



**ПОЛИТЕХ**  
Санкт-Петербургский  
политехнический университет  
Петра Великого

*На правах рукописи*

**ЦЕМЕНКО Алина Вадимовна**

**СТРУКТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И МЕХАНИЗМ ЖАРОСТОЙКОСТИ  
СПЛАВОВ Fe-25Cr-35Ni-0,4C (HP40NbTi)  
ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

Специальность 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка  
металлов и сплавов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2021

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор **Кондратьев Сергей Юрьевич**,  
профессор Высшей школы физики и технологий материалов ФГАОУ ВО «СПбПУ»

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, профессор **Крапошин Валентин Сидорович**,  
профессор кафедры «Материаловедение» ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (г. Москва)

кандидат технических наук **Тихомирова Елена Александровна**,  
начальник испытательной лаборатории по исследованию деталей и узлов ИЦЗЛ  
службы главного металлурга АО «ОДК-Климов» (г. Санкт-Петербург)

**Ведущая организация:**

**ОАО «Научно-производственное объединение по исследованию и проектированию энергетического оборудования им. И.И. Ползунова»**  
(г. Санкт-Петербург)

Защита состоится « 27 » мая 2021г. в 16<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета УР.05.16.01.1 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, главный корпус, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «СПбПУ» и на сайте [www.spbstu.ru](http://www.spbstu.ru).

Автореферат разослан " " апреля 2021г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета УР.05.16.01.1  
кандидат технических наук



Швецов О.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Для изготовления установок пиролиза в нефтехимической промышленности широко используются жаропрочные жаростойкие сплавы на основе системы Fe-25Cr-35Ni (HP40NbTi). Сплавы эксплуатируются в предельно жестких условиях одновременного воздействия высоких температур (800-1200 °С), агрессивной среды (окисление и науглероживание) и внешней нагрузки (5-10 МПа), а общее требуемое время эксплуатации  $\geq 100\ 000$  часов. Долговечность и надежность конструкций из этих материалов определяются не только высоким комплексом их эксплуатационных свойств, но и структурной стабильностью в течение длительного времени.

Одной из основных причин потери работоспособности и разрушения деталей установок пиролиза является высокотемпературное окисление литых сплавов HP40NbTi. Сложность кинетики их высокотемпературного окисления определяется многофазной структурой, а также неустойчивостью состояния исходных фаз и продуктов окисления, склонных к кардинальному изменению локального химического состава при повышенных температурах и значительно различающихся по способности к окислению.

Опубликованные экспериментальные результаты разных авторов выявили сложный характер высокотемпературного окисления сплавов HP40NbTi, однако не позволяют создать целостного представления о закономерностях процесса и роли каждого элемента состава сплава и, как следствие, прогнозировать их работоспособность. Для прогнозирования и обеспечения работоспособности многокомпонентных многофазных сплавов необходима количественная оценка структурных изменений, протекающих в них при длительной высокотемпературной эксплуатации. Решение этой задачи возможно с использованием достоверных количественных методик определения объёмной доли, формы, характера распределения, количественного соотношения и элементного состава дисперсных фаз в структуре сплавов.

Таким образом, экспериментальное изучение трансформации литой структуры и кинетики процесса высокотемпературного окисления жаростойких жаропрочных сплавов HP40NbTi на основе подробного анализа процесса на макро- и микроуровне методами количественной электронной микроскопии является важной и актуальной задачей современного металловедения. Решение этой задачи составило предмет исследований диссертационной работы.

**Целью работы** является обоснование работоспособности жаропрочных жаростойких сплавов системы Fe-25Cr-35Ni (HP40NbTi) в условиях эксплуатации при сверхвысоких температурах до  $0,85 T_{sol}$  на основе разработки методики анализа структуры с использованием электронной микроскопии и экспериментального анализа их структурной стабильности.

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

1. Разработка методики количественного анализа структуры и фазового состава дисперсно-упрочненных сплавов с использованием электронной микроскопии.
2. Исследование структурных и фазовых превращений в литых сплавах HP40NbTi при длительной (до 500 ч) высокотемпературной (до 1150 °С) выдержке.
3. Выявление механизмов и кинетики высокотемпературного окисления фаз различного состава в сплавах HP40NbTi: матричная  $\gamma$ -фаза, карбиды на основе хрома, карбиды на основе ниобия, интерметаллиды.

4. Определение роли химических элементов состава сплава при их взаимодействии с элементами атмосферы в поверхностной диффузионной зоне в обеспечении жаростойкости сплавов HP40NbTi при высокотемпературной длительной эксплуатации.
5. Исследование влияния технологии изготовления литых заготовок на характер и кинетику окисления фаз в сплавах HP40NbTi при длительной высокотемпературной выдержке.

**Научная новизна** диссертационной работы:

– выявлены характер и последовательность трансформации структуры литых жаростойких жаропрочных сплавов HP40NbTi при сверхвысоких температурах (до  $0,85 T_{sol}$ ) и длительной выдержке (до 500 ч) в окислительной среде (воздух), соответствующих условиям эксплуатации оборудования нефтехимических производств. Установлено, что при высокотемпературной выдержке структура и фазовый состав сплава претерпевают непрерывную трансформацию: растворяются первичные и образуются вторичные сложнолегированные карбиды, карбонитриды и промежуточные интерметаллиды. При этом в сплаве формируется устойчивая упорядоченная термодинамически неравновесная структура, обеспечивающая его высокое сопротивление внешнему воздействию в экстремальных условиях эксплуатации;

– выявлены механизм и кинетика процесса длительного высокотемпературного окисления сплава HP40NbTi на воздухе и установлена роль основных химических элементов состава (Cr, Si, Ni, Fe) в обеспечении его жаростойкости. Высокотемпературное окисление HP сплавов является многостадийным процессом с участием всех основных элементов химического состава, определяющимся его многокомпонентным составом и многофазной структурой и зависящим от условий кристаллизации и эксплуатации;

– изучены процессы, происходящие в сплавах HP40NbTi при высокотемпературном окислении. Показано, что они являются уникальными для каждой из фаз, присутствующих в структуре сплавов, и определяются их химическим составом. Окисление фаз в сплаве имеет неустойчивый характер, при котором химический состав фаз непрерывно изменяется в зависимости от их положения относительно окружающей среды (в поверхностном слое или в объеме сплава), температуры и длительности выдержки;

– установлено, что высокотемпературное окисление сплавов HP40NbTi является физико-химическим процессом, который, кроме температуры и времени выдержки, в значительной степени определяется структурой сплава. Кинетика окисления сплава зависит от дисперсности его структуры, при этом скорость окисления возрастает с увеличением степени дисперсности структуры.

**Практическая значимость** результатов работы:

– обоснована работоспособность жаростойких жаропрочных сплавов системы Fe-25Cr-35Ni (HP40NbTi) при сверхвысоких температурах при длительной эксплуатации в условиях нефтехимических производств, которая обеспечивается за счет непрерывного изменения структуры, не достигающей в период эксплуатации состояния равновесия и расходующей ресурс материала за счет его окисления в условиях ползучести;

– получена база экспериментальных данных о структурных и фазовых превращениях в сплавах HP40NbTi при длительной (до 500 ч) высокотемпературной (до 1150 °C) выдержке в окислительной среде (воздух);

– установлено влияние способа литья на структурные параметры и кинетику длительного высокотемпературного окисления сплавов HP40NbTi. Показано, что скорость окисления сплава, изготовленного статическим литьем, имеющего крупнозернистую дендритную структуру  $\gamma$ -фазы, уменьшается во времени условно по параболическому закону, а полученного центробежным литьем, имеющего мелкозернистую структуру с тонкими столбчатыми дендритами  $\gamma$ -фазы, возрастает во времени из-за большей склонности к разрушению окарины, образующейся на дисперсных фазах;

– предложен метод количественного металлографического анализа дисперсно-упрочненных многофазных сплавов, основанный на совместном использовании экспериментальных данных рентгеноспектрального микроанализа и цифровой обработки электронно-микроскопических изображений структуры, обеспечивающий возможность получения достоверной количественной оценки размеров, морфологии и химического состава (на основе баланса химических компонентов) дисперсных включений фаз.

**Достоверность положений, выводов и рекомендаций диссертации** обеспечиваются корректностью постановки задач исследования и комплексным подходом к их решению; большим объемом экспериментов и критическим сравнением полученных данных с результатами других авторов; использованием современных методов анализа структуры материалов с применением многофункционального прецизионного аналитического лабораторного оборудования; привлечением статистических методов обработки результатов.

**Личный вклад** автора заключается в непосредственном участии в постановке задач исследования, выборе методов анализа структуры материала, проведении экспериментов, обработке и обсуждении полученных результатов, выявлении обобщенных закономерностей и формулировании выводов.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Экспериментальное обоснование высокой работоспособности жаростойких жаропрочных сплавов системы Fe-25Cr-35Ni (HP40NbTi) в условиях длительной эксплуатации при сверхвысоких температурах (до 0,85 от температуры солидус) в окислительной среде в условиях ползучести.

2. Результаты комплексных экспериментальных исследований особенностей структурных изменений и фазовых превращений в сплавах HP40NbTi при длительной (до 500 ч) высокотемпературной (до 1150 °C) выдержке в окислительной среде (воздух).

3. Механизм и кинетика процесса длительного высокотемпературного окисления сплава HP40NbTi на воздухе и роль основных химических элементов состава (Cr, Si, Ni, Fe) в обеспечении его жаростойкости.

4. Метод количественного металлографического анализа многофазных сплавов, основанный на совместном использовании экспериментальных данных рентгеноспектрального микроанализа и цифровой обработки электронно-микроскопических изображений структуры, обеспечивающий возможность получения количественной оценки размеров, морфологии и химического состава дисперсных включений фаз.

**Апробация результатов работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: V Школа-семинар «Исследование и метрология функциональных материалов», 2012, Томск; XII, XIII, XIV и XV Конференции молодых ученых и специалистов, ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», 2013, 2014, 2015 и 2016, Санкт-Петербург; Международный

симпозиум «Перспективные материалы и технологии», 2015, Витебск; XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", 2015, Москва; Международный научный форум «Дни науки. Санкт-Петербург 2015. Новые материалы», 2015, Санкт-Петербург; XVI Уральская школа семинар металлостроителей-молодых ученых, 2015, Екатеринбург; VII Международная школа «Физическое материаловедение» с элементами научной школы для молодежи, 2016, Тольятти; Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов», 2016, Санкт-Петербург; 12-я Международная конференция «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'17)», 2017, Санкт-Петербург.

