [17]. Это свидетельствует о необходимости предварительной оценки коррозионного воздействия на работоспособность оборудования, изготовленного из сплавов системы Fe–25Cr–35Ni–0,45C–Si–Nb, для конкретных условий эксплуатации.

Высокая скорость коррозии сплава 45X26H33C2B2, вероятно, объясняется повышенной дефектностью образующейся на поверхности сплава окалины и ускоренным транспортом через нее кислорода. Если по техническим требованиям допускается скорость коррозии сплава  $v = 3,0 \text{ г/м}^2\text{ч}$ , то он может выдерживать кратковременные нагрузки при 1250 °С. Повышенная скорость высокотемпературного окисления сплавов при пониженной температуре (см. рис. 1) связана с дефектностью поверхности образцов сплавов, образующейся в процессе их изготовления (включая полировку), и термодинамическими особенностями образования оксида на основе хрома, который находится в матричном твердом растворе ( $\gamma$ -фаза). При повышенной температуре процесс окисления выходит на режим, определяемый диффузией атомов кислорода через окалину, который характеризуется линейной зависимостью  $\lg v$ . При дальнейшем повышении температуры и степени дефектности структуры окалины возникает избыток кислорода и в окалине происходит повышение степени окисления оксида с образованием летучих оксидов по реакции



Следствием этого является разрушение окалины и переход к катастрофическому режиму окисления с потерей (уносом) массы образцов [18–20].

Для более детального анализа характера высокотемпературного окисления сплава 45X26H33C2B2 исследовали его окисление в процессе изотермической выдержки при температуре 900 °С на воздухе. Окисление образца проводили в три технологических этапа: продолжительность первого составляла 40 мин., второго — 110 мин., третьего — 200 мин. После

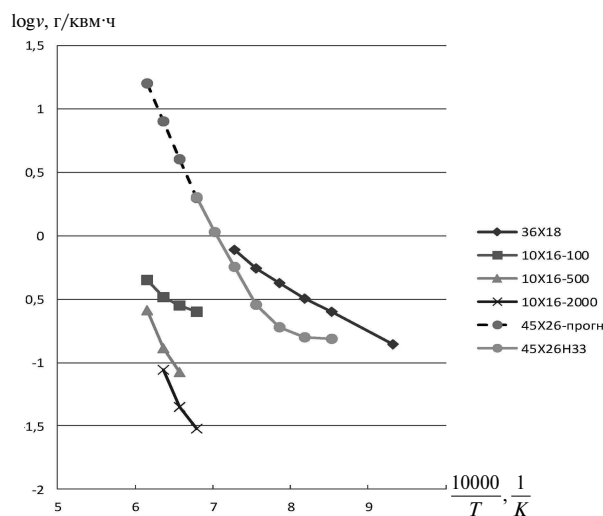


Рис. 1. Зависимость логарифма скорости окисления от величины обратной температуры жаростойких сплавов: 36X18H25C2 и 10X16H45Ю3 [16], 45X26H33C2B2 (настоящая работа)

каждого этапа образец охлаждали с печью до комнатной температуры. Такой режим окисления имитирует эксплуатационные режимы, включающие запуск и остановку работы оборудования, при которых термоциклирование существенно влияет на формирование структуры окалины и дефектов в ней. Поддержание температурного режима проводилось автоматически, взвешивание образца в процессе изотермической выдержки выполняли с интервалом 30–60 с. По экспериментальным данным привес массы образца пересчитывали в условную толщину окалины в соответствии с соотношением  $\delta \approx \Delta m / (\gamma S_0)$ , где  $\Delta m$  — привес массы, г;  $\gamma = 8,15 \text{ г/см}^3$  — плотность сплава;  $S_0 = 12,72 \text{ см}^2$  — площадь поверхности образца. Результаты исследования приведены на рис. 2.

