

DOI 10.5862/JEST.226.5

УДК 669.1.017:669.018.44:669.018.28:669.018.891:539.25

*А.В. Пташник, С.Ю. Кондратьев,  
Г.П. Анастасиади, С.Н. Петров*

## **ПРЕВРАЩЕНИЯ УПРОЧНЯЮЩИХ КАРБИДНЫХ ФАЗ В ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВАХ HP40Nb ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ**

*A.V. Ptashnik, S.Yu. Kondratyev,  
G.P. Anastasiadi, S.N. Petrov*

## **THE TRANSFORMATIONS OF STRENGTHENING CARBIDE PHASES IN HEAT-RESISTING HP40Nb ALLOYS AT HIGH-TEMPERATURE OPERATION**

Методом количественной металлографии с использованием растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа изучена трансформация упрочняющих карбидных фаз в структуре жаропрочного жаростойкого сплава 25Cr-35Ni-C-Si-Nb серии HP40Nb в процессе длительной выдержки при температуре 1150 °С. Получены зависимости изменения количества и морфологических параметров карбидных фаз в структуре сплавов от времени выдержки при высокотемпературной эксплуатации и проведен их анализ на основе баланса содержания углерода. Установлено, что наибольшие количественные и морфологические изменения карбидной фазы происходят в течение первых 2–10 ч выдержки литого сплава. Показано, что увеличение содержания карбидной фазы в структуре жаропрочного сплава HP40Nb при температурах эксплуатации связано с последовательной трансформацией эвтектических карбидов хрома в направлении  $M7C3 \rightarrow M23C6 \rightarrow M6C$ . Освобождающийся в результате трансформации карбидов хрома углерод образует в матричном  $\gamma$ -твердом растворе вторичные дисперсные карбидные включения правильной формы.

ЛИТЫЕ ЖАРОПРОЧНЫЕ ЖАРОСТОЙКИЕ СПЛАВЫ; МИКРОСТРУКТУРА; ФАЗОВЫЙ СОСТАВ; ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ; КАРБИДНЫЕ ФАЗЫ; ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ.

Transformations of strengthening carbide phases in the structure of a heat resisting heat-resistant alloy 25Cr-35Ni-C-Si-Nb of the HP40Nb series during long endurance at a temperature of 1150 °C were studied by the method of a quantitative metallography with use of raster electronic microscopy and the X-ray spectral microanalysis. Dependences of change of quantity and morphological parameters of carbide phases in structure of the alloy at high-temperature operation are received and explained. It is established that the greatest quantitative and morphological changes of a carbide phase happen during the first 2-10 h endurance of a cast alloy. It is shown that the increase in the maintenance of carbide phases in the structure of a heat resisting HP40Nb alloy at temperatures of operation is connected with consecutive transformation of the eutectic carbides of chrome in the direction:  $M7C3 \rightarrow M23C6 \rightarrow M6C$ . The carbon which is released as a result of transformation of carbides of chrome forms in matrix solid solution secondary disperse a compact form carbide inclusions.

CAST HEAT-RESISTANT HEAT RESISTING ALLOYS; MICROSTRUCTURE; PHASE COMPOSITION; ELECTRON MICROSCOPY; CARBIDE PHASES; PHASE TRANSFORMATIONS.

### **Введение**

Условия работы конструкционных материалов во многих современных отраслях промыш-

ленности экстремальны. Так, высокотемпературные элементы нефтехимического и нефтеперерабатывающего оборудования при эксплуатации подвергаются одновременному

воздействию высоких температур, агрессивной среды и внешней нагрузки. В этих условиях к металлическим материалам предъявляются чрезвычайно высокие требования, причем не только по уровню эксплуатационных свойств, но, главное, по надежности и долговечности. Последнее в наибольшей степени определяется структурной стабильностью материалов в течение длительно-го времени работы оборудования.