**Публикации.** Основные положения диссертации опубликованы в 14 работах, включая 14 статей в журналах, рекомендованных ВАК России.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов и библиографического списка. Работа изложена на 210 страницах, содержит: 26 таблиц, 56 рисунков. Библиографический список включает 167 наименований.

## 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 условия эксплуатации установок пиролиза и требования к материалам, используемым для их изготовления. Обоснованы достоинства и недостатки жаропрочных жаростойких сплавов, применяемых в качестве конструкционных материалов. Показаны преимущества применения аустенитных сплавов системы Fe-25Cr-35Ni (HP40NbTi) в нефтехимической промышленности; проанализированы их структура, фазовый состав и механические свойства, а также причины разрушения при эксплуатации деталей, изготовленных из них по разной литейной технологии. Рассмотрены механизмы окисления сплавов при эксплуатации. На основании анализа литературных данных сформулированы цели и задачи исследования.

**Во второй** главе приведены материал исследования (табл. 1), способы его изготовления и режимы термической обработки. Описаны инструменты и методики исследования структуры и фазового состава сплава, приведены оборудование и методы анализа процесса его высокотемпературного окисления.

Исследование структуры и фазового состава сплава, а также рентгеноспектральный микроанализ распределения химических элементов проводили с использованием растрового электронного микроскопа TESCAN VEGA 2 LM, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA X-Max-50. Точность определения концентрации химических элементов составляла: для Fe, Cr, Ni, Si, Nb, Mo, W, Ti – 3 % (отн.); для C, N – 20 % (отн.). Изображения структур, полученные при проведении РСМА на РЭМ, использовали также для количественного и морфологического анализа дисперсных включений фаз в сплаве.

**Таблица 1.** Фактический химический состав исследованного сплава

Материал	Содержание элементов, % (масс.)												
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Nb	W	Mo	V	Ti	PЗМ	N	Fe
HP40NbTi	0,45	1,68	0,95	26,3	33,1	1,70	0,36	0,25	0,11	0,21	≤ 0,5	0,05	Ост.

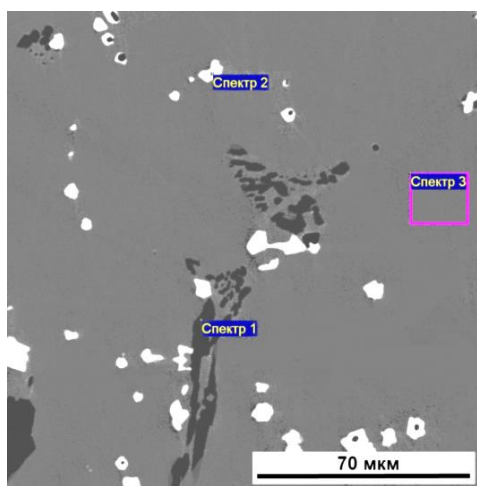
Анализ состояния межфазных границ  $\gamma$ -фаза/карбид проводили на 3D-изображениях структуры сплава, полученных с использованием наноиндентора Hysitron TI 750 UBI.

Процесс окисления сплава изучали на установке совмещённого термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC 1/1600 HF. Для исследования кинетики окисления сплава при постоянной температуре использовали дисперсную стружку и плоские шлифованные образцы размером  $10 \times 10 \times 15$  мм.

**Третья глава** посвящена разработке и обоснованию метода достоверной количественной оценки процессов трансформации упрочняющих дисперсных фаз в структуре жаропрочных Fe-Cr-Ni-сплавов при температурах эксплуатации на основе совместного использования методов растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Такой метод является необходимым, поскольку экспериментальные диаграммы состояния сплавов системы Fe-Cr-Ni-X отсутствуют, а расчетные оценки областей существования фаз трудно применять для анализа структуры многокомпонентных сплавов.

Для количественного анализа структуры сплава использовали изображения, получаемые с помощью РЭМ в режиме обратно отраженных электронов. Получение изображения структуры с дисперсными включениями различных фаз в режиме Z-контраста и анализ элементного состава близких по контрасту частиц позволяют идентифицировать их тип и определить количество и морфологию каждого типа.

На электронном изображении структуры сплава HP40NbTi в режиме Z-контраста на фоне матричного  $\gamma$ -твердого раствора наблюдаются дисперсные частицы двух типов, различающихся по яркости: белые и темные (рис. 1). Элементный состав дисперсных фаз и матрицы представлен в табл. 2. Частицы двух типов в структуре сплава по контрасту в сравнении с аустенитной матрицей (спектр 3) идентифицированы как: карбиды хрома – более темные (спектр 1) и карбиды ниобия – более светлые (спектр 2).



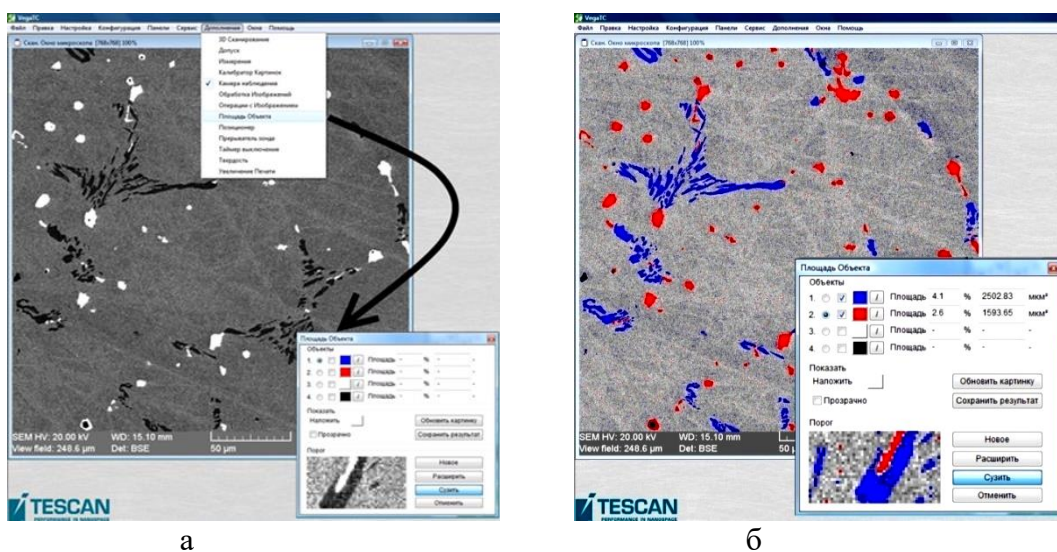
**Рис. 1.** Изображение структуры литого сплава HP40NbTi в режиме EBSD

**Таблица 2.** Химический состав фаз в структуре литого сплава HP40NbTi и их идентификация

№спектра на рис. 1	Содержание химических элементов, % (масс.)									Идентификация типа фазы
	C	Fe	Cr	Ni	Si	Nb	Mo	W	Ti	
1	8,96	8,70	<b>78,65</b>	1,90	0,04	0,00	0,53	1,24	0,00	Карбид хрома
2	10,76	0,78	1,62	0,66	0,13	<b>84,26</b>	0,10	0,07	1,62	Карбид ниобия
3	н.о.	37,67	23,27	35,28	1,95	0,53	0,34	0,95	0,01	Аустенитная матрица

*Примечание.* н.о. – содержание элемента не определялось.

Следующим этапом количественного анализа структуры сплава является определение суммарной доли площади, занимаемой каждым типом частиц (фаз). Для этого полутоновое изображение участка поверхности образца трансформировали в n-тоновое изображение, используя программу VegaTC электронного микроскопа TESCAN VEGA 2 LM (рис. 2а).



**Рис. 2.** Изображение панели инструментов программы VegaTC с выпадающим окном со стандартной опцией – «площадь объекта» на фоне литой структуры сплава HP40NbTi (а) и количественное определение суммарной доли площади, занимаемой карбидами хрома (синий цвет) и карбидами ниобия (красный цвет) в структуре сплава, при переходе от полутонового к 3-х тоновому ее изображению

В пределах получаемого изображения структуры сплава выделяли соответствующее количество пороговых значений интенсивности сигнала, соответствующее количеству типов определяемых дисперсных фаз. Участки изображения, имеющие интенсивность сигнала в пределах заданных пороговых значений, выделяли каким-либо цветом. Переход от полутонового к многотоновому изображению структуры позволяет количественно определить долю площади кадра, занимаемую частицами дисперсной фазы определенного типа (рис. 2б). Тщательная настройка пороговых значений интенсивности сигнала позволяет разделить частицы, отличающиеся по среднему атомному номеру на величину не менее 0,05, что обеспечивает высокую точность и достоверность получаемых результатов анализа структуры сплава.

При анализе дисперсных фаз в структуре сплава важно оценить не только их относительное содержание, но и морфологию частиц. Для этого проводили более подробное исследование с использованием программно-аппаратного пакета



Inca Feature. Данные программного пакета могут быть использованы для количественной оценки морфологических особенностей частиц дисперсных фаз: средний диаметр, округлость, площадь, объемная доля каждой фракции и др.

При анализе структуры сплава электронный зонд сканирует участок поверхности только в рамках контура каждой выделенной частицы, фиксируя химический состав, морфологические параметры (длина, ширина, площадь, округлость и т.д.) и характеристический спектр. Автоматизированное управление зондом и столом перемещения образца позволяет проанализировать большое количество полей при большом увеличении (сотни – тысячи крат). Это обеспечивает представительность результатов количественного анализа структуры и их достоверность на основе баланса вещества в соответствии с общим химическим составом сплава и рентгеноспектральным микроанализом состава различных фаз. Экспериментальные базы данных позволяют проводить сортировку и строить распределение частиц по составу, размеру, морфологическим признакам и определять объемную долю частиц каждого типа.

Разработанный метод количественного анализа структуры сплавов с дисперсными включениями различных фаз имеет определенные технические особенности, влияющие на его точность. Выполненные исследования позволили сформулировать требования к подготовке шлифа, выбору увеличения и количества полей для анализа структуры сплава, скорости развертки. Соблюдение этих условий эксперимента обеспечивает возможность определения объемной доли дисперсных фаз каждого типа, отличающихся по среднему атомному номеру на величину не менее чем 0,05, с погрешностью менее 10 %.

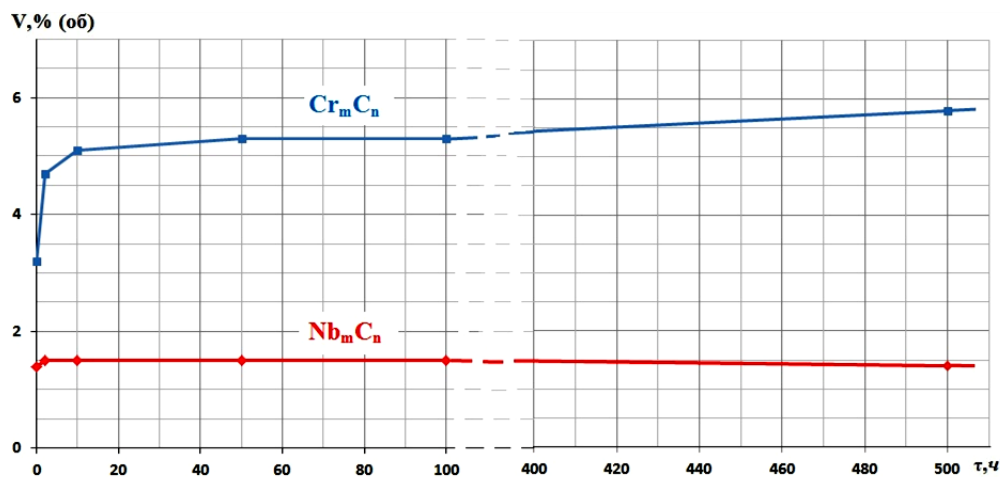
Таким образом, разработан и обоснован метод количественного металлографического анализа дисперсных включений в многофазных сплавах, основанный на совместном использовании экспериментальных данных рентгеноспектрального микроанализа и цифровой обработки электронно-микроскопических изображений структуры. По точности и достоверности метод соответствует оптической металлографии и обеспечивает возможность количественной оценки размеров, химического состава и морфологии дисперсных включений фаз в структуре сплавов.

**Четвертая глава** посвящена исследованию стабильности структуры литого жаропрочного сплава  $\text{HP40NbTi}$  при температурах эксплуатации на основе количественной оценки и анализа механизма превращений первичных карбидных и промежуточных интерметаллидных фаз с использованием разработанного в главе III метода электронномикроскопического анализа упрочняющих дисперсных фаз в сплавах.

**Превращения карбидных фаз.** На рис. 3 показано изменение количества карбидов Cr и Nb в структуре литого сплава  $\text{HP40NbTi}$  после выдержки 2-500 ч при 1150 °С. Выдержка значительно увеличивает количество карбидов хрома (% , об.): от 3,1 в литом состоянии до 5,3 и 5,8 после 100 и 500 ч соответственно, но практически не изменяет количество карбидов ниобия (1,5→1,4 %).

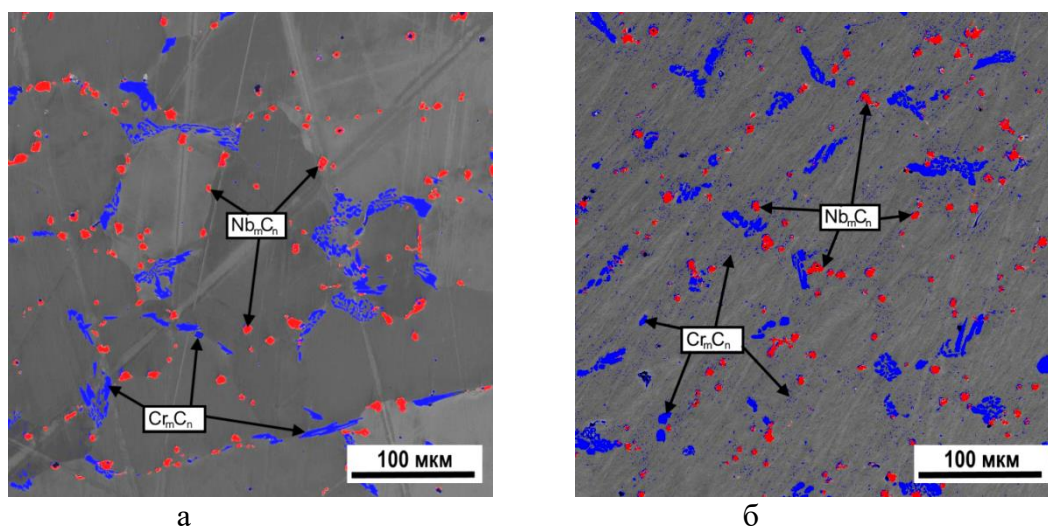
После 2-10 ч выдержки относительная доля частиц карбидов хрома средним диаметром < 2 мкм в структуре литого сплава возрастает с 57 до 87-88, т.е. в 1,5 раза. При этом относительное содержание включений других размеров в общем количестве карбидов хрома уменьшается. В общей площади, занимаемой в структуре сплава этой карбидной фазой, доля мелких включений размером 1-20 мкм<sup>2</sup> также значительно возрастает, причем рост относительного количества мелких карбидов коррелирует с увеличением доли включений правильной округлой формы.

Увеличение выдержки до 100 ч постепенно уменьшает долю мелких округлых карбидов хрома в структуре сплава.



**Рис. 3.** Изменение объемного содержания карбидов хрома и ниобия в структуре литого сплава HP40NbTi в зависимости от длительности выдержки при 1150 °C

Из экспериментальных результатов следует, что в течение 2-10 ч выдержки при 1150 °C в структуре литого сплава HP40NbTi образуется значительное количество мелких вторичных карбидов хрома. Дисперсные включения располагаются в матрице преимущественно вокруг крупных эвтектических карбидов хрома, повторяя их форму, но на расстоянии не менее ~ 5 мкм (рис. 4).



**Рис. 4.** Структура сплава HP40NbTi в литом состоянии (а) и после выдержки 2 ч при 1150 °C (б)

Исследование структуры сплава HP40NbTi показало, что при высокотемпературной выдержке в нем наблюдается переход первичных карбидов хрома  $M_7C_3$  в  $M_{23}C_6$ . В результате этого превращения должно происходить увеличение объема карбидной фазы в структуре, поскольку оно сопровождается высвобождением углерода  $\Delta C = 9,00 - 5,68 = 3,2$  % (масс.), т.е. содержание углерода в  $M_7C_3$  достаточно для образования  $M_{23}C_6$  объемом большим в  $9,00/5,68 = 1,6$  раза, чем объем исходного. Увеличение концентрации металлических элементов в карбидах (в связи с уменьшением концентрации углерода) должно обеспечиваться их диффузией из матричной  $\gamma$ -фазы. Результаты исследования изменения структуры литого сплава

HP40NbTi при высокотемпературной выдержке методами электронной микроскопии и РСМА полностью подтверждают это предположение (табл. 3-5).

**Таблица 3.** Средний химический состав эвтектических карбидов ( $M_7C_3$  и  $M_{23}C_6$ ) и  $\gamma$ -фазы в структуре сплава HP40NbTi в литом состоянии и после высокотемпературной выдержки 100 ч при 1150 °С

Состояние сплава	Фаза	Содержание химических элементов, % (масс.)							
		C	Si	Mn	Cr	Fe	Ni	Mo	W
литое	$M_7C_3$	9,10	-	-	78,76	8,51	1,55	0,66	1,42
	$\gamma$ -фаза	н.о.	1,93	0,83	23,28	37,67	34,52	0,53	1,24
1150 °С, 100 ч	$M_{23}C_6$	5,42	-	-	73,16	12,63	4,37	1,16	3,26
	$\gamma$ - фаза	н.о.	2,32	0,82	22,53	37,25	36,47	0,25	0,36

*Примечание.* н.о. – содержание элемента не определялось.

**Таблица 4.** Средний химический состав карбидов ниобия в структуре сплава HP40NbTi в литом состоянии и после выдержки 100-500 ч при 1150 °С

Состояние сплава	Содержание химических элементов, % (масс.)					
	C	Ti	Cr	Fe	Ni	Nb
литое	11,40	0,86	1,09	0,68	0,67	85,30
1150 °С, 100 и 500 ч	11,20	0,83	0,94	0,74	0,69	85,40

Анализ кинетики превращения карбидов целесообразно проводить на основе баланса содержания углерода, которое определяется общим химическим анализом сплава и составляет в исследованном материале  $C = 0,48$  % (масс.) (табл. 1). Составляющие баланса содержания углерода – карбиды на основе Cr, карбиды на основе Nb и  $\gamma$ -фаза. В структуре сплава HP40NbTi в литом состоянии обнаружены карбиды на основе хрома  $M_7C_3$  и на основе ниобия MC, а после выдержки  $> 2$  ч при 1150 °С – карбиды на основе хрома  $M_{23}C_6$  и на основе ниобия MC. Уравнение баланса содержания углерода в этом случае имеет вид (плотностью фаз пренебрегаем, принимая ее значение для трех фаз одинаковым):

$$C(M_7C_3) \cdot V(M_7C_3) + C(M_{23}C_6) \cdot V(M_{23}C_6) + C(MC) \cdot V(MC) + C(\gamma)(1 - \sum V_i) = 0,48 ,$$

где  $\sum V_i = V(M_7C_3) + V(M_{23}C_6) + V(MC)$ .

Тогда:

$$C(\gamma) = [0,48 - C(M_7C_3) \cdot V(M_7C_3) - C(M_{23}C_6) \cdot V(M_{23}C_6) - C(MC) \cdot V(MC)] / (1 - \sum V_i),$$

где  $C$  – концентрация углерода в соответствующей фазе, определяемая РСМА. Расчет содержания углерода в фазах, составляющих структуру сплава, основан на балансе общего химического состава карбида  $\Sigma = 100$  % с учетом его стехиометрической формулы, устанавливаемой в соответствии с кристаллической решеткой методами электронной микроскопии. Объем карбидной фазы в структуре сплава HP40NbTi в различных состояниях (табл. 5) определен с использованием разработанного метода количественного металлографического анализа. В результате анализа выполнена количественная оценка содержания углерода в матричной  $\gamma$ -фазе  $C(\gamma)$ , которое экспериментально методом РСМА не определяется, поскольку оно ниже чувствительности метода.

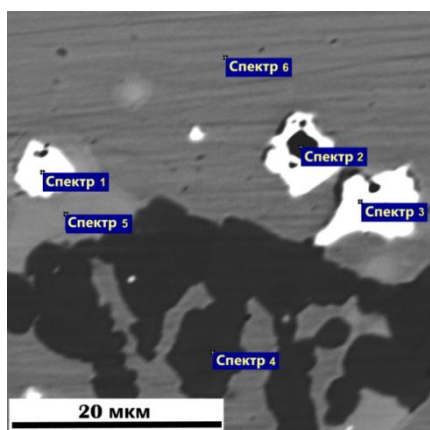
**Таблица 5.** Объемная доля карбидов Cr и Nb и расчетное содержание углерода в  $\gamma$ -фазе в сплаве HP40NbTi в литом состоянии и после выдержки 100 и 500 ч при 1150 °С

Состояние сплава	Количество карбидной фазы в структуре сплава, % (об.)		Расчетное содержание углерода в $\gamma$ -фазе, % (масс)
	Cr <sub>m</sub> C <sub>n</sub>	NbC	
литое	3,1	1,5	0,028
1150°С, 100 ч, печь	5,3	1,5	0,023
1150°С, 500 ч, печь	5,8	1,4	0,007

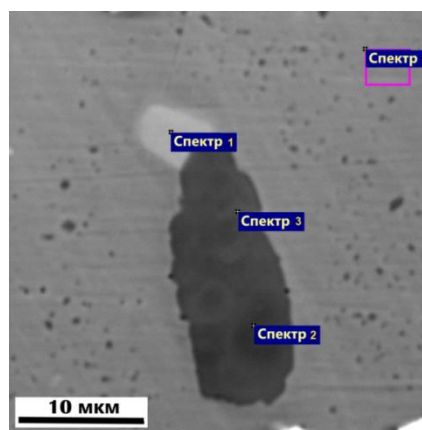
Таким образом, в структуре сплава HP40NbTi при высокотемпературной выдержке происходит трансформация карбидов хрома с образованием «свободного» углерода. При этом концентрация углерода в матричной  $\gamma$ -фазе не изменяется или снижается (табл. 5). Атомы углерода, освобождающиеся при изменении модификации карбидов  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ , диффундируют в матричный твердый раствор. На удалении  $\sim 5$  мкм от эвтектических включений карбида хрома углерод взаимодействует с основными химическими элементами основы сплава и образует карбид  $M_{23}C_6$  (табл. 3). За счет этого в первые 2-10 ч выдержки при 1150 °С в структуре сплава выделяется большое количество вторичных дисперсных карбидных включений. При увеличении длительности выдержки интенсивность образования мелких карбидов снижается, а процесс укрупнения присутствующих в структуре сплава включений усиливается.

Несмотря на значительные изменения количества и морфологии включений карбидов хрома при длительной высокотемпературной выдержке, общий характер структуры сплава сохраняется, причем количество карбидной фазы в сплаве увеличивается за счет образования дисперсных матричных карбидов. Это способствует сохранению ресурса жаропрочного сплава HP40NbTi в условиях длительной высокотемпературной эксплуатации.

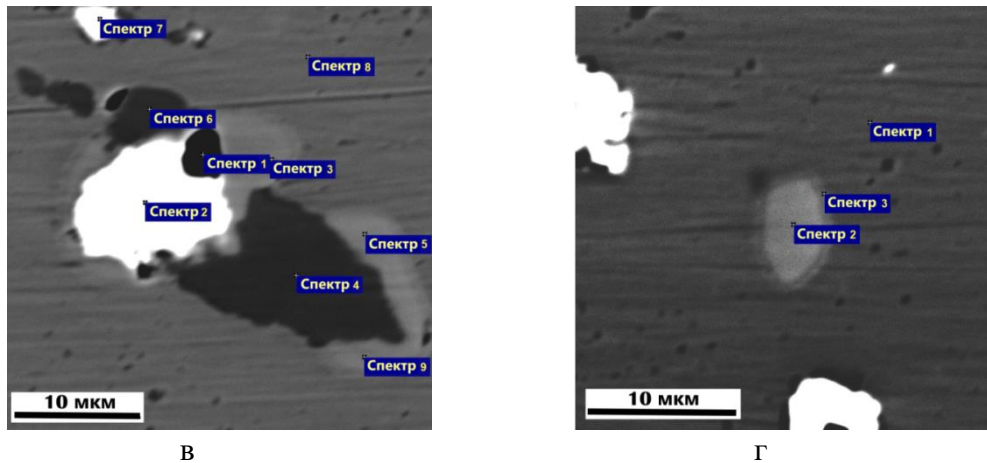
Образование интерметаллидной фазы. Высокотемпературная выдержка сплава HP40NbTi приводит не только к изменению состояния карбидных фаз, но и к образованию интерметаллидной фазы. В структуре сплава на границе матричной фазы с эвтектическим карбидом Cr и на границе матрицы с карбидом Nb, а также изолированно в матрице образуются промежуточные интерметаллические фазы переменного состава с ниобием, с кремнием или с ниобием и кремнием одновременно (рис. 5).



а

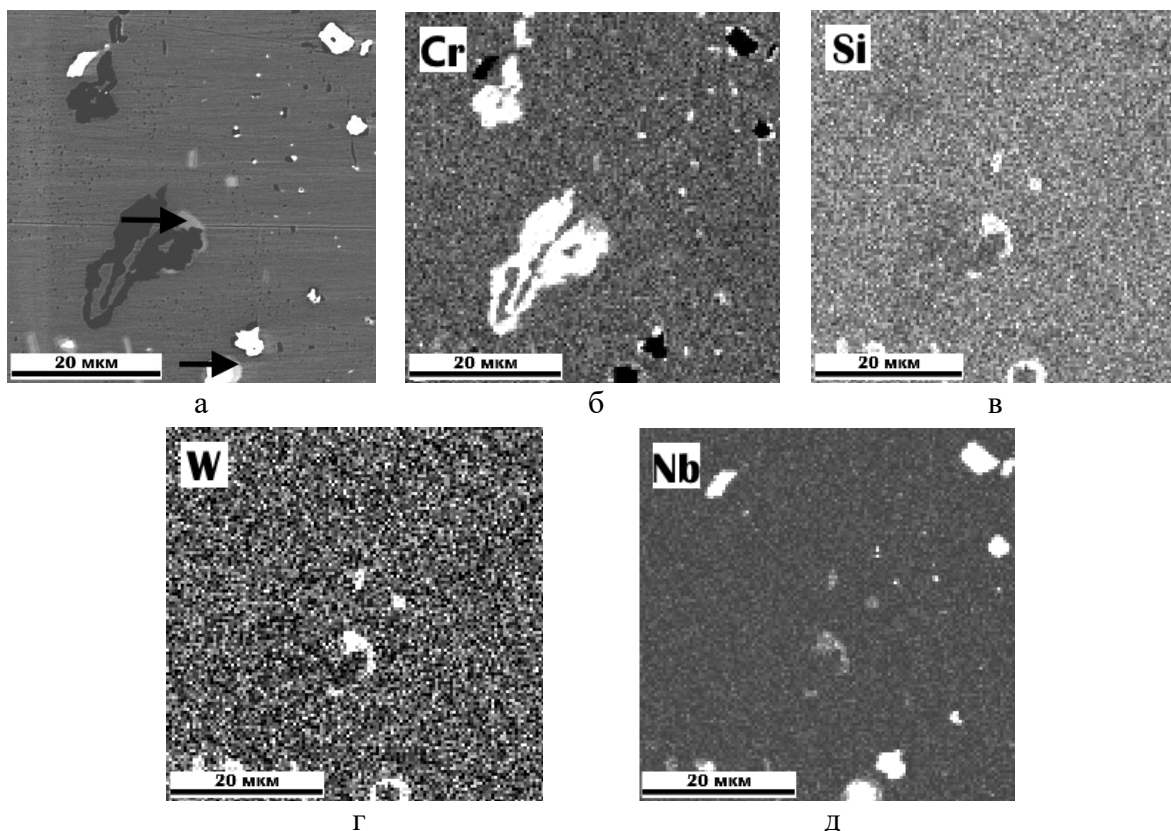


б



**Рис. 5.** Структура сплава после выдержки при 1150 °С, 50 (а, б) и 100 (в, г) ч:  
 а – объединение NbC (спектр 1) и Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (спектр 4) через образование интерметаллида Cr<sub>7</sub>Ni<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>3</sub>FeNb (спектр 5); б – образование интерметаллида (спектр 1) на границе Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> и γ-фазы; в – образование и рост интерметаллида (спектры 3, 5, 9) на границе карбида NbC с γ-фазой и Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> с γ-фазой; г – образование и растворение в матричной γ-фазе изолированной интерметаллической фазы Cr<sub>7</sub>Ni<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>N<sub>3</sub>FeNb

На рис. 6 приведена карта распределения элементов, входящих в состав интерметаллидных фаз сплава после выдержки 100 ч при 1150 °С. Видно, что образование интерметаллидов в сплаве не имеет определенной закономерности.



**Рис. 6.** Структура сплава НР40NbTi после выдержки 2 ч при 1150 °С в режиме EBSD (а) и карты распределения элементов Cr (б), Si (в), W (г), Nb (д) при формировании интерметаллидных фаз: а – на карбиде Cr (в центре) и карбиде Nb (внизу)

Для одной и той же частицы карбида хрома на одной ее поверхности происходит активный рост интерметаллидной фазы, на другой – медленный рост, на третьей – рост практически не происходит. Возможно, это определяется разными

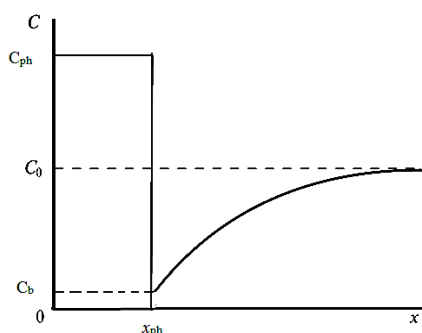
ориентационными соотношениями карбида и  $\gamma$ -фазы, определяющими вероятность образования центра интерметаллидной фазы, способного к росту.

Химический состав интерметаллидной фазы соответствует условной формуле  $\text{Cr}_7\text{Ni}_5\text{Si}_3\text{N}_3\text{FeNb}$ , причем ее приграничная зона отличается по содержанию элементов от ее объема. Это отличие составляет, соответственно (% масс.): -2,7 Si; -2,1 Cr; +7,1 Fe; -1,7 Nb; +0,2 Ni; -0,8 N. Следовательно, элементы, образующие интерметаллид, заменяются в приграничной зоне железом, которое является основной матричной  $\gamma$ -фазы, т.е. интерметаллическая фаза при дальнейшей выдержке растворяется.

Рост и растворение промежуточных карбидных и интерметаллических фаз определяются диффузионными процессами. При этом диффузия углерода (или азота) не лимитирует процесс при  $T = 1150^\circ\text{C}$  вследствие большого коэффициента диффузии  $D \approx 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ . Длина свободного пробега атомов углерода  $\delta_C$  за 1 ч при  $1150^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 60$  мкм. Диффузия металлических элементов – Cr, Ni, Si, Nb может лимитировать процесс роста и растворения интерметаллических фаз при  $1150^\circ\text{C}$ , поскольку длина пробега атомов за 100 ч  $\delta_{Me} < 6$  мкм – величина близкая к размеру частиц.

Общая задача роста частиц новой фазы при высокотемпературной выдержке пересыщенного твердого раствора может быть описана на основе анализа кинетики процесса, лимитируемого диффузией атомов элемента, образующего с основной твердый раствор замещения. Основное допущение сводится к предположению плоской формы роста частицы и неограниченному по координате размеру матричной  $\gamma$ -фазы. Это позволяет обеспечивать баланс вещества в простых математических соотношениях в виде равенства потока атомов элемента через матрицу и расхода его на рост частицы.

Схема роста частицы приведена на рис. 7, где  $C_0$  и  $C_f$  – соответственно концентрация элемента в матричной  $\gamma$ -фазе и в новой интерметаллидной фазе, определяемая методом РСМА; концентрация в  $\gamma$ -фазе на границе с растущей новой фазой мала и может быть принята  $C_{gr} \approx 0,1C_0$ ; коэффициент диффузии для  $T = 1150^\circ\text{C}$  (1423 K) составляет  $D \approx 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ .



**Рис. 7.** Упрощенная схема диффузии элементов при росте частиц интерметаллидной фазы в  $\gamma$ -фазе

Поток вещества из неограниченной матрицы к растущей фазе равен

$$q(\tau) = (C_0 - C_b) \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi\tau}}, \quad (1)$$

где  $C_0$  и  $C_b$  – соответственно концентрация элемента в  $\gamma$ -фазе вдали от границы с интерметаллидной фазой (средняя) и на их границе,  $D$  – коэффициент диффузии,  $\tau$  – время. Размер растущей частицы составляет

$$L = \frac{c_0 - c_b}{c_\phi - c_b} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D\tau} = k\sqrt{D\tau}, \quad (2)$$

где  $C_\phi$  – концентрация элемента в новой фазе.

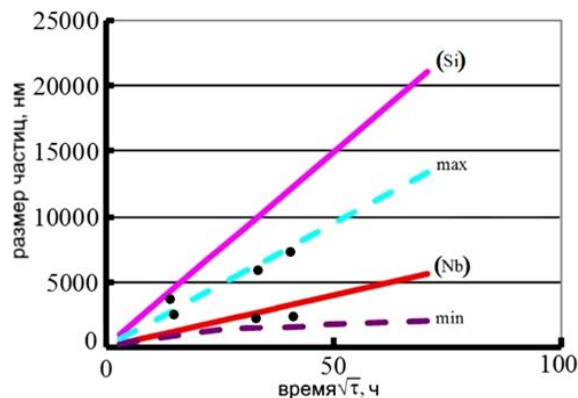
Анализ диффузионной кинетики роста интерметаллидных фаз, выполненный для оценки влияния отдельных металлических элементов замещения на размер образующихся частиц, показывает:

- диффузия Nb не может лимитировать процесс роста частиц на карбиде ниобия и незначительно влияет на рост частиц на карбиде хрома. Последнее объясняется его значительным потоком от ближайшего к эвтектике карбида ниобия с концентрацией 50 % (ат.) Nb. Однако диффузия Nb может существенно ограничить рост изолированных в  $\gamma$ -фазе интерметаллидных фаз из-за его малого содержания в  $\gamma$ -фазе ( $\leq 0,25$  %, ат.) и низкого соотношения концентраций в матрице и интерметаллидной фазе –  $C_0/C_\phi = 0,036$ ;

- диффузия Cr не лимитирует процесс роста частиц из-за близкой его концентрации в  $\gamma$ -фазе и интерметаллидной фазе –  $C_0/C_\phi = 0,68$ ;

- диффузия Si, очевидно, существенным образом определяет рост частиц интерметаллидных фаз, поскольку его концентрации в  $\gamma$ -фазе составляет  $\sim 4$  % (ат.) (практически весь кремний, содержащийся в сплаве), а в интерметаллидной фазе – 15 % (ат.), т.е.  $C_0/C_\phi = 0,27$ .

На рис. 8 представлены кинетика роста частиц интерметаллидных фаз при температуре 1150 °С, лимитируемого диффузией Nb и Si, рассчитанная по формуле (2), а также экспериментальные результаты измерения размеров частиц интерметаллидов в сплаве HP40NbTi после выдержки длительностью 50-100 ч.



**Рис. 8.** Изменение размера частиц интерметаллидных фаз в структуре сплава HP40NbTi в зависимости от длительности выдержки при 1150 °С: расчетные значения по (2) – рост частиц, лимитированный диффузией ниобия (Nb) или кремния (Si); экспериментальные данные авторов – (•), min-max

Результаты расчетов позволяют считать, что лимитирующей рост новой фазы является диффузия элемента, относительное содержание которого в матрице по сравнению с интерметаллидной фазой ( $C_0/C_\phi$ ) наименьшее. В исследованном сплаве – это диффузия Nb (рис. 8). Однако экспериментальные данные определения размеров частиц интерметаллидных фаз более соответствуют процессу, протекающему при ведущей роли диффузии Si.

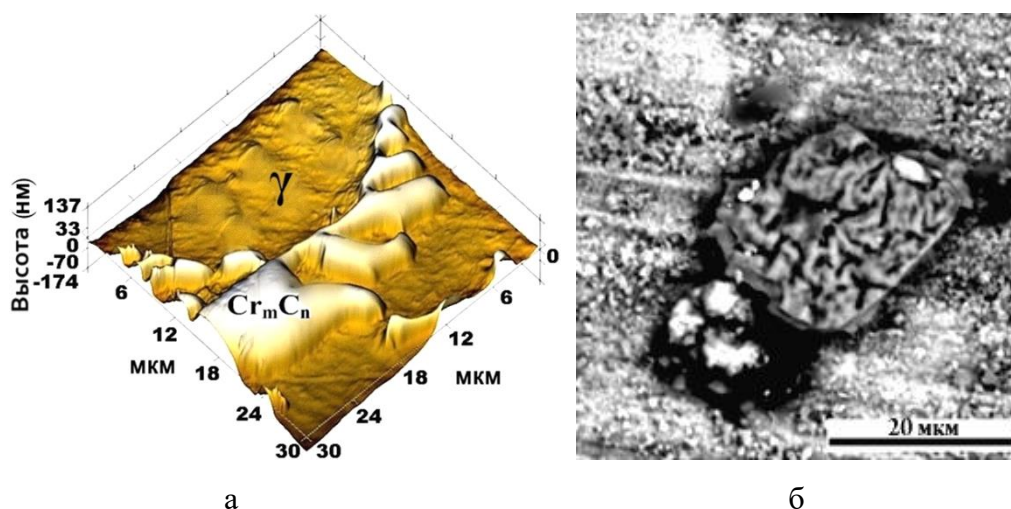
Таким образом, образование интерметаллидных фаз в сплавах HP40NbTi происходит, в основном, на поверхности раздела  $\gamma$ -фазы и карбидов хрома и ниобия. Этот процесс должен оказывать существенное положительное влияние на работоспособность сплавов при высоких температурах, поскольку интерметаллидные фазы создают диффузионный барьер для кислорода и ограничивают степень

окисления карбида ниобия, являющегося основным стабилизатором структуры сплавов системы HP40NbTi.

Результаты исследований, выполненных в главе 4, позволили заключить, что при высокотемпературной длительной эксплуатации в структуре сплава HP40NbTi происходят непрерывные превращения первичных карбидных фаз, а также образование и растворение промежуточных интерметаллидных фаз. При этом основная структурная составляющая сплава – матричная  $\gamma$ -фаза не претерпевает кардинальных изменений.

**В пятой главе** изучены механизм и кинетика высокотемпературного окисления статически и центробежнолитого сплава HP40NbTi.

**Окисление фаз.** Экспериментальные результаты микроанализа строения фаз в сплаве показали, что стойкость карбида хрома к окислению на воздухе в интервале температур 800-1150 °С выше, чем  $\gamma$ -фазы, благодаря образованию плотной оксидной пленки комплексных карбидов  $MO_2$  на основе хрома. Пленка замедляет процесс окисления фазы до момента разрушения, которое происходит вследствие напряжений, возникающих в окалине из-за разной скорости ее роста на соседних зернах  $\gamma$ -фазы и на частицах карбидных фаз, образующих наноразмерный рельеф поверхности сплава (рис. 9а).



**Рис. 9.** Поверхностный рельеф на межфазной границе карбид хрома/аустенит (а) и фрагментированная частица карбида ниобия после окисления на воздухе при 800 °С, 6 ч (б) в структуре литого сплава HP40NbTi

Наименее устойчивым к окислению является карбид Nb, чему способствует его фрагментированная структура в литом сплаве. Оксид, растущий на карбиде Nb, также фрагментированный и не образует сплошную окалину (рис. 9б).

Для достоверной оценки изменения состава фаз в сплаве HP40NbTi в процессе окисления на воздухе при 800-1150 °С использовали вероятностные показатели содержания химических компонентов в исходном литом состоянии и после окисления: среднее значение содержания компонента  $\mu$  (% , масс.), стандартное отклонение  $s$  (% , масс.) и коэффициент вариации  $s/\mu \cdot 100$  (%), определяемые методом статистического РСМА.

Окисление  $\gamma$ -фазы характеризуется умеренным коэффициентом вариации содержания кислорода и основных легирующих элементов в образующихся на ней оксидах:  $s/\mu < 22$  %. Распределение легирующих элементов сплава в  $\gamma$ -фазе при увеличении температуры и времени выдержки относительно однородно. Это свидетельствует, что структура сплава в литом состоянии является



квазиравновесной, поскольку  $\gamma$ -фаза составляет в ней  $> 90\%$  (объемн.), что и определяет его высокую работоспособность в жестких условиях эксплуатации.

Окисление карбида Cr меньше, чем  $\gamma$ -фазы. Однако значение  $s/\mu$  содержания кислорода в продуктах окисления составляет 22-33 %, что свидетельствует об избирательности и неоднородности процесса.

Интерметаллид  $\text{Cr}_7\text{Ni}_5\text{Si}_3\text{Nb}$  окисляется подобно  $\gamma$ -фазе со значительным перераспределением основных легирующих элементов, но значение  $s/\mu$  элементов состава относительно стабильно ( $< 25\%$ ). Интерметаллидная фаза имеет устойчивое сопротивление окислению.

Карбид Nb является наименее стойкой к окислению фазой. Коэффициент вариации содержания элементов при окислении карбида Nb очень большой:  $s/\mu = 20-60\%$ , причем содержание Nb в продуктах окисления карбида резко снижается. Это свидетельствует о высокой неустойчивости процесса окисления.

Продуктами окисления фаз в сплаве HP40NbTi при 800-1150 °C длительностью  $\sim 500$  ч являются оксиды кремния ( $\text{SiO}_2$ ) и оксиды на основе хрома ( $\text{CrO}_2$ ), содержащие другие элементы состава сплава, а также комплексные оксиды  $(\text{CrSi})_3\text{O}_4$ . Кислород, диффундирующий в сплав, по-видимому, полностью расходуется на внутреннее окисление карбидов Nb и Cr, а также на создание буферной зоны из оксида кремния (на глубине до 100 мкм от поверхности), препятствующей стоку хрома из объема сплава к поверхности.

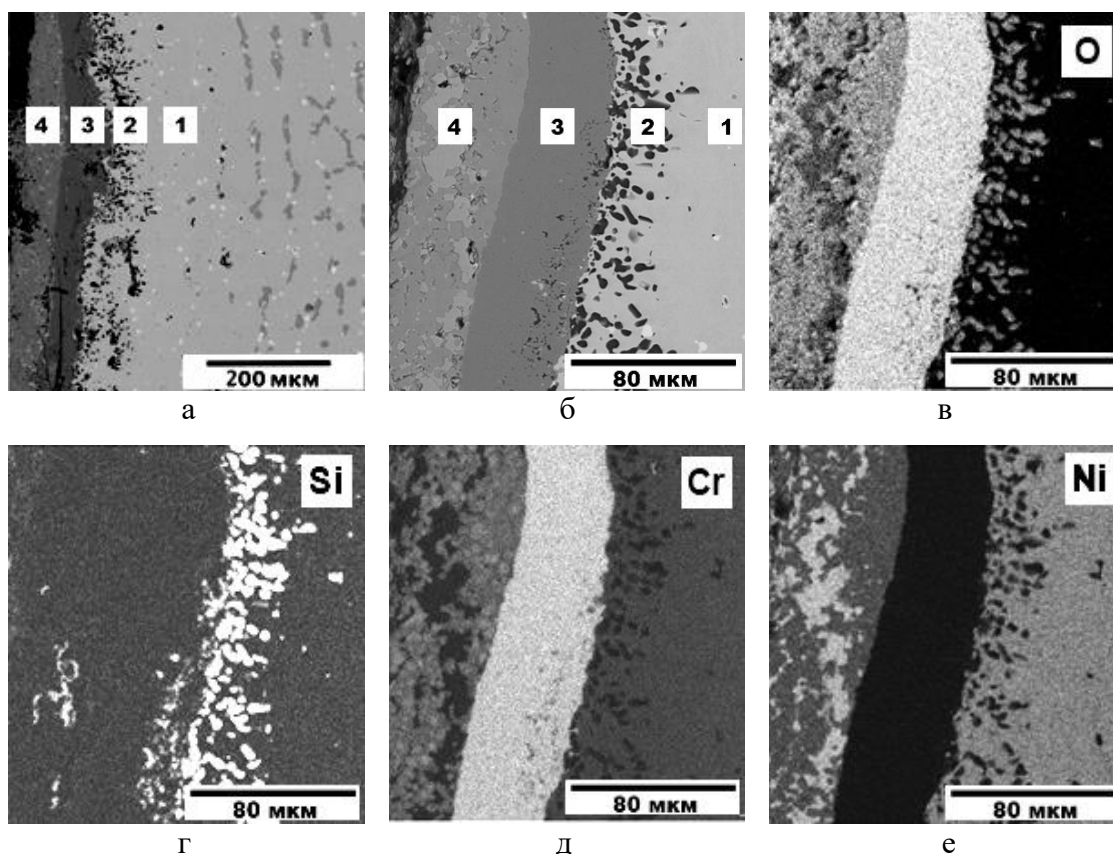
Формирование окалина и поверхностного диффузионного слоя. Начальный этап окисления (2 ч) при 1150 °C характеризуется образованием на поверхности сплава мелких изолированных частиц оксида Cr и оксида Si, соответствующих формуле  $\text{MO}_2$ . Начинает формироваться поверхностная диффузионная зона: от основного металла к поверхности в  $\gamma$ -фазе уменьшается содержание (% масс.) Cr с 23-24 до 13 и Si с 2,5 до 2,0 и увеличивается содержание Ni и Fe с 36-37 до 40-41 каждого по сравнению с исходным состоянием.

После 10 ч окисления на поверхности сплава образуется прерывистый слой оксида Cr толщиной 7-13 мкм и под ним – на границе окалина/металл – слой оксида Si. В диффузионной поверхностной зоне сплава глубиной 20-30 мкм происходит растворение карбидов хрома по границам дендритов  $\gamma$ -фазы.

Увеличение длительности окисления до 50 ч незначительно увеличивает толщину поверхностного слоя оксида кремния, но приводит к интенсивному его образованию по границам дендритных ячеек  $\gamma$ -фазы на местах растворившихся карбидов хрома. За счет этого непосредственно под окалиной образуется островковый барьерный слой  $\text{SiO}_2$  толщиной 30-40 мкм.

После 100 ч выдержки толщина окалина увеличивается до  $\sim 30$  мкм за счет образования оксидов хрома. Глубина диффузионной зоны Si в структуре сплава возрастает до 200-300 мкм. Объемная доля  $\text{SiO}_2$  по границам дендритов аустенита в диффузионной зоне возрастает, и глубина этого «барьерного» слоя увеличивается до 60-80 мкм.

После 500 ч выдержки завершается формирование условно стабильной структуры окалина и диффузионной зоны сплава HP40NbTi (рис. 10). Образовавшаяся окалина толщиной 130-270 мкм имеет чрезвычайно сложный состав и состоит из двух примерно равных по величине слоев. Наружный относительно плотный слой образован оксидами Ni различной стехиометрии (внешняя часть) и оксидами  $\text{MO}_2$  на основе Ni, Cr и Fe (внутренняя часть). Внутренний пористый слой окалина образован оксидами хрома  $\text{MO}_2$  (внешняя часть) и оксидами хрома  $\text{MO}_2$  и MO и кремния  $\text{MO}_2$  (внутренняя часть).

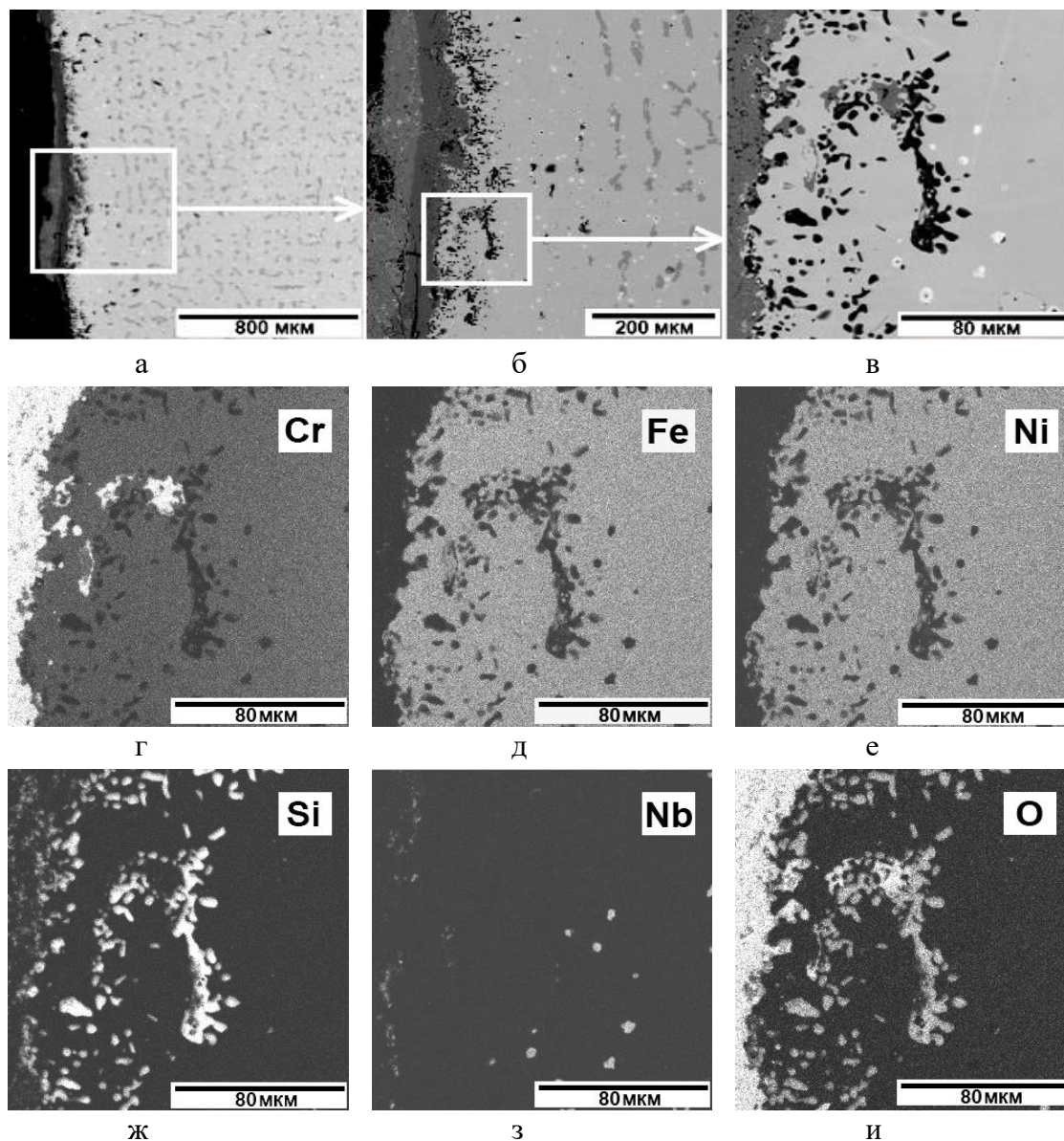


**Рис. 10.** Микроструктура окалины сплава HP40NbTi после окисления на воздухе при 1150 °С, 500 ч (поперечное сечение поверхности образца): изображение в обратных электронах (а, б) и карты распределения О (в), Si (г), Cr (д), Ni (е). Диффузионная зона: 1 – внутренняя часть, обедненная хромом; 2 – внешняя часть с сеткой оксидов кремния на границе с окалиной. Окалина: 3 – внутренняя часть, состоящая из оксидов хрома; 4 – внешняя часть, состоящая из оксидов никеля и комплексного оксида на основе Ni-Fe-Cr

Глубина подповерхностной диффузионной зоны сплава (по изменению содержания Cr в  $\gamma$ -фазе) после 500 ч окисления достигает 240-300 мкм. Эта зона состоит из  $\gamma$ -фазы, оксидов кремния  $MO_2$ , нитридов хрома  $M_2N$ , карбидов ниобия и комплексных карбидов ниобия и хрома MC (рис. 11). Матричная фаза под окалиной значительно обеднена Cr и Si и обогащена Ni и Fe по сравнению с основным металлом, причем баланс вещества в диффузионной зоне сохраняется: суммарное содержание этих четырех элементов в  $\gamma$ -фазе остается неизменным. Оксиды кремния образуют разветвленную сетку по границам дендритов аустенита, распространяющуюся от границы с окалиной вглубь металла на расстояние 100-110 мкм. После формирования в сплаве под окалиной сплошной сетки оксидов  $SiO_2$  на глубину более ~60 мкм процесс окисления замедляется и становится квазистационарным, однако не блокируется полностью из-за периодического растрескивания окалины.

На рис. 12 показаны экспериментальные зависимости изменения содержания Cr и Si – основных элементов, обеспечивающих жаростойкость сплава HP40NbTi, в матричной  $\gamma$ -фазе от поверхности на глубину до 1200 мкм при различной длительности окисления при 1150 °С на воздухе. Эти результаты подтверждают лимитирующее влияние барьерного слоя оксида кремния на диффузию хрома, поскольку реакция окисления происходит, в основном, на границе сплава и окалины. При увеличении времени окисления от 100 до 500 ч происходит стабилизация

содержания Cr в  $\gamma$ -фазе на уровне 20-22 % (масс.) на удалении  $\sim 150$  мкм от поверхности сплава.

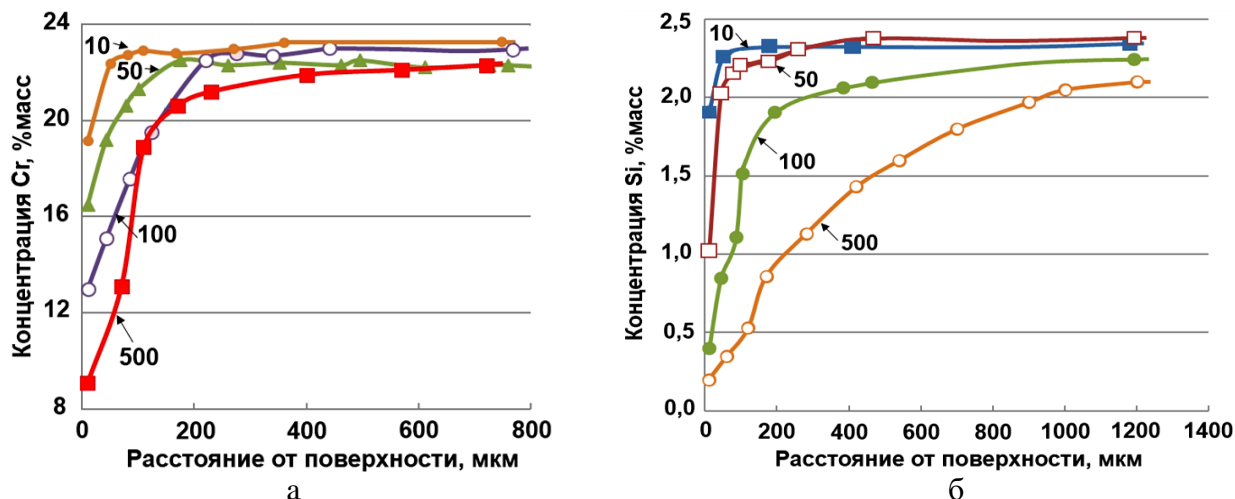


**Рис. 11.** Микроструктура сплава HP40NbTi после окисления на воздухе при 1150 °С, 500 ч (поперечное сечение поверхности образца): изображение в обратно отраженных электронах (а-в) и карты распределения Cr (г), Fe (д), Ni (е), Si (ж), Nb (з), O (и)

*Кинетика окисления сплава статического и центробежного литья.* Обработка результатов первичных данных термогравиметрического исследования и их анализ позволили заключить, что принципиальное различие характера окисления сплава HP40NbTi, полученного стационарным и центробежным литьем, заключается в следующем:

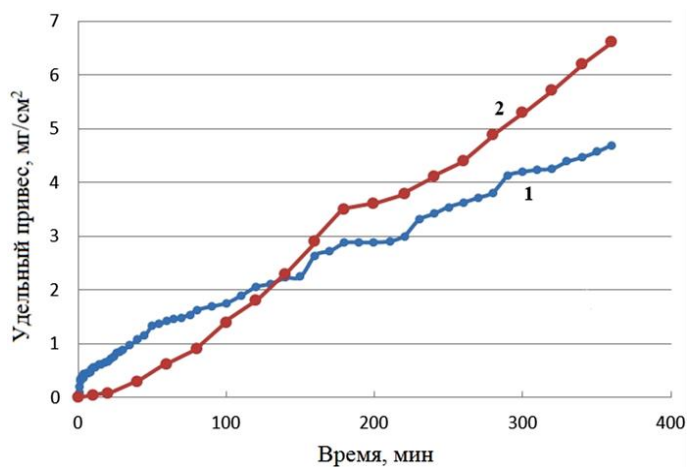
- на поверхности сплава, полученного статическим литьем, с крупнодендритной структурой в начальный период образуется относительно плотная пленка оксида, способная изолировать сплав от окружающей среды и снижать во времени скорость окисления;
- на поверхности сплава, полученного центробежным литьем с мелкодендритной структурой в течение всего времени происходит чередование процессов образования

и разрушения оксидной пленки, что приводит к скачкообразному изменению массы во времени и ускоряющемуся окислению.



**Рис. 12.** Изменение содержания Cr (а) и Si (б) в матричной  $\gamma$ -фазе в поверхностной зоне сплава HP40NbTi по данным РСМА

Сравнение кинетики окисления сплава, полученного статическим и центробежным литьем, целесообразно проводить по удельным характеристикам процесса. Показательной величиной для этого является удельный привес  $\Delta m/S$  – отношение увеличения массы к площади внешней поверхности образца. На рис. 13 показана кинетика удельного роста окалины на образцах сплава при окислении на воздухе при 800 °С.



**Рис. 13.** Удельный привес  $\Delta m/S$  образцов сплава HP40NbTi статического литья (1) и центробежного литья (2) в зависимости от времени окисления на воздухе при 800 °С

Зависимости величины  $\Delta m/S$  образцов статического и центробежного литья сплава HP40NbTi пересекаются после  $\sim 120$  мин при значении  $\Delta m/S \approx 0,002$  г/см<sup>2</sup> (рис. 13). Эта величина соответствует толщине окалины, состоящей из оксидов хрома, равной 4 мкм. Когда величина  $\Delta m/S$  становится  $> 0,002$  г/см<sup>2</sup>, скорость окисления сплава статического литья существенно замедляется, а центробежнолитого – увеличивается. Таким образом, толщина окалины  $\sim 4$  мкм, является критической для мелкозернистой структуры центробежного литья, поскольку при большей толщине окалина, вероятно, становится подверженной растрескиванию. Скорость окисления сплава статического литья с крупнозернистой дендритной структурой  $\gamma$ -фазы, уменьшается во времени по параболическому закону.

Скорость окисления центробежнолитого сплава с мелкозернистой структурой с тонкими столбчатыми дендритами  $\gamma$ -фазы, возрастает во времени. Удельный привес центробежнолитого HP40NbTi сплава при окислении длительностью  $< 2$  ч меньше, чем при статическом литье, а при увеличении длительности окисления значительно больше, составляя по сравнению со статическим литьем 120% после 3 ч и 140% после 6 ч.

### Общие выводы

1. На основе металлографического анализа с использованием методов электронной микроскопии изучена структурная нестабильность литых жаростойких жаропрочных сплавов системы Fe-25Cr-35Ni (HP40NbTi) при сверхвысоких температурах (до  $0,85 T_{sol}$ ) и длительной выдержке (до 500 ч) в окислительной среде (воздух) и обоснована их работоспособность при длительной эксплуатации в условиях нефтехимических производств.

2. Предложен метод металлографического анализа многофазных сплавов, основанный на совместном использовании экспериментальных данных рентгеноспектрального микроанализа и цифровой обработки электронно-микроскопических изображений структуры, обеспечивающий возможность получения количественной оценки размеров, морфологии и химического состава дисперсных включений фаз. Опробование метода применительно к дисперсно-упрочненному сплаву HP40NbTi показало его точность и достоверность достаточную для оценочного анализа микроструктуры.

3. Структура сплава HP40NbTi в литом состоянии состоит из матричной  $\gamma$ -фазы, карбидов на основе хрома и карбидов ниобия. При длительной высокотемпературной выдержке структура и фазовый состав сплава претерпевают непрерывную трансформацию: растворяются и образуются карбиды, карбонитриды и промежуточные интерметаллиды. При этом в сплаве формируется устойчивая упорядоченная термодинамически неравновесная структура, обеспечивающая его высокое сопротивление внешнему воздействию в экстремальных условиях эксплуатации.

4. Получены количественные зависимости изменения содержания карбидных фаз и их морфологических параметров в структуре литого сплава HP40NbTi в процессе длительной высокотемпературной выдержки ( $1150$  °C, 2-500 ч). При выдержке в структуре сплава значительно увеличивается содержание карбидов хрома за счет перехода первичных карбидов  $M_7C_3$  (масс. %: 74-75 Cr, 7-9 Fe,  $\sim 1$  Ni) с соотношением C:M = 0,43 в карбиды  $M_{23}C_6$  (масс. %: 69-70 Cr, 10-12 Fe, 4-5 Ni) с соотношением C:M = 0,26. Наибольшие изменения карбидной фазы  $M_7C_3$  происходят в течение первых 2-10 ч выдержки литого сплава. Карбиды ниобия соответствуют формуле NbC (масс. %:  $\sim 75$  Nb;  $\sim 2$  Cr, Fe и Ni каждого) с соотношением C:M = 0,13.

5. При длительной высокотемпературной выдержке в структуре литого сплава HP40NbTi образуется интерметаллическая фаза с условной формулой  $Cr_7Ni_5Si_3N_3FeNb$  с размерами частиц 2-10 мкм. Образование и рост в структуре сплава интерметаллидных фаз с высоким содержанием кремния (по сравнению со средней концентрацией в сплаве) на границах карбидов ниобия NbC и хрома  $M_{23}C_6$  с матричной  $\gamma$ -фазой может создавать частичную защиту упрочняющих карбидных фаз от окисления и способствовать повышению его работоспособности в условиях нефтехимических производств.

6. Выявлены механизм и кинетика процесса длительного высокотемпературного окисления сплава  $\text{HP40NbTi}$  на воздухе и установлена роль основных химических элементов состава ( $\text{Cr}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ ) в обеспечении его жаростойкости. Высокотемпературное окисление  $\text{HP}$  сплавов является многостадийным процессом с участием всех основных элементов химического состава, определяющимся его многокомпонентным составом и многофазной структурой и зависящим от условий его кристаллизации и эксплуатации, происходящей с расходом ресурса материала.

7. Процессы, происходящие в сплавах  $\text{HP40NbTi}$  при высокотемпературном окислении, являются уникальными для каждой из фаз, присутствующих в структуре, и определяются их химическим составом. Окисление фаз в сплаве имеет неустойчивый характер, при котором химический состав фаз непрерывно изменяется в зависимости от их положения относительно окружающей среды (в поверхностном слое или в объеме сплава), температуры и длительности выдержки. Содержание кислорода и металлических элементов в локальных объемах продуктов окисления, образующихся как на разных фазах, так и на разных частицах одинаковых фаз, может изменяться в широких пределах. После длительной высокотемпературной эксплуатации сплава процесс окисления основных фаз, вероятно, приходит к некоторому предельному состоянию. Степень высокотемпературного окисления фаз, составляющих структуру сплава  $\text{HP40NbTi}$ , определяется активностью входящих в них металлических элементов по отношению к кислороду и уменьшается в ряду: карбид ниобия, карбид хрома, интерметаллические фазы, матричная  $\gamma$ -фаза.

8. Процесс высокотемпературного окисления сплава  $\text{HP40NbTi}$  происходит под действием различных взаимно связанных механизмов. После длительного окисления в поверхностной области сплава устанавливается условное равновесие: образование двухслойной окалины (на основе хрома или никеля) и внутреннее окисление обедняют диффузионную зону хромом и кремнием, которое компенсируется диффузией этих элементов, а также никеля и железа из объема металла к поверхности (по условиям баланса вещества). Процесс лимитируется диффузией хрома и кремния и замедляется со временем из-за увеличения глубины диффузионной зоны и образования «барьерного» слоя оксидов кремния в поверхностном слое сплава. Это не предотвращает окисление сплава  $\text{HP40NbTi}$  в условиях эксплуатации, но существенно снижает его скорость, что определяет жаростойкость сплава.

9. Высокотемпературное окисление жаростойких жаропрочных сплавов  $\text{HP40NbTi}$  является физико-химическим процессом, который, кроме температуры и времени выдержки, в значительной степени определяется структурой сплава. Процесс окисления протекает в неустойчивом режиме с чередующимися кратковременными периодами скачкообразного прироста и снижения массы образцов. Вероятной причиной скачкообразного характера окисления сплава является периодическое разрушение оксидной пленки на поверхности заготовки вследствие различия в скорости ее роста на разных фазах, а также на соседних частицах одинаковых фаз из-за разной их кристаллографической ориентации.

10. Кинетика окисления сплава зависит от дисперсности его структуры. Скорость окисления сплава, изготовленного статическим литьем, имеющего крупнозернистую дендритную структуру  $\gamma$ -фазы, уменьшается во времени условно по параболическому закону. Скорость окисления центробежнолитого сплава, имеющего мелкозернистую структуру с тонкими столбчатыми дендритами  $\gamma$ -фазы,

возрастает во времени на последовательных этапах окисления из-за большей склонности к разрушению окалины, образующейся на дисперсных фазах.

**Основные положения диссертации отражены в следующих работах:**

1. Kondrat'ev S.Yu, Anastasiadi G.P., Ptashnik A.V., Petrov S.N. The mechanisms of scale and subsurface diffusion zone formation of heat-resistant HP40NbTi alloy at long-term high-temperature exposure // *Materialia*. 2019. V. 7. 100427
2. Kondrat'ev S.Yu., Anastasiadi G.P., Ptashnik A.V., Petrov S.N. Evolution of the microstructure and phase composition of a subsurface of cast HP-type alloy during a long-term high-temperature aging // *Materials Characterization*. 2019. V.150. P.166-173.
3. Kondrat'ev S.Y., Anastasiadi G.P., Ptashnik A.V., Petrov S.N. Kinetics of the high-temperature oxidation of heat-resistant statically and centrifugally cast HP40NbTi alloys // *Oxidation of Metals*. 2019. V. 91. Is. 1-2. P. 33-53.
4. Kondrat'ev S.Y., Anastasiadi G.P., Petrov S.N., Ptashnik A.V. Kinetics of the formation of intermetallic phases in HP-type heat-resistant alloys at long-term high-temperature exposure // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 2017. V. 48. Is. 1. P. 482-492.
5. Kondrat'ev S.Yu., Anastasiadi G.P., Petrov S.N., Ptashnik A.V., Svyatysheva E.V. Morphological characteristics of chromium carbides in HP40NbTi refractory alloys in cast condition and after high-temperature holds // *Metal Science and Heat Treatment*. 2016. V. 58. № 1-2. P. 19-26.
6. Kondrat'ev S.Yu., Fuks M.D., Anastasiadi G.P., Ptashnik A.V., Svyatysheva E.V. Assessment of operability of the heat resisting HP40Nb at overheats 1150 °C // *Materials Physics and Mechanics*. 2016. V. 25. № 1. P. 56-61.
7. Kondrat'ev S.Yu., Ptashnik A.V., Anastasiadi G.P., Petrov S.N. Analysis of transformations of carbide phases in alloy 25Cr35Ni by the method of quantitative electron microscopy // *Metal Science and Heat Treatment*. 2015. V. 57. № 7-8. P.402-409.
8. Kondrat'ev S.Yu., Anastasiadi G.P., Ptashnik A.V. Microstructural evolution of heat-resistant HP alloys under long-time operation at high temperatures // *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. 2016. № 3. С. 72-80.
9. Кондратьев С.Ю., Фукс М.Д., Анастасиади Г.П., Пташник А.В., Святышева Е.В. Оценка работоспособности жаропрочного сплава HP40Nb при перегревах до 1150 °C // *Физика и механика материалов*. 2016. Т. 25. № 1. С. 56-61.
10. Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Петров С.Н., Пташник А.В., Святышева Е.В. Морфологические характеристики карбидов хрома в жаропрочных сплавах HP40NbTi в литом состоянии и после высокотемпературной выдержки // *МиТОМ*. 2016. № 1. С. 22-29.
11. Пташник А.В., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Петров С.Н. Превращения упрочняющих карбидных фаз в жаропрочных сплавах HP40Nb при высокотемпературной эксплуатации // *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. 2015. № 3. С. 40-53.
12. Кондратьев С.Ю., Пташник А.В., Анастасиади Г.П., Петров С.Н. Анализ превращений карбидных фаз в сплаве 25Cr35Ni методом количественной электронной микроскопии // *МиТОМ*. 2015. № 7. С. 36-43.
13. Пташник А.В. Метод количественного анализа структуры сплавов с дисперсными включениями с использованием электронной микроскопии // *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. 2015. № 2. С. 126-140.
14. Кондратьев С.Ю., Пташник А.В., Анастасиади Г.П., Петров С.Н. Количественная оценка содержания фаз в жаропрочных сплавах X25H35 // *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. 2014. № 2. С. 121-127.