Полученные экспериментальные результаты позволяют условно разделить процесс окисления сплава 45X26H33C2B2 при 900 °С на несколько этапов, различающихся по характеру. Первый этап (время окисления 40 мин.) соответствует наиболее интенсивному начальному окислению сплава, после которого суммарная толщина окалины составляет  $\delta \approx 1,72 \text{ мкм}$ . На втором этапе (при накопленном времени окисления ~ 150 мин.) процесс окисления соответствует параболическому режиму, из чего следует, что пленка оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  имеет достаточно плотную структуру. Процесс окисления

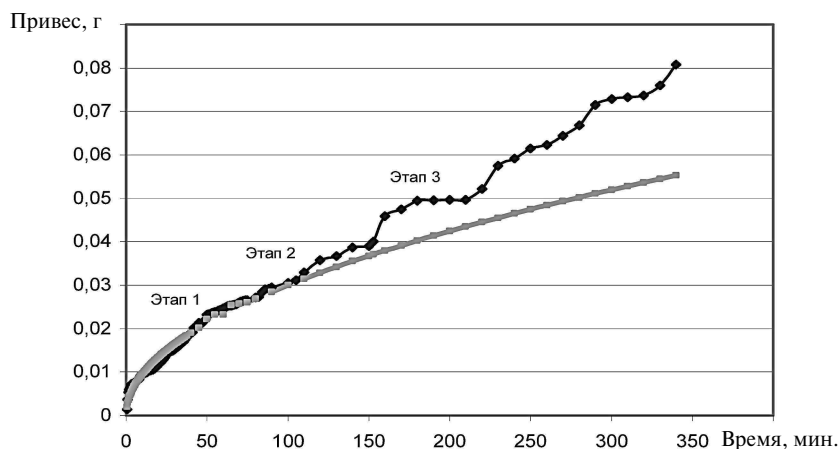


Рис. 2. Экспериментальная (—■—) и расчетная (—) зависимости величины привеса массы образца литого сплава 45X26H33C2B2 от времени окисления при 900 °С

в этом случае определяется диффузией кислорода к поверхности сплава; поток кислорода уменьшается с увеличением толщины окалины, которая после второго этапа окисления достигает величины  $\delta \approx 3,83$  мкм. На третьем этапе привес массы образца несколько выше, чем должно быть в соответствии с параболическим режимом. Скорость окисления сплава на этом этапе характеризуется колебаниями с увеличением и уменьшением ее значений, что, вероятно, связано с изменениями в структуре окалины при увеличении ее толщины, которая достигает после третьего этапа окисления  $\delta \approx 6,71$  мкм. Известно [21], что образующаяся на поверхности сплавов пленка оксида хрома толщиной более 3 мкм имеет пористую структуру. Такая оксидная

пленка не обеспечивает снижения потока кислорода через нее к поверхности сплава и замедления роста окалины.

Характерно, что этап 1 начального окисления (см. рис. 2) также условно можно разделить на три разных периода: первый — ускоренное окисление в интервале времени 0–2 мин. (толщина пленки достигает  $\delta \approx 0,63$  мкм), второй — замедление процесса с выходом на режим параболического окисления ( $\Delta m = 0,0030 \cdot \tau^{0,5}$ ) в интервале 2–8 мин ( $\delta \approx 0,72$  мкм), третий — параболическое окисление в интервале 8–40 мин. (рис. 3).

Ускоренное начальное окисление (0–2 мин) шлифованной поверхности с показателем чистоты по 5–7 качеству (класс шероховатости 11–12, средняя высота неровностей профиля

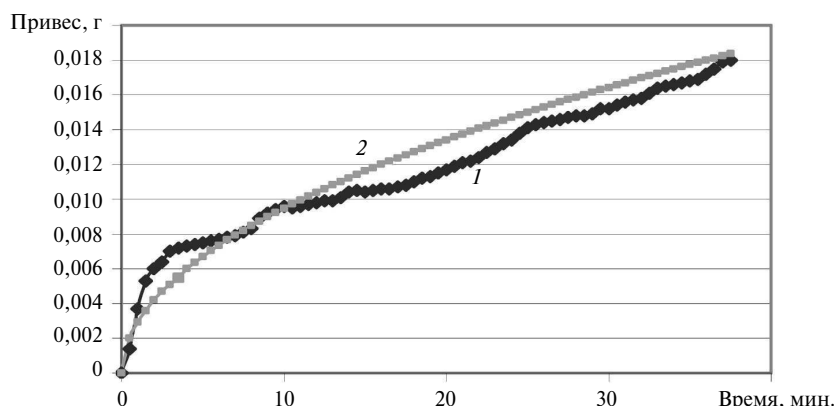


Рис. 3. Экспериментальная (1) и расчетная — по параболическому режиму  $\Delta m = 0,0030 \cdot \tau^{0,5}$  (2) зависимости привеса массы образца литого сплава 45X26H33C2B2 от времени окисления на 1 этапе