Для изготовления труб и фитингов установок риформинга и крекинга, а также радиационных (радиантных) труб широко используются жаропрочные жаростойкие Fe-Cr-Ni-сплавы Н-серий (НК, НТ, НР) [1–3]. Современные НР сплавы третьего поколения имеют сложный химический состав и содержат (% масс.) 0,3–0,6 С, 15–30 Cr, 20–45 Ni, Si, Mo, W, Mn, Ti, Nb, редкоземельные элементы, Fe — остальное. Структура сплавов является многофазной и состоит из пересыщенного твердого раствора  $\gamma$ -Fe-Ni-Cr и карбидов на основе хрома и ниобия ( $Cr_mC_n$  и  $Nb_mC_n$ ) [4, 5]. При высокотемпературной эксплуатации карбидная составляющая в микроструктуре сплавов претерпевает согласно результатам исследований [6–12] непрерывную трансформацию. Характер и скорость изменений упрочняющих карбидных фаз определяют эксплуатационную надежность сплавов. По этой причине для прогнозирования работоспособности таких материалов требуется количественная оценка структурных изменений, протекающих при длительной эксплуатации.

Цель работы — количественное исследование на основе электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа процессов трансформации упрочняющих дисперсных фаз в микроструктуре жаропрочных жаростойких Fe-Cr-Ni-сплавов, протекающих в интервале температур эксплуатации.

#### Материалы и методика эксперимента

Химический состав исследованного сплава НР40Nb (0,45С-26Cr-35Ni-2Si-2Nb) (% масс):

C .....	0,48
Si .....	1,86
Mn .....	0,91
Cr .....	25,4
Ni .....	35,3
Nb .....	1,72
W .....	0,63

Mo .....	0,23
V .....	0,26
Ti .....	0,14
PЗЭ .....	≤ 0,5
Fe .....	ост.

Сплав выплавляли в индукционной печи, отливки изготавливали статическим литьем, используя песчаные формы. Из литых заготовок толщиной 40 мм изготавливали образцы размером 10×10×15 мм. Образцы подвергали термической обработке по следующему режиму: выдержка при 1150 °С длительностью 2, 10, 50, 100 или 500 ч с последующим охлаждением с печью или в воде. Термическую обработку проводили в электрической печи с точностью измерения температуры ± 2 °С.

Для количественного металлографического анализа дисперсных включений в многофазном сплаве применяли метод [13, 14], основанный на совместном использовании экспериментальных данных рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и цифровой обработки электронно-микроскопических изображений структуры, полученных на растровом электронном микроскопе (РЭМ).

Исследование структуры сплава и рентгеноспектральный микроанализ распределения элементов в матрице и состава фаз 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 С — 20 % (отн.). Изображения структур, полученные при проведении РСМА на РЭМ, использовали также для количественного и морфологического анализа дисперсных включений фаз в сплаве. Для этого применяли программы VegaTC и Inca Feature, которые обеспечивают полный цикл работы с изображениями структур, в том числе статистическую обработку результатов оценки таких параметров структуры, как относительный объем в сплаве, размер и форма частиц, тип кристаллической решетки. Для обеспечения достоверности результатов анализ структуры по каждому параметру проводили не менее чем на 5 полях шлифа размером 400×400 мкм. Изготовление и подготовку шлифов выполняли на оборудовании фирмы «Buehler» согласно ASTM E 3-95.

## Результаты экспериментальных исследований и их обслуживание

Структура литого сплава 0.45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb показана на рис. 1. На электронном изображении в режиме Z-контраста, полученном с помощью РЭМ, на фоне матричного  $\gamma$ -твердого раствора наблюдаются дисперсные частицы двух типов, различающихся по яркости: белые и темные. Элементный состав дисперсных фаз и матрицы, полученный с помощью РСМА, отражен в табл. 1. Частицы двух типов в структуре сплава по контрасту с матричным  $\gamma$ -твердым раствором (спектр 3) идентифицированы как карбиды хрома  $Cr_m C_n$  (более темные, спектр 1) и карбиды ниобия  $Nb_m C_n$  (более светлые, спектр 2).

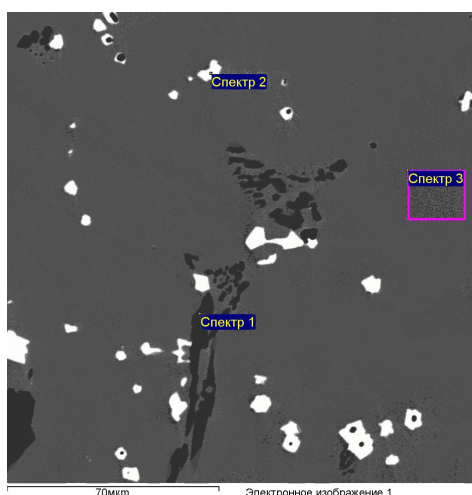


Рис. 1. Структура сплава 0.45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb в литом состоянии, полученная в режиме обратно отраженных электронов (РЭМ)

Большое количество экспериментальных данных об элементном составе дисперсных частиц в структуре сплава показывает, что частицы одного контраста имеют идентичный химический состав и относятся к одному типу фаз. Соответственно, в работе качественно и количественно изучали трансформацию присутствующих в структуре сплава карбидов двух типов — хрома и ниобия. При исследовании структуры сплава в литом состоянии и после выдержки 2–500 ч при 1150 °С определяли следующие параметры структуры (для каждого типа карбидов): общую площадь карбидной фазы, суммарные площади и количество карбидов определенной фракции (по площади включения; среднему диаметру; округлости, оцениваемой по среднеквадратичному отклонению точек реального профиля включения от прилегающей правильной окружности). Выбранные параметры позволяют количественно оценить изменение соотношения карбидных фаз в структуре сплава и их морфологии в процессе эксплуатации сплава.

На рис. 2 представлены результаты определения количества карбидов хрома и ниобия в структуре сплава 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb в литом состоянии и после различной выдержки при 1150 °С и последующего охлаждения с различной скоростью — с печью или в воде. Видно, что количество карбидов ниобия в сплаве практически не изменяется и составляет 1,4–1,5 % об., т.е. не зависит как от длительности выдержки, так и от скорости последующего охлаждения. Однако количество карбидов хрома в структуре сплава после высокотемпературной выдержки значительно увеличивается, причем тем больше, чем медленнее скорость охлаждения. Количество карбидов хрома в сплаве со-

Таблица 1

Химический состав фаз в структуре литого сплава 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb и их идентификация

Номер 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	—	0,51	1,24	—	Карбид хрома
2	11,06	0,68	1,09	0,66	0,13	<b>85,30</b>	0,10	0,07	0,91	Карбид ниобия
3	н.о.	37,67	23,27	35,28	1,95	0,53	0,34	0,95	0,01	Матричная $\gamma$ -фаза

Примечание: н.о. — содержание элемента не определялось.

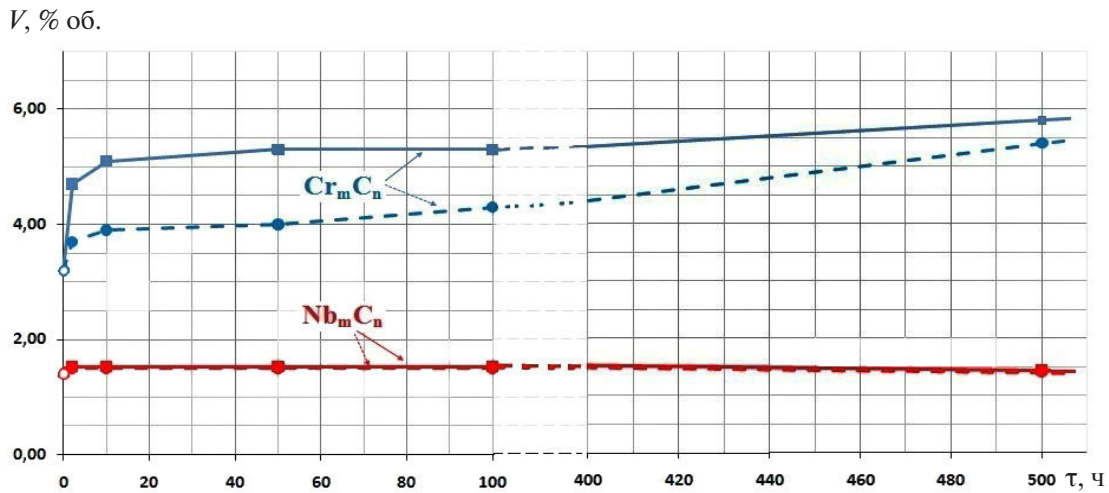


Рис. 2. Изменение объемного содержания карбидов хрома  $Cr_m C_n$  и ниобия  $Nb_m C_n$  в структуре литого (о) сплава 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb в зависимости от длительности выдержки при 1150 °С и скорости охлаждения с печью (—■—) или в воде (•---•)

ставляет (% об.) в литом состоянии — 3,2, после выдержки при 1150 °С длительностью 100 и 500 ч соответственно 5,3 и 5,8 при охлаждении с печью, 4,3 и 5,4 — при охлаждении в воде. Таким образом, при замедленном охлаждении сплава в его структуре продолжают процессы фазовых превращений, происходящие при высокотемпературной выдержке. Вероятно, в наибольшей степени это относится к интервалу температур от 1150 до 700–800 °С.

Для количественной оценки изменения морфологии отдельных включений в структуре литого сплава при высокотемпературной выдержке измеряли наиболее показательные характеристики: размер, площадь и округлость частиц.

Количественный металлографический анализ влияния высокотемпературной выдержки на структурные параметры сплава целесообразно проводить на основе измерения площади, которую занимают частицы, поскольку доля площади, которую частица занимает на шлифе, соответствует ее объемной доле в сплаве. Для количественной оценки распределения частиц карбидов по размерам использовали долю площади, занимаемую включениями разных размеров, в общей площади, занимаемой соответствующей фазой в структуре сплава. На рис. 3 показано изменение распределения включений карбидов хрома и ниобия по размерам (площади) в структуре литого сплава 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-

2Nb после выдержки при 1150 °С различной длительности с последующим охлаждением с печью или в воде.

Видно, что после 2–10 ч выдержки доля мелких частиц карбидов хрома площадью 1–20  $\mu m^2$  в структуре литого сплава значительно возрастает (рис. 3, а). Если в литом состоянии количество мелких карбидов хрома в сплаве составляет 18 % об., то уже после 2 ч выдержки оно увеличивается до ~ 30 % об., т.е. в 1,5 раза, независимо от скорости последующего охлаждения. После 10 ч выдержки и затем охлаждения с печью или в воде доля мелких карбидов хрома составляет (% об.) соответственно 38 и 34. Дальнейшее увеличение длительности выдержки до 100 ч несколько снижает количество мелких частиц — до 27–29 % об. при одной и другой скорости охлаждения. При этом изменение доли крупных карбидов хрома ( $> 60 \mu m^2$ ) в структуре сплава при высокотемпературной выдержке имеет противоположный характер. Если в литом состоянии количество крупных частиц в сплаве составляет 57 % об., то после 10 ч выдержки уменьшается до 46–49, а затем вновь возрастает до 53–56 после охлаждения с печью или в воде. Доля средних по размеру карбидов хрома площадью 21–40 и 41–60  $\mu m^2$  уменьшается на 3–5 % об. после 2 ч выдержки и далее практически не изменяется, составляя 8–10 % об. для каждой фракции. Следует отметить близость характера и величины изменений распределения карбидов хрома по

размерам в структуре сплава после высокотемпературной выдержки и охлаждения с разной скоростью. Однако, все же, охлаждение в воде несколько уменьшает интенсивность изменения количества крупных и мелких карбидов хрома и стабилизирует количество средних карбидов в структуре сплава.

Влияние высокотемпературной выдержки на размер карбидов ниобия незначительно (рис. 3,

б). Распределение частиц карбидов ниобия по размерам в литом сплаве 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb практически не изменяется после выдержки при 1150 °C длительностью 2–100 ч и последующего охлаждения с печью или в воде. При этом наибольшее количество частиц имеет средний размер. Так, суммарная доля фракций карбидных частиц площадью 21–40 и 41–60 мкм<sup>2</sup> в общем количестве карбидов ниобия составляет 55–

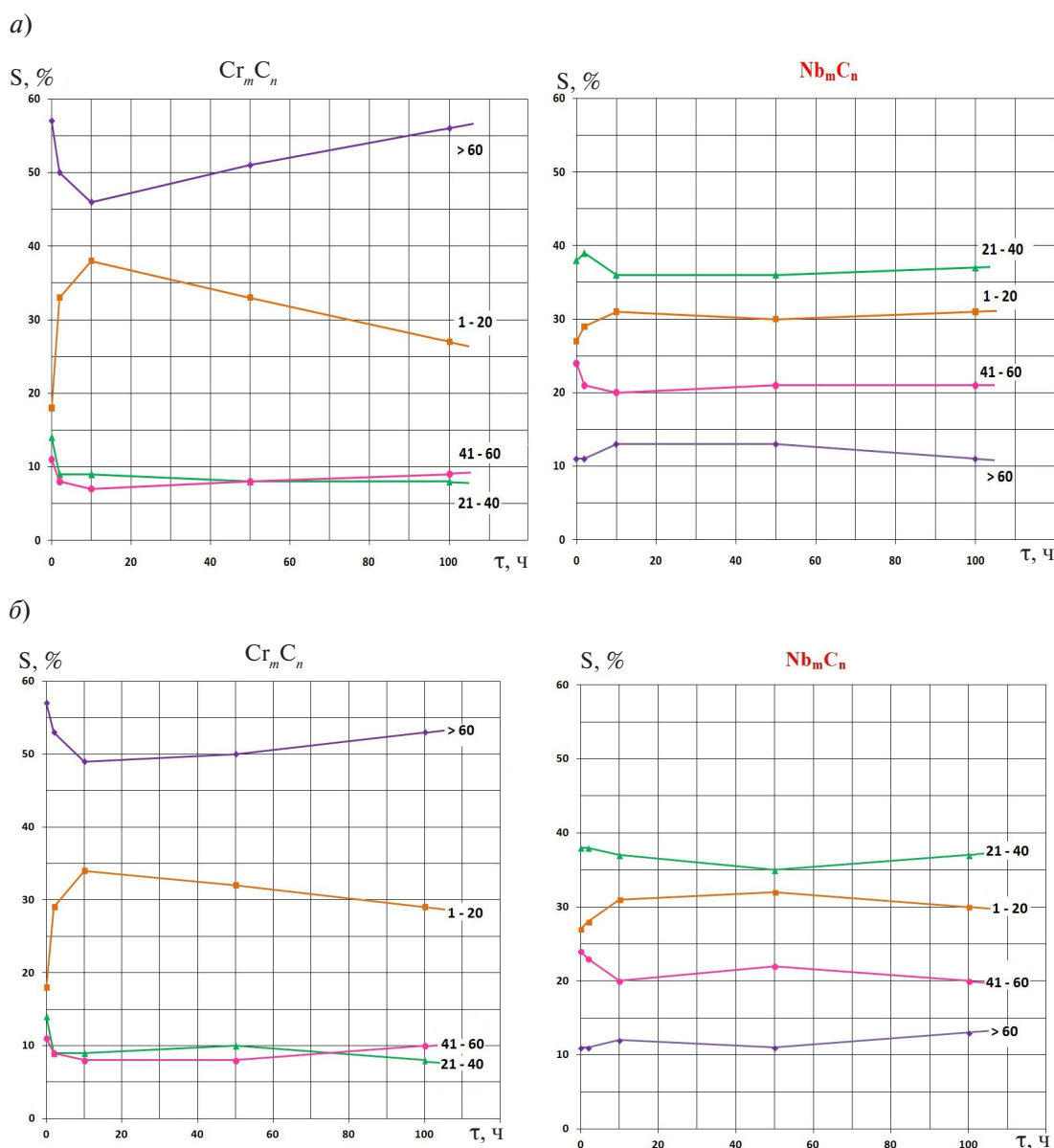


Рис. 3. Изменение относительной доли включений карбидов хрома  $Cr_m C_n$  и ниобия  $Nb_m C_n$  разной площади в общей площади соответствующей фазы в структуре литого сплава 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb в зависимости от длительности выдержки при 1150 °C и скорости охлаждения с печью (а) или в воде (б). Цифры у кривых — площадь частиц в мкм<sup>2</sup>



60 % об., доля, % об., мелких карбидов (1–20 мкм<sup>2</sup>) – примерно 30 %, крупных (> 60 мкм<sup>2</sup>) – 11–13

Более интенсивное изменение распределения по размерам карбидов хрома по сравнению с карбидами ниобия в структуре сплава при высокотемпературной выдержке, вероятно, объясняется тем, что рост частиц карбида хрома лимитируется диффузией атомов углерода, имеющих высокую диффузионную подвижность. При этом наличