



УДК 669.1.017:669.018.44:669:018.28

*Г.П. Анастасиади, С.Ю. Кондратьев, М.Д. Фуks*

## **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЖАРОПРОЧНОГО ЖАРОСТОЙКОГО СПЛАВА 45X26H33C2B2**

*G.P. Anastasiadi, S.Yu. Kondrat'yev, M.D. Fuks*

### **HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF THE HEAT RESISTING HEAT-RESISTANT ALLOY 45H26N33S2B2**

Исследован процесс окисления сплава 45X26H33C2B2 при температурах 400–1150 °С на воздухе и в вакууме ( $10^{-2}$  мм рт. ст.). Представлены экспериментальные кривые содержания кислорода на поверхности различных фаз в структуре сплава после высокотемпературной выдержки различной длительности. Выявлен сложный характер процесса окисления, связанный с многофазностью структуры сплава. Установлена высокая стойкость сплава к окислению.

ЛИТЫЕ ЖАРОПРОЧНЫЕ ЖАРОСТОЙКИЕ СПЛАВЫ. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ. МИКРОСТРУКТУРА. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ.

Process of oxidation of an alloy 45H26N33S2B2 is investigated at temperatures of 400–1150 °C on air and in vacuum ( $10^{-2}$  mm of mercury). Experimental curve contents of oxygen on a surface of various phases in alloy structure after high-temperature endurance of various duration are submitted. Difficult nature of process of the oxidation, connected with multiphase of structure of an alloy, is revealed. High resistance of an alloy to oxidation is established.

CAST HEAT RESISTING HEAT-RESISTANT ALLOYS. HIGH-TEMPERATURE OXIDATION. MICROSTRUCTURE. PHASE COMPOSITION.

Высокотемпературное окисление жаропрочных жаростойких сплавов системы 25Cr–35Ni–C–Si–Nb — неизбежный процесс, происходящий в них при длительной эксплуатации. Особенности окисления этих сплавов связаны с их многофазной структурой, формирующейся в литом состоянии, которая в исходном состоянии включает: стабильную матричную  $\gamma$ -фазу на железо-хром-никелевой основе; эвтектику, расположенную по границам дендритных ячеек и состоящую из карбида на основе хрома ( $M_7C_3$ ) и матричной фазы; равномерно распределенный в матрице карбид ниобия (NbC) [1]. При длительной выдержке в интервале рабочих температур 700–1200 °С карбидные фазы в структуре непрерывно взаимодействуют с матрицей, образуя промежуточные фазы переменного состава, обозначаемые как  $\gamma'$  и  $\gamma''$  и содержащие в разных соотношениях никель, хром, железо, ниобий, кремний, азот и другие химические элементы, входящие в состав сплава [2, 3]. По-

ведение различных исходных и промежуточных фаз в структуре сплавов рассматриваемой системы компонентов при длительной высокотемпературной выдержке в среде, содержащей окислители ( $O_2$ , CO,  $CO_2$  и др.), кардинальным образом различается. По уровню сопротивления окислению фазы в сплавах данной системы можно ранжировать от большего к меньшему в виде следующего ряда: карбиды на основе хрома, матрица, промежуточные фазы, карбиды на основе ниобия. При этом возможно также протекание процесса внутреннего окисления активных элементов состава — кремния, титана, алюминия, хрома и др. — при диффузии анионов кислорода через пленку окалины в сплав. Одновременно элементы, имеющие высокую летучесть, — хром, марганец и др. — при высокой температуре интенсивно испаряются в окружающую среду, существенно нарушая исходное оптимальное соотношение химических компонентов в сплаве и снижая за счет этого его сопротивление окислению. В ряде случаев это может приводить к катастрофическому окисле-

нию с уносом части массы сплава в окружающую среду [4–6].

Исходное положение теории окисления — «оксидный слой является плотной, идеально прилегающей к сплаву окалиной», являющееся справедливым при окислении некоторых особо чистых металлов (никель, медь, алюминий и др.), в случае окисления сплавов, содержащих несколько химических элементов и неизбежные сопутствующие примеси, практически не выполняется. Причины последнего в таких сплавах: образование в формирующихся оксидах большого числа дефектов структуры различной природы; присутствие в структуре фаз с различной склонностью к окислению и их трансформация при эксплуатационных температурах; наличие при эксплуатации рабочих напряжений и термических циклов и др. Эти факторы неизбежно приводят к разрушению структуры оксидных пленок на поверхности сплавов и снижению их защитных функций в процессе эксплуатации [7–9].