$R_z \approx 100$  нм) определяется значительным увеличением площади профиля образца по отношению к плоскости потока кислорода при окислении (рис. 4). Кроме того, окисление на разрушенной механической обработкой поверхности с наноразмерными вершинами, склонами и впадинами профиля должно происходить более интенсивно из-за значительной пластической деформации приповерхностных объемов. Во втором периоде окисления (2–8 мин) по мере заполнения впадин профиля образующимся оксидом хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (рис. 4) скорость роста оксида резко падает из-за снижения потока кислорода через окалину до тех пор, пока режим окисления в интервале 8–40 мин не выходит на параболический  $\Delta m = 0,0030 \cdot \tau^{0,5}$  (рис. 3).

Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с данными McIntyre N., Chan N., Chen C. [20], которые, по-видимому, были первыми исследователями, изучившими ранние стадии окисления при относительно низких температурах (500–600 °С) и кратковременной (10 минут) выдержке в контролируемой среде кислорода  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  Па ( $10^{-9}$ – $10^{-7}$  атм.) на примере сплава Ni–18Cr. Авторы [20] показали, что на ранних стадиях окисления на поверхности образца сплава образуются сферические включения оксида («nodules») на основе никеля, в которых позднее никель замещается хромом; диаметр частиц составляет  $\sim 300$  нм. Повторное окисление вызывает образование частиц «второго поколения», практически без увеличения размера первичных оксидов. Одновременно вблизи частиц оксидов наблюдали образование структур подобных микропорам (the “holes”) также размером около 300 нм, в зоне границ которых с твердым раствором (50 нм) наблюдали существенное изменение состава по содержанию основных химических элементов сплава — никеля и хрома, а также кислорода.

Оценка подвижности атомов в исследуемом сплаве по глубине пробега  $\delta$  при 600 °С ( $D \approx 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с,  $\tau = 1$  час) дает величину

$$\delta = \sqrt{D\tau} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ см} = 20 \text{ нм},$$

где  $D$  — усредненное значение коэффициента диффузии атомов в сплаве,  $\tau$  — время окисления. Это означает, что на начальном этапе окисления подвижность атомов не влияет на процесс образования оксидов, происходящий, по-видимому, в тонком слое поверхности, которая состоит из рельефа вершин и впадин, обра-

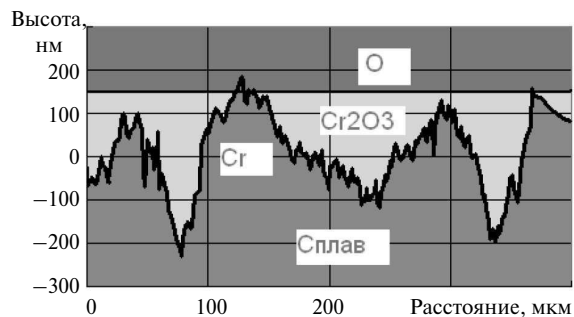


Рис. 4. Профиль шлифованной поверхности образца сплава и механизм заполнения впадин оксидом хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (схема)

зовавшихся на этапе механической обработки образцов (в том числе при полировке образцов), с перепадом уровней  $R_z \approx 0,1$  мкм = 100 нм. Кинетика перераспределения элементов состава сплава определяется сегрегацией элементов к центру новой фазы, возникающему в области дефектов структуры и способному к росту в данных термодинамических условиях. При повторном нагреве на свободной поверхности детали происходит последовательное «заселение» поверхности сплава разными «поколениями (generations)» оксидных частиц, экспериментально обнаруженное авторами [20] на начальном периоде окисления при низких температурах (500–600 °С) и малых периодах времени (10 мин). Этот процесс всегда происходит в жаростойких сплавах при первичном нагреве, а его результатом является образование тонкого слоя окалины, которая (при обеспечении ее стабильности) защищает металл от ускоренного окисления и переводит процесс в режим окисления, лимитированный транспортом, т. е. диффузией кислорода (через окалину) и металла к месту образования оксида. Структура окалины состоит из многочисленных случайным образом ориентированных зерен, образовавшихся из отдельных центров, причем диффузионная проницаемость оксида по границам зерен значительно (на порядки) выше, чем по объему. Регулярная малодефектная кристаллическая структура оксидов образуется только при непосредственном управлении процессами их образования и роста.

Полученные нами экспериментальные результаты и сопоставление их с данными работы [20] позволяют описать высокотемпературного окисления сплавов системы Fe–25Cr–35Ni–0,45C–Si–Nb следующим образом.

**Первый (начальный) этап окисления** сплава характеризуется неустойчивым процессом, т. е. по [20] — «заселением» в первые 10 мин поверхности сплава частицами оксидов размером ~ 300 нм. На поверхности нескольких вершин и впадин образуются изолированные оксиды, кинетика роста которых не связана с транспортом кислорода к оксидообразующему элементу — хрому. Скорость увеличения массы в период до 2 мин очень высокая (рис. 2, 3) и составляет  $\Delta m / (m \Delta t) = 0,08 / (14,118 \cdot 2) \approx 0,003$  1/мин. По мере покрытия поверхности сплава окисной пленкой, до ~ 8 мин, изменение массы образца является незначительным. После 8 мин выдержки сплава при 900 °С процесс окисления переходит в автоколебательный режим, связанный с действием различных механизмов:

с увеличением толщины окалины (в основном  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) диффузионный поток кислорода через нее к поверхности сплава уменьшается, а скорость увеличения массы снижается;

накапливающийся в поверхностных слоях окалины кислород взаимодействует с оксидом хрома по реакциям  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2\text{CrO}_2 \uparrow$  или  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O} \rightarrow 2\text{CrO}_3 \uparrow$  с образованием летучих оксидов, выделяющихся из окалины в окружающую среду, за счет чего в оксидном слое образуется пористость, которая повышает его проницаемость кислородом. Это ускоряет образование в окалине оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (у поверхности сплава и в объеме окалины);

заполнение пористости оксидом  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  вновь снижает поток кислорода к поверхности сплава и, соответственно, привес образца. Этот процесс отчетливо наблюдается на рис. 3 по отношению к расчетной кривой параболического окисления  $\Delta m = k \cdot \tau^{0,5} = 0,0030 \cdot \tau^{0,5}$  г/мин. Кривая привеса в основном находится ниже теоретической кривой окисления, а период ее колебаний составляет около двух минут.

На **втором этапе окисления** образца — при повторном нагреве (см. рис. 2) кривая привеса расположена выше теоретической, а период ее колебаний (увеличение и уменьшение веса) возрастает примерно с 2 до 20 мин.

В начальном периоде **третьего этапа окисления** (после ~ 150 мин суммарной выдержки при 900 °С) наблюдается (см. рис. 2) значительная потеря массы образца (~ 0,100 г), обусловленная, по-видимому, дефектностью структуры окалины, достигшей толщины ~ 4 мкм, и адсорбцией

веществ (поверхностное насыщение образца), содержащихся в окружающей среде (в воздухе и в нагревательной печи), которые на начальном периоде нагрева испаряются в окружающую среду. Период колебаний привеса образца составляет на третьем этапе окисления 20–50 мин. Привес на третьем этапе значительно превышает теоретическое значение параболического окисления ( $\Delta m = 0,0030 \cdot \tau^{0,5}$ ). Для интервала времени окисления на третьем этапе  $\tau_1 - \tau_2 = 153 - 340$  мин расчетный привес составляет 0,018 г, а экспериментальное его значение — 0,041 г. Это косвенно свидетельствует о существенной дефектности структуры окалины, образующейся на более поздних стадиях окисления сплавов системы Fe–25Cr–35Ni–0,45C–Si–Nb и значительно увеличивающей его скорость.

Результаты исследования высокотемпературного окисления жаростойкого сплава системы Fe–25Cr–35Ni–0,45C–Si–Nb показывают, что процесс происходит на наноразмерном уровне (до 300 нм). Кинетика высокотемпературного окисления сплава определяется процессами образования окалины, состоящей из стабильных ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) и летучих ( $\text{CrO}_2$ ) оксидов, и деградацией ее структуры, сопровождающейся колебательными процессами привеса массы образцов, которые наблюдаемы при исследованиях методами термogravиметрии. Процесс окисления условно можно разделить на три этапа: первый — неустойчивый этап наиболее интенсивного начального окисления; второй — соответствующий параболическому закону окисления ( $\Delta m = 0,0030 \cdot \tau^{0,5}$ ); третий — основной этап окисления. Характерно, что привес на третьем этапе значительно превышает теоретическое значение параболического окисления; это связано с пористостью образующейся на поверхности сплава оксидной пленки. Такая пленка не обеспечивает снижение потока кислорода через нее к поверхности сплава и замедление роста окалины.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о сложности достоверного прогнозирования работоспособности в конкретных условиях эксплуатации высокотемпературного оборудования, изготовленного из сплавов на Fe–Cr–Ni-основе, и подтверждает необходимость проведения в каждом случае предварительных экспериментальных исследований их коррозионной стойкости для оценки ресурса работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Oscar A. Quintana Ponce.** Structural and Magnetic Studies of an Ex-service Cast Austenitic Steel Tube Used in Hydrogen Reformers: Thesis ... for the degree of Doctor of Philosophy in Materials Engineering in the Graduate College of the University of Illinois at Chicago. Chicago, Illinois, 2012. 176 p.
2. **Tillack D.J., Guthrie J.E.** Wrought and Cast Heat-Resistant Stainless Steels and Nickel Alloys for the Refining and Petrochemical Industries // Nickel Development Institute, Toronto, Technical Series. 1998. № 10. P. 71–85.
3. **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 45X26H33C2B2 // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2013. № 4 (694). С. 42–47.
4. **Рудской А.И., Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Фукс М.Д.** Механизм и кинетика фазовых превращений в жаропрочном сплаве 45X26H33C2B2 при длительных высокотемпературных выдержках. Часть 1 // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2014. № 1 (703). С. 3–8.
5. **Рудской А.И., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Орыщенко А.С., Фукс М.Д.** Механизм и кинетика фазовых превращений в жаропрочном сплаве 45X26H33C2B2 при длительных высокотемпературных выдержках. Часть 2 // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2014. № 3 (705). С. 12–19.
6. **Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Фукс М.Д., Петров С.Н.** Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 45X26H33C2B2 при температурах эксплуатации. Сообщение 1: Литое состояние // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия: Наука и образование*. 2012. № 1 (142). С. 155–163.
7. **Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Фукс М.Д., Петров С.Н.** Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 45X26H33C2B2 при температурах эксплуатации. Сообщение 2: Влияние высокотемпературной выдержки // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия: Наука и образование*. 2012. № 2(147). Т. 1. С. 217–228.
8. **Рудской А.И., Анастасиади Г.П., Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю., Фукс М.Д.** Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 45X26H33C2B2 при температурах эксплуатации. Сообщение 3: Механизм и кинетика фазовых превращений // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия: Наука и образование*. 2012. № 3 (154). Т. 2. С. 143–150.
9. **Рудской А.И., Анастасиади Г.П., Кондратьев С.Ю., Орыщенко А.С., Фукс М.Д.** Влияние фактора числа электронных вакансий на кинетику образования, роста и растворения фаз при длительных высокотемпературных выдержках жаропрочного сплава 0.45C–26Cr–33Ni–2Si–2Nb // *Физика металлов и металлосодержащие материалы*. 2014. Т. 115, № 1. С. 3–13.
10. **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.
11. **Asteman H., Svensson J., Johansson L.** Oxidation of 310 (25/20) steel in H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> mixture at 600 °C. Effect of water-vapor-enhanced chromium evaporation // *Corrosion Science*. 2002. №. 44. P. 2635–2649.
12. **Ostwald C., Grabke H.** Initial oxidation and chromium diffusion. Effects of surface working on 9–20 % Cr steels // *Corrosion Science*. 2004. №. 46. P. 1113–1127.
13. **Angerman C.L.** Long-Term Oxidation of Superalloys / *Oxidation of Metals*. 1972. Vol. 5, № 2. P. 149–167.
14. **Garbiak M., Jasiński W., Piekarski B.** Materials for Reformer Furnace Tubes. History of evolution // *Archives of Foundry Engineering*. 2011. Vol. 11, № 2. Special Issue. P. 47–52.
15. **Piekarski B., Kubicki J.** Creep-resistant austenitic cast steel // *Archives of Foundry Engineering*. 2008. Vol. 8, № 2. P. 115–120.
16. **Масленков С.Б., Масленкова Е.А.** Стали и сплавы для высоких температур. Справочник в двух книгах. Книга 1. М.: *Металлургия*, 1991. 384 с.
17. **Lide D.R.** Handbook of Chemistry, 84 Edition, Florida, 2003, section 4. Properties of the Elements and Inorganic Compounds: Vapor Pressure of the Metallic Elements.
18. **Биркс Н., Майер Д.** Введение в высокотемпературное окисление металлов / Пер. с англ. под ред. Е.А. Ульянина. М.: *Металлургия*, 1987. 184 с.
19. **Войтович Р.Ф.** Окисление карбидов и нитридов. Киев: *Наукова думка*, 1981. 192 с.
20. **McIntyre N., Chan N., Chen C.** Characterization of Oxide Structures Formed on Nickel–Chromium Alloy During Low Pressure Oxidation at 500–600 °C // *Oxidation of Metals*. 1990. Vol. 33, № 5–6. P. 458–479.
21. **Kaya A.A., Krauklis P., Young D.J.** Microstructure of HK40 alloy after high-temperature service in oxidizing/carburizing environment: I. Oxidation phenomena and propagation of a crack // *Materials Characterization*. 2002. Vol. 49, № 1. P. 11–21.

## REFERENCES

1. **Oscar A. Quintana Ponce.** Structural and Magnetic Studies of an Ex-service Cast Austenitic Steel Tube Used in Hydrogen Reformers: Thesis ... for the degree of Doctor of Philosophy in Materials Engineering in the Graduate College of the University of Illinois at Chicago. Chicago, Illinois, 2012. 176 p.
2. **Tillack D.J., Guthrie J.E.** Wrought and Cast Heat-Resistant Stainless Steels and Nickel Alloys for the Refining and Petrochemical Industries. *Nickel Development Institute, Toronto, Technical Series.* 1998. N. 10. P. 71–85.
3. **Rudskoy A.I., Oryshchenko A.S., Kondratyev S.Iu., Anastasiadi G.P., Fuks M.D., Petrov S.N.** Osobennosti struktury i dlitel'naya prochnost litogo zharoprochnogo splava 45Kh26N33S2B2. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov.* 2013. № 4 (694). S. 42–47. (rus.)
4. **Rudskoy A.I., Oryshchenko A.S., Kondratyev S.Iu., Anastasiadi G.P., Fuks M.D.** Mekhanizm i kinetika fazovykh prevrashcheniy v zharoprochnom splave 45Kh26N33S2B2 pri dlitelnykh vysokotemperaturnykh vyderzhkakh. Chast 1. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov.* 2014. № 1 (703). S. 3–8. (rus.)
5. **Rudskoy A.I., Kondratyev S.Iu., Anastasiadi G.P., Oryshchenko A.S., Fuks M.D.** Mekhanizm i kinetika fazovykh prevrashcheniy v zharoprochnom splave 45Kh26N33S2B2 pri dlitelnykh vysokotemperaturnykh vyderzhkakh. Chast 2. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov.* 2014. № 3 (705). S. 12–19. (rus.)
6. **Oryshchenko A.S., Kondratyev S.Iu., Anastasiadi G.P., Fuks M.D., Petrov S.N.** Osobennosti strukturnykh izmeneniy v zharoprochnom splave 45Kh26N33S2B2 pri temperaturakh ekspluatatsii. Soobshcheniye 1: Litoye sostoyaniye. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbGPU. Seriya: Nauka i obrazovaniye.* 2012. № 1 (142). S. 155–163. (rus.)
7. **Oryshchenko A.S., Kondratyev S.Iu., Anastasiadi G.P., Fuks M.D., Petrov S.N.** Osobennosti strukturnykh izmeneniy v zharoprochnom splave 45Kh26N33S2B2 pri temperaturakh ekspluatatsii. Soobshcheniye 2: Vliyaniye vysokotemperaturnoy vyderzhki. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbGPU. Seriya: Nauka i obrazovaniye.* 2012. № 2 (147). T. 2. S. 217–228. (rus.)
8. **Rudskoy A.I., Anastasiadi G.P., Oryshchenko A.S., Kondratyev S.Iu., Fuks M.D.** Osobennosti strukturnykh izmeneniy v zharoprochnom splave 45Kh26N33S2B2 pri temperaturakh ekspluatatsii. Soobshcheniye 3: Mekhanizm i kinetika fazovykh prevrashcheniy. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbGPU. Seriya: Nauka i obrazovaniye.* 2012. № 3 (154). T. 2. S. 143–150. (rus.)
9. **Rudskoy A.I., Anastasiadi G.P., Kondratyev S.Iu., Oryshchenko A.S., Fuks M.D.** Vliyaniye faktora chisla elektronnykh vakansiy na kinetiku obrazovaniya, rosta i rastvoreniya faz pri dlitelnykh vysokotemperaturnykh vyderzhkakh zharoprochnogo splava 0.45C–26Cr–33Ni–2Si–2Nb. *Fizika metallov i metallovedeniye.* 2014. T. 115. № 1. S. 3–13. (rus.)
10. **Rudskoy A.I., Kondratyev S.Iu., Anastasiadi G.P., Oryshchenko A.S., Fuks M.D., Petrov S.N.** Transformatsiya struktury zharoprochnogo splava 0,45C 26Cr 33Ni 2Si 2Nb pri dlitelnoy vysokotemperaturnoy vyderzhke. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov.* 2013. № 10 (700). S. 7–14. (rus.)
11. **Asteman H., Svensson J., Johansson L.** Oxidation of 310 (25/20) steel in H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> mixture at 600 °C. Effect of water-vapor-enhanced chromium evaporation. *Corrosion Science.* 2002. N. 44. P. 2635–2649.
12. **Ostwald C., Grabke H.** Initial oxidation and chromium diffusion. Effects of surface working on 9–20 % Cr steels. *Corrosion Science.* 2004. N. 46. P. 1113–1127.
13. **Angerman C.L.** Long-Term Oxidation of Superalloys. *Oxidation of Metals.* 1972. Vol. 5, N. 2. P. 149–167.
14. **Garbiak M., Jasiński W., Piekarski B.** Materials for Reformer Furnace Tubes. History of evolution. *Archives of Foundry Engineering.* 2011. Vol. 11, № 2. Special Issue. P. 47–52.
15. **Piekarski B., Kubicki J.** Creep-resistsnt austenitic cast steel. *Archives of Foundry Engineering.* 2008. Vol. 8, № 2. P. 115–120.
16. **Maslenkov S.B., Maslenkova Ye.A.** Stali i splavy dlya vysokikh temperatur. Spravochnik v dvukh knigakh. Kniga 1. M.: Metallurgiya, 1991, 384 s. (rus.)
17. **Lide D.R.** Handbook of Chemistry, 84 Edition, Florida, 2003, section 4. Properties of the Elements and Inorganic Compounds: Vapor Pressure of the Metallic Elements.
18. **Birks N., Mayer D.** Vvedeniye v vysokotemperaturnoye okisleniye metallov / per. s angl. pod red. Ye.A. Ulyanina. M.: Metallurgiya, 1987. 184 s. (rus.)
19. **Voytovich R.F.** Okisleniye karbidov i nitridov. Kiev: Naukova dumka, 1981. 192 s. (rus.)
20. **McIntyre N., Chan N., Chen C.** Characterization of Oxide Structures Formed on Nickel-Chromium Alloy During Low Pressure Oxidation at 500–600 C. *Oxidation of Metals.* 1990. Vol. 33. N. 5–6. P. 458–479.
21. **Kaya A.A., Krauklis P., Young D.J.** Microstructure of HK40 alloy after high-temperature service in oxidizing/carburizing environment. I. Oxidation phenomena and propagation of a crack. *Materials Characterization.* 2002. Vol. 49, № 1. P. 11–21.



**СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ**

**АНАСТАСИАДИ Григорий Панеодович** — доктор технических наук профессор кафедры технологии и исследований материалов Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия

**КОКОРИНА Алина Витальевна** — студентка кафедры технологии и исследований материалов Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия

**КОНДРАТЪЕВ Сергей Юрьевич** — доктор технических наук профессор кафедры технологии и исследований материалов Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия

**AUTHORS**

**ANASTASIADI Grigoriy P.** — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnicheskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; e-mail: anastas45@yandex.ru

**KOKORINA Alina V.** — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnicheskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; e-mail: alvikokorina@mail.ru

**KONDRAT'EV Sergei Yu.** — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnicheskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; e-mail: petroprom2013@yandex.ru