Общие соображения, связанные с влиянием диффузионных процессов на кинетику образования оксидных пленок в жаростойких сплавах при температуре эксплуатации, подтверждаются непосредственными надежными измерениями коэффициентов диффузии, проведенными с использованием изотопов кислорода ( $O^{18}$ ) и элементов, обеспечивающих жаростойкость сплавов — никеля, хрома, кобальта и др. Например, полученные по результатам непосредственных измерений в экспериментах с изотопами выражения для расчета коэффициентов диффузии ионов кислорода и металлов имеют вид [8, 10, 11]:

для диффузии кислорода в оксиде никеля (NiO)

$$D(O) = 10^{-5} \exp(-54000/RT),$$

$$D(Ni) = 1,5 \cdot 10^{-2} \exp(-58000/RT);$$

для диффузии кислорода в оксиде кобальта (CoO)

$$D(O) = 10^{-6} \exp(-36000/RT),$$

$$D(Co) = 5 \cdot 10^{-3} \exp(-38390/RT);$$

для диффузии хрома в оксиде  $Cr_2O_3$

$$D(Cr) = 2 \cdot \exp(-70\,000/RT),$$

$$D(O) = 6,7 \cdot 10^{-2} \exp(-76000/RT).$$

Соответственно значения коэффициентов диффузии кислорода и хрома для температуры 1200 °C равны

$$D(O) = 1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$$

с разбросом  $10^{-15}$ – $10^{-17}$   $\text{см}^2/\text{с}$ ;

$$D(Cr) = 10^{-11}$$
– $10^{13}$   $\text{см}^2/\text{с}$ .

Такие большие значения коэффициентов диффузии хрома по сравнению с кислородом получены, несмотря на то, что эксперименты проводили на монокристаллах оксидов с контролируемой малодефектной структурой.

На практике реальная структура оксида, образующаяся на поверхности жаростойкого сплава системы 25Cr-35Ni-C-Si-Nb, формируется в нестационарных условиях и является полиэдрической, причем диффузионная проницаемость оксида по границам зерен значительно — на порядки величины — выше, чем по объему, а сама структура сплава неустойчива и при высоких температурах склонна к собирательной рекристаллизации, образованию трещин и летучих соединений, вызывающих ее деструкцию в процессе окисления.

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 определенных состава сплава, технологии производства деталей и рабочей среды.

Целью нашей работы было исследование процесса окисления сплавов системы 25Cr-35Ni-C-Si-Nb при температурах 600–1150 °C и оценка их жаростойкости в условиях, соответствующих эксплуатационным для высокотемпературных установок пиролиза в нефтехимической промышленности.

#### Материал и методика эксперимента

Материал исследования — жаропрочный сплав 45X26H33C2B2, разработанный ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» и используемый для изготовления радиантных змеевиков высокотемпературных установок пиролиза [12]. Сплав выплавливали в индукционной печи емкостью 500 кг на чистых шихтовых материалах и разливали в песчаные формы — стандартные клиновые литейные пробы (ГОСТ 977–88). Фактический химический состав, %, исследованного сплава:

C .....	0,46
Si .....	1,73
Mn .....	1,31

Cr .....	25,5
Ni .....	35,6
Nb .....	1,60
W .....	0,59
Mo .....	0,31
Ti .....	0,21
N .....	0,05
Fe .....	Ост.

Для оценки жаростойкости использовали образцы сплава размером 10×10×15 мм.

Испытания проводили с использованием вакуумной камеры с водяным охлаждением и вольфрамовым нагревателем. Установка позволяет поддерживать вакуум на уровне  $10^{-2}$ – $10^{-3}$ . Контроль температуры осуществляется термопарой типа ВР (W-Re), закрепленной в середине образца и выведенной через специальное вакуумное уплотнение. Точность измерения температуры образца составляла  $\pm 2$  °С.

После высокотемпературной выдержки в интервале 400–1150 °С в воздушной среде и вакууме измеряли глубину окисленного слоя и исследовали вглубь от поверхности структуру, фазовый состав сплава и характер распределения химических элементов.

Исследование микроструктуры сплава выполняли на оптическом металлографическом

микроскопе Carl Zeiss Axiovert 40 при увеличениях  $\times 50$ – $1000$  с применением программы автоматического количественного анализа изображений согласно ASTM E 1245–03. Микрорентгеноспектральный анализ распределения элементов в матрице и состава фаз проводили на установке Tescan VEGA 5136 LM с точностью определения концентрации (% , относительн.): для Fe, Ni, Cr, Si, Nb, Mo, W, Ti — 3 %; для С, N — 20 %. Для выявления структуры сплава применяли электролитическое травление в 10-процентной щавелевой кислоте. Изготовление и подготовку шлифов выполняли на оборудовании фирмы «Buehler» согласно стандарту ASTM E 3–95. Структуру сплава исследовали с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D FEG.

#### Результаты экспериментальных исследований

Металлографический и микрорентгеноспектральный анализы позволили выявить химический состав первичных и промежуточных фаз, образующихся в структуре сплава 45X26H33C2B2 при кристаллизации и высокотемпературной выдержке. Экспериментальные результаты, полученные для матричной, карбидных и интерметаллидных фаз, приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Химический состав фаз (матрица, карбиды и интерметаллиды), образующихся в структуре сплава 45X26H33C2B2 при первичной кристаллизации и длительной высокотемпературной выдержке**

№	Состояние сплава и режим нагрева	Фаза и ее расположение в структуре	Условная формула фазы	Содержание основных химических элементов, % ат.
1	Исходное литое	Матричный твердый раствор	—	3,8Si; 0,9Mn; 25,0Cr; 33,0Ni; 36,5Fe; 0,5Nb
2	Исходное литое	В эвтектике	$M_7C_3$	9,1C, 78,8Cr, 8,4Fe, 1,6Ni, 0,7Mo, 1,4W
3	Исходное литое	В матрице	NbC	11,7C, 84,8Nb, 0,8Ti, 1,2Cr, 0,7Fe, 0,8Ni
4	1150 °С, 100 ч	Матричный твердый раствор	—	4,3Si; 0,9Mn; 24,0Cr; 33,5Ni; 36,7Fe; 0,5Nb
5	1150 °С, 50 ч	В эвтектике	$M_{23}C_6$	5,3C, 73,5Cr, 12,3Fe, 4,4Ni, 1,2Mo, 3,3W
6	1150 °С, 50 ч	$\gamma'$ -фаза на границе карбида ниобия хрома и матрицы	$Cr_7Ni_5Si_3N_3FeNb$	14,2Si; 35,3Cr; 26,6Ni; 4,5Fe; 6,0Nb; 13,4N

Окончание табл. 1

№	Состояние сплава и режим нагрева	Фаза и ее расположение в структуре	Условная формула фазы	Содержание основных химических элементов, % ат.
7	1150 °С, 100 ч	Центр $\gamma'$ -фазы, расположенной в матрице	$Cr_7Ni_5Si_3N_3FeNb$	14,5Si; 33,8Cr; 27,0Ni; 4,6Fe; 6,3Nb; 13,8N
		Край $\gamma'$ -фазы, расположенной в матрице	$Cr_7Ni_5Si_3N_3Fe_3Nb$	11,8Si; 31,7Cr; 27,6Ni; 11,7Fe; 4,6Nb; 12,6N
8	1150 °С, 50 ч	$\gamma''$ -фаза на границе с карбидом ниобия	$Cr_5NiFe$	66,0Cr; 14,3Fe; 14,3Ni
9	1150 °С, 2 ч	$\gamma'$ -фаза внутри карбида ниобия	$Fe_7Cr_4Ni_8Si$	35,0Fe; 20,0Cr; 40,0Ni; 5,0Si

Из полученных результатов видно, что химический состав матричного твердого раствора и карбида ниобия остается стабильным при длительной высокотемпературной выдержке, а первичный эвтектический карбид на основе хрома —  $M_7C_3$  — преобразуется в карбид  $M_{23}C_6$ . Состав промежуточных интерметаллидных фаз непрерывно изменяется. Очевидно, что стойкость к окислению кардинально различных по химическому составу структурных составляющих (см. например, строки 6 и 8 табл. 1) должна существенно различаться.

Анализ микроструктуры литого сплава 45X26H33C2B2 после выдержки при температуре

600 °С на воздухе показал, что характер окисления разных фаз в нем, действительно, значительно различается (рис. 1). Количественно это подтверждается результатами определения химического состава окисленного слоя на поверхности различных фаз (табл. 2). Наибольшему окислению подвергается карбид ниобия, причем равномерно по всей поверхности образца (рис. 2).

Установленные закономерности окисления фаз в сплаве 45X26H33C2B2 сохраняются и при температуре выдержки 800 °С (табл. 3). Следует отметить, что степень окисления фаз при повышении температуры выдержки от 600 до 800 °С увеличивается (табл. 2, 3).

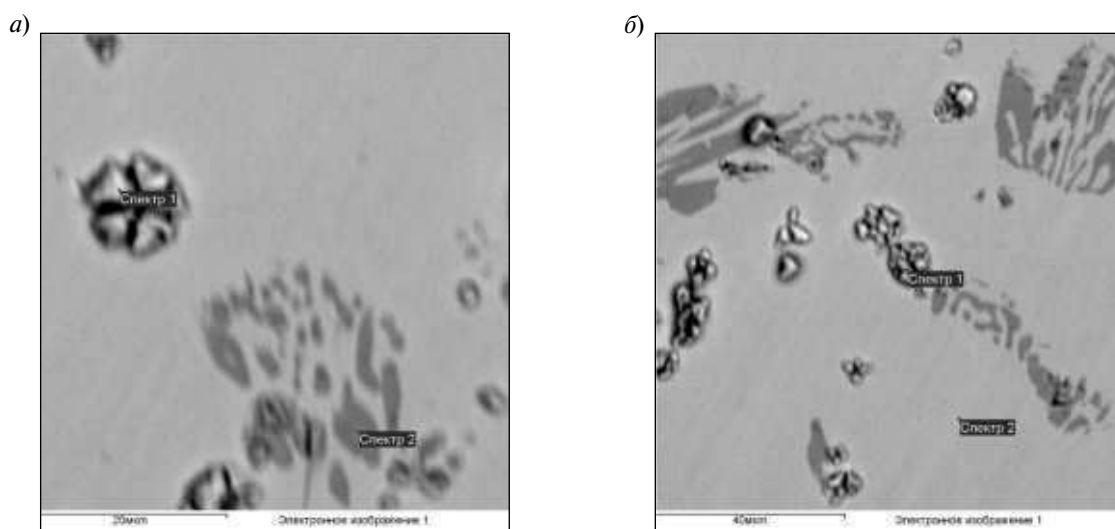


Рис. 1. Характер окисления карбида ниобия (а, спектр 1), карбида хрома (а, спектр 2) и матрицы (б, спектр 2) в структуре литого сплава 45X26H33C2B2 после выдержки при 600 °С в течение 10 мин на воздухе. РЭМ

Таблица 2

Химический состав поверхности фаз в структуре литого сплава 45X26H33C2B2 после выдержки при температуре 600 °С длительностью 10 мин на воздухе

Фаза	Спектр на рис. 1	Содержание химических компонентов, % масс.							
		O	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Nb	W
Карбид ниобия Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (условно)	1, рис. 1, а	32,5	–	0,6	3,4	3,8	2,6	56,5	0,6
Карбид ниобия Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (условно)	1, рис. 1, б	30,0	–	–	1,7	2,1	1,9	64,2	–
Карбид хрома	2, рис. 1, а	1,5	–	–	78,6	12,3	5,8	–	1,7
Матрица	2, рис. 1, б	2,8	1,9	–	22,4	37,1	34,8	0,3	–

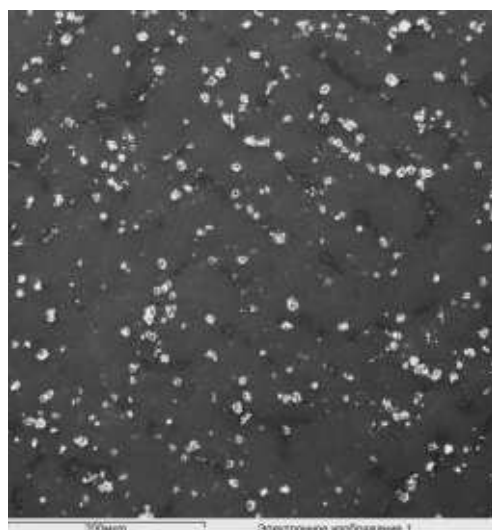


Рис. 2. Панорама равномерного окисления карбида ниобия в структуре литого сплава 45X26H33C2B2 после выдержки при температуре 600 °С длительностью 10 мин на воздухе. РЭМ

Таблица 3

Химический состав поверхности фаз в структуре литого сплава 45X26H33C2B2 после выдержки при температуре 800 °С длительностью 10 мин на воздухе

Фаза	Условная формула	Содержание химических компонентов, % масс.						
		O	Si	Cr	Fe	Ni	Nb	W
Матрица	γ-фаза, окислена	7,2	1,9	22,8	32,8	30,4	0,2	–
Карбид ниобия	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	38,2	0,8	10,1	10,7	8,9	30,3	–
Карбид хрома	Оксидная пленка на карбиде	5,0	0,2	83,2	9,6	1,7	0,2	–

Характерно, что окисление фаз в структуре сплава наблюдается также и после высокотемпературной выдержки в вакууме, однако активность этого процесса в вакууме незначительна, причем и в этом случае наиболее интенсивно окисляется карбид ниобия (табл. 4).

Для количественной оценки жаростойкости литого сплава 45X26H33C2B2 в условиях работы высокотемпературных установок нефтехимической промышленности исследовали образцы

после испытаний на длительную прочность при температуре 1150 °С на воздухе при внешнем напряжении 6 МПа. Длительность испытаний до момента разрушения образцов сплава составила более 550 часов.

Анализ структуры сплава после длительного нагружения при 1150 °С показал существенное окисление всех фаз на поверхности образцов. Однако глубина окалины относительно невелика, составляет величину 15–25 мкм (рис. 3).

Таблица 4

**Химический состав поверхности фаз в структуре литого сплава 45X26H33C2B2 после выдержки при температуре 800 °С длительностью 10 мин в вакууме**

Фаза и ее условная формула	Содержание химических компонентов, % масс.						
	O	Si	Cr	Fe	Ni	Nb	W
Матрица	4,6	1,7	20,3	33,8	32,5		6,1
Карбид ниобия Nb <sub>2</sub> O (условно)	7,2	—	3,0	0,7	1,1	87,8	1,65
γ'-фаза, Cr <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>3</sub> FeNb	4,8	7,2	35,5	5,7	34,0	8,2	3,4
Карбид хрома	5,7	—	83,9	3,7	0,5	0,4	4,6

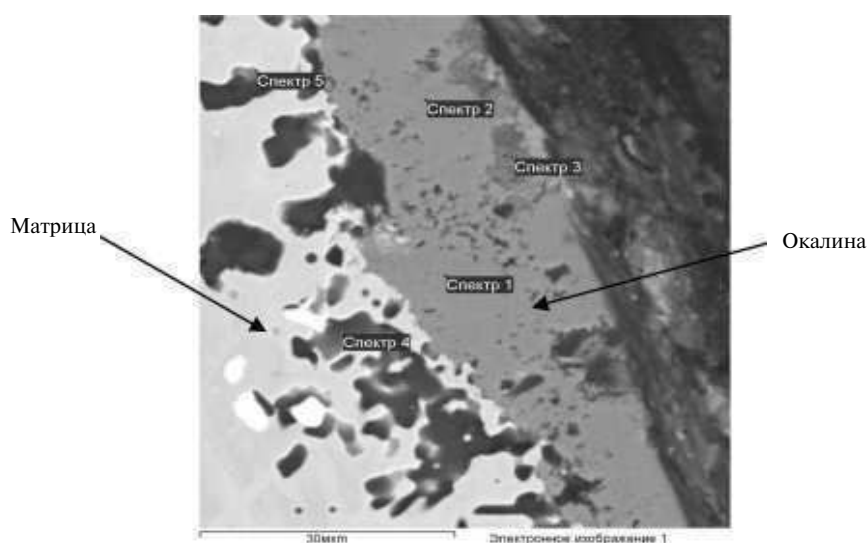


Рис. 3. Микроструктура окалины и окисленного поверхностного слоя образца литого сплава 45X26H33C2B2 после выдержки при температуре 1150 °С длительностью 565 ч под напряжением 6 МПа на воздухе. РЭМ

Наибольшему окислению по сравнению с другими фазами, присутствующими в структуре сплава, как и при температурах 600–800 °С, подвергается карбид ниобия. В этом случае (при 1150 °С) он практически отсутствует в окисленном слое образца в результате окисления и сублимации. Промежуточные интерметаллидные фазы, наоборот, являются наиболее устойчивыми к окислению даже при такой высокой температуре. Стойкость к окислению карбидов хрома сопоставима с матрицей (табл. 5).

### Обсуждение результатов

Обобщенные результаты определения химического состава оксидной пленки, образующейся на разных фазах в структуре литого сплава 45X26H33C2B2 при высокотемпературной выдержке при различных температурах на воздухе и в вакууме, приведены в табл. 6 и на рис. 4.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что наименее устойчивой фазой в структуре сплава является карбид ниобия. Интенсивное окисление карбида ниобия

Таблица 5

**Химический состав оксидов в слое окалины и фаз в структуре окисленного слоя на поверхности образца литого сплава 45X26H33C2B2 после выдержки при температуре 1150 °С длительностью 565 ч под напряжением 6 МПа на воздухе**

Фаза (условно)	Спектр на рис. 3	Содержание химических компонентов, % масс.					
		O	Si	Cr	Fe	Ni	Nb
CrO <sub>2</sub>	1 (в окалине)	37,0	0,7	61,8	0,5	–	–
CrO <sub>2</sub>	2 (в окалине)	36,9	0,4	62,1	0,5	–	–
M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> {(CrSi) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> }	3 (в окалине)	32,1	12,4	55,4	–	–	–
MO <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> )	4 (в матрице)	44,5	22,5	3,0	8,4	8,2	13,3
γ'-фаза (окислена)	5 (в матрице)	19,2	10,3	8,8	29,6	27,2	4,9

Таблица 7

**Содержание кислорода, % масс. в фазах, присутствующих в структуре литого сплава 45X26H33C2B2 после высокотемпературной выдержки на воздухе (p = 1 атм.) или в вакууме (p = 10<sup>-2</sup> мм рт.ст.)**

Фаза	Содержание кислорода (% масс.) после выдержки сплава при разных условиях					
	400 °С, 10 мин, вакуум	600 °С, 10 мин, вакуум	600 °С, 10 мин, воздух	800 °С, 10 мин, вакуум	800 °С, 10 мин, воздух	1150 °С, 565 ч, воздух
Матрица – γ-твердый раствор	0,8–1,5	2,4–2,6	2,3–3,1	4,1–5,8	6,7–8,3	10,6–11,9
γ'-фаза – Cr <sub>7</sub> Ni <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> N <sub>3</sub> FeNb	–	1,6–2,0	1,3–2,1	4,0–6,9	9,2–11,0	18,2–19,9
γ'-фаза – Fe <sub>7</sub> Cr <sub>4</sub> Ni <sub>8</sub> Si	–	–	–	4,3–5,2	–	–
Карбид хрома	–	1,9–2,3	1,5–4,6	3,4–3,7	5,0–5,7	6,5–7,4
Карбид ниобия	2,9–3,6	3,2–3,7	30,0–32,5	4,2–7,2	32,6–34,2	37,3–38,4
Окалина – CrO <sub>2</sub> (рис. 3, спектры 1, 2)	–	–	–	–	–	36,2–37,5
Окалина – Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (рис. 3, спектр 3)	–	–	–	–	–	30,2–33,1
Оксид MO <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> ) в матрице под окалиной (рис. 3, спектр 4)	–	–	–	–	–	42,4–45,5
γ'-фаза (окислена) в матрице под окалиной (рис. 3, спектр 5)	–	–	–	–	–	7,8–20,2

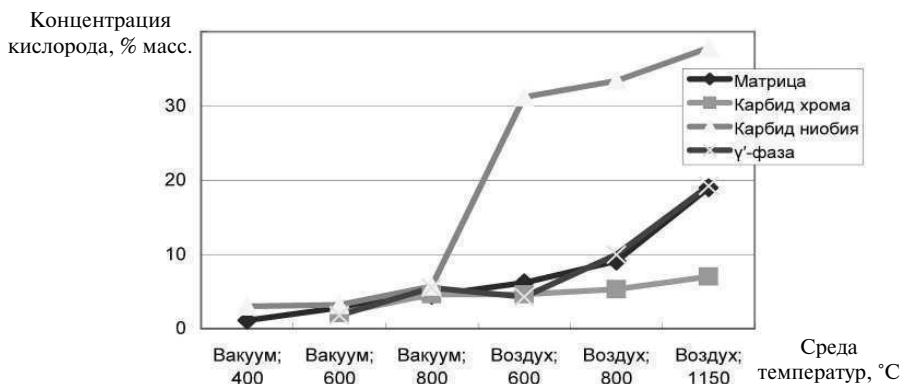


Рис. 4. Содержание кислорода в фазах, присутствующих в структуре литого сплава 45X26N33C2B2 после высокотемпературного окисления при различных условиях

начинается при температуре 600 °С, а матрицы и промежуточной интерметаллидной γ'-фазы — при 800 °С. Характерно, что при образовании окисной пленки на γ'-фазе в ней происходит избирательное окисление кремния, содержание которого определяет в этом случае интенсивность накопления кислорода. Так, после выдержки одинаковой длительности при температуре 1150 °С концентрация кислорода в γ'-фазе переменного состава увеличивается от 8,4 до 10,4 и 15,6 % масс. при содержании кремния соответственно 8,3, 10,6 и 17,3 % масс.

Карбиды хрома относительно стабильны к окислению до температуры 1150 °С. Так, плотная пленка окалины толщиной до 15–25 мкм, образующаяся на поверхности образцов при температуре 1150 °С после выдержки длитель-

ностью 565 ч, состоит из оксидов на основе хрома с условной формулой CrO<sub>1,93</sub> при недостатке кислорода (CrO<sub>2</sub>) и оксида на основе хрома и кремния Cr<sub>1,06</sub>Si<sub>0,44</sub>O<sub>2</sub> с условной формулой M<sub>2</sub>O<sub>2,66</sub> также при недостатке кислорода (M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Полученные результаты показывают, что концентрация кислорода в окружающей среде (вакуум — 10<sup>-2</sup> мм рт. ст., воздух — 1 атм.) несущественно влияет на интенсивность окисления фаз в структуре сплава 45X26N33C2B2 при температурах 400–800 °С, кроме карбида ниобия, который начинает интенсивно окисляться на воздухе при 600 °С, а в вакууме — при 800 °С (табл. 6, рис. 5, 6).

Интенсивное окисление ниобия на воздухе при температурах начиная с 600 °С происходит до образования оксида Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. При этом ниобий

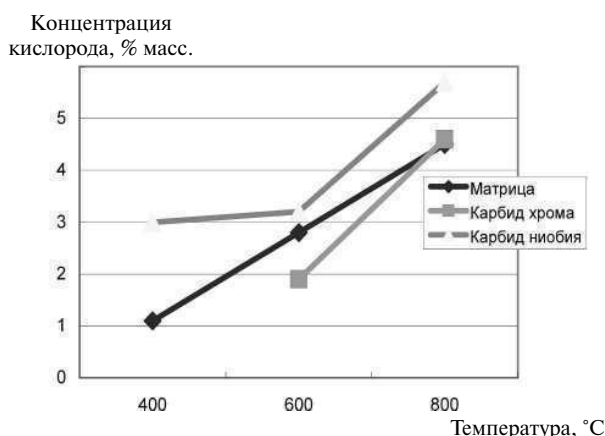


Рис. 5. Влияние температуры на окисление фаз в структуре литого сплава 45X26N33C2B2 при выдержке в вакууме длительностью 10 мин

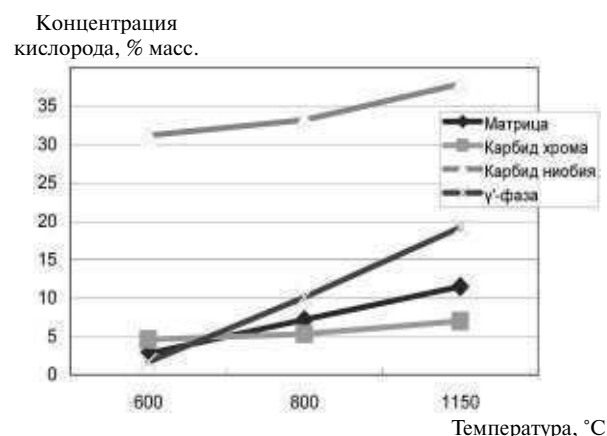


Рис. 6. Влияние температуры на окисление фаз в структуре литого сплава 45X26N33C2B2 при выдержке на воздухе длительностью: 10 мин при 600 и 800 °С и 565 ч при 1150 °С



активно участвует не только в образовании окалины, но и в подповерхностном окислении сплава (см. рис. 3). Однако внутреннее подповерхностное окисление сплава происходит в тонком слое образцов, равном 10–15 мкм и сопоставимом с толщиной образующейся на поверхности окалины (15–25 мкм). Это свидетельствует о примерно равной интенсивности диффузии анионов кислорода в металлическую основу сплава и катионов хрома в окалину, которые лимитируют процессы внутреннего окисления (кислород) и рост пленки окалины (хром).

Промежуточные фазы с повышенной концентрацией кремния, идентифицированные в [2, 3] как  $\gamma'$  и  $\gamma''$ -фазы переменного состава, не содержащие ниобий и азот, подвергаются внутреннему окислению. В этом случае степень окисления зависит от содержания кремния.

Приложение внешних напряжений, соответствующих уровню эксплуатационных 6 МПа, незначительно влияет на структуру и защитные свойства окалины в исследованном сплаве 45X26H33C2B2.

Таким образом, полученные результаты исследования жаростойкости литого сплава 45X26H33C2B2 в интервале температур 400–1150 °С позволили установить, что процесс окисления в нем имеет сложный характер, связанный с многофазностью структуры. Присутствие в исходной литой структуре сплава нескольких фаз

и образование промежуточных фаз при высокотемпературной выдержке, значительно различающихся по химическому составу, определяет избирательный характер окисления.

Первичные фазы в структуре сплава 45X26H33C2B2 — матричный  $\gamma$ -твердый раствор, карбид хрома и карбид ниобия — при нагреве в вакууме до 800 °С окисляются незначительно, причем склонность к окислению увеличивается в таком порядке: карбид хрома, матрица, карбид ниобия. При окислении на воздухе, начиная с 600 °С карбид ниобия с поверхности окисляется практически до образования соединения  $Nb_2O_5$ . С повышением температуры до 1150 °С на поверхности образцов происходит образование плотной окалины толщиной до 15–25 мкм, состоящей из оксидов на основе хрома ( $MO_2$  и  $M_2O_3$ ), которая защищает сплав от дальнейшего интенсивного окисления.

В приповерхностном слое сплава под окалиной, в зоне толщиной 10–15 мкм (при температуре 1150 °С после выдержки 565 ч), происходит внутреннее окисление матрицы и промежуточных интерметаллидных фаз, содержащих кремний, до оксида  $SiO_2$ .

Важно отметить, что наличие внешних напряжений при длительной высокотемпературной выдержке не приводит к разрушению структуры окалины, что обеспечивает сохранение ее защитных свойств при окислении поверхности сплава.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Орыщенко, А.С.** Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 45X26H33C2B2 при температурах эксплуатации. Сообщение 1. Литое состояние [Текст] / А.С. Орыщенко, С.Ю. Кондратьев, Г.П. Анастасиади, М.Д. Фукс, С.Н. Петров // Научно-технические ведомости СПбГПУ.— 2012. № 1 (142).— С. 155–163.
2. **Орыщенко, А.С.** Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 45X26H33C2B2 при температурах эксплуатации. Сообщение 2. Влияние высокотемпературной выдержки [Текст] / А.С. Орыщенко, С.Ю. Кондратьев, Г.П. Анастасиади, М.Д. Фукс, С.Н. Петров // Научно-технические ведомости СПбГПУ.— 2012. № 2-1(147).— С. 217–228.
3. **Рудской, А.И.** Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 45X26H33C2B2 при температурах эксплуатации. Сообщение 3. Меха-
- низ и кинетика фазовых превращений [Текст] / А.И. Рудской, Г.П. Анастасиади, А.С. Орыщенко, С.Ю. Кондратьев, М.Д. Фукс // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Сер. Наука и образование.— 2012. № 3-2(154).— С. 143–150.
4. **Биркс, Н.** Введение в высокотемпературное окисление металлов [Текст] / Н. Биркс, Д. Майер / Пер. с англ. под ред. Е.А. Ульянина.— М.: Metallurgia, 1987.— 184 с.
5. **Войтович, Р.Ф.** Окисление карбидов [Текст] / Р.Ф. Войтович.— Киев: Наукова думка, 1981.— 192 с.
6. **McIntyre, N.** Characterization of Oxide Structures Formed on Nickel-Chromium Alloy During Low Pressure Oxidation at 500–600 °C [Text] / N. McIntyre, N. Chan, C. Chen // Oxidation of Metals.— 1990. Vol. 33, № 5–6.— P. 458–479.
7. **Asteman, H.** Oxidation of 310 (25/20) steel in  $H_2O/O_2$  mixture at 600 °C. Effect of water-vapor-enhanced chro-

mium evaporation [Text] / H. Asteman, J. Svensson, L. Johansson // Corrosion Science.— 2002. № 44.— P. 2635–2649.

8. **Ostwald, C.** Initial oxidation and chromium diffusion. Effects of surface working on 9–20 % Cr steels [Text] / C. Ostwald, H. Grabke // Corrosion Science.— 2004. № 46.— P. 1113–1127.

9. **Angerman, C.L.** Long-Term Oxidation of Superalloys [Text] / C.L. Angerman // Oxidation of Metals.— 1972. Vol. 5, № 2.— P. 149–167.

10. **Papageorgiou, D.G.** Oxygen adatom diffusion on the NiO (001) surface by molecular dynamics simulation

[Text] / D.G. Papageorgiou, T. Karakasidis, G.A. Evangelakis // Physica B: Condensed Matter.— June 2002.— Vol. 318. № 2–3.— P. 211–216.

11. **Akida, K.** Quantitative Prediction of Voids Formation in a Growing Cobaltous Oxide Scale at 1373 K [Text] / K. Akida, M. Ueda, K. Kawamura, E. Maruyama // Materials Transactions.— 2007. Vol. 48, № 11.— P. 2997–3006.

12. **Орыщенко, А.С.** Конструкционные материалы для радиантных змеевиков высокотемпературных установок нефтехимического комплекса [Текст] / А.С. Орыщенко // *Металлург.*— 2008. № 2.— С. 66–68.

## REFERENCES

1. **Oryshchenko A.S., Kondrat'ev S.Yu., Anastasiadi G.P., Fuks M.D., Petrov S.N.** Osobennosti strukturnykh izmenenii v zharoprochnom splave 45Kh26N33S2B2 pri temperaturakh ekspluatatsii. Soobshchenie 1. Litoe sostoianie [Tekst] // *Nauchno-tehnicheskie vedomosti SPbGPU.*— 2012. № 1 (142).— S. 155–163. (rus.)

2. **Oryshchenko A.S., Kondrat'ev S.Yu., Anastasiadi G.P., Fuks M.D., Petrov S.N.** Osobennosti strukturnykh izmenenii v zharoprochnom splave 45Kh26N33S2B2 pri temperaturakh ekspluatatsii. Soobshchenie 2. Vliianie vysokotemperaturnoi vyderzhki [Tekst] // *Nauchno-tehnicheskie vedomosti SPbGPU.*— 2012. № 2-1(147).— S. 217–228. (rus.)

3. **Rudskoi A.I., Anastasiadi G.P., Oryshchenko A.S., Kondrat'ev S.Yu., Fuks M.D.** Osobennosti strukturnykh izmenenii v zharoprochnom splave 45Kh26N33S2B2 pri temperaturakh ekspluatatsii. Soobshchenie 3. Mekhanizm i kinetika fazovykh prevrashchenii [Tekst] // *Nauchno-tehnicheskie vedomosti SPbGPU.*— 2012. № 3-2(154).— S. 143–150. (rus.)

4. **Birks N., Maier D.** Vvedenie v vysokotemperaturnoe okislenie metallov [Tekst] / Per. s angl. pod red. E.A. Ul'ianina.— M.: Metallurgiya, 1987.— 184 s.

5. **Voitovich R.F.** Okislenie karbidov [Tekst].— Kiev: Izd-vo «Naukova dumka», 1981.— 192 s. (rus.)

6. **McIntyre N., Chan N., Chen C.** Characterization of Oxide Structures Formed on Nickel-Chromium Alloy

During Low Pressure Oxidation at 500–600 °C [Tekst] // *Oxidation of Metals.*— 1990. Vol. 33, № 5–6.— P. 458–479. (rus.)

7. **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 [Tekst] // *Corrosion Science.*— 2002. № 44.— P. 2635–2649. (rus.)

8. **Ostwald C., Grabke H.** Initial oxidation and chromium diffusion. Effects of surface working on 9–20 % Cr steels [Tekst] / *Corrosion Science.*— 2004. № 46.— P. 1113–1127. (rus.)

9. **Angerman C.L.** Long-Term Oxidation of Superalloys [Tekst] / *Oxidation of Metals.*— 1972.— Vol. 5, № 2.— P. 149–167. (rus.)

10. **Papageorgiou D.G., Karakasidis T., Evangelakis G.A.** Oxygen adatom diffusion on the NiO (001) surface by molecular dynamics simulation / *Physica B: Condensed Matter.*— June 2002.— Vol. 318, № 2–3.— P. 211–216. (rus.)

11. **Akida K., Ueda M., Kawamura K., Maruyama E.** Quantitative Prediction of Voids Formation in a Growing Cobaltous Oxide Scale at 1373 K / *Materials Transactions.*— 2007. Vol. 48, № 11.— P. 2997–3006. (rus.)

12. **Oryshchenko A.S.** Konstruktsionnye materialy dlia radiantnykh zmeevikov vysokotemperaturnykh ustanovok neftekhimicheskogo kompleksa [Tekst] // *Metallurg.*— 2008. № 2.— S. 66–68. (rus.)

## 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

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

**ФУКС Михаил Дмитриевич** — аспирант, инженер-технолог 2-й категории ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»; 191015, ул. Шпалерная, 49, Санкт-Петербург, Россия

### **AUTHORS**

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

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

**FUKS Mihail D.** — Central Research Institute of Structural Materials «Prometey»; 191015, Shpalernaya Str. 49, St. Petersburg, Russia; e-mail: stoma\_87@mail.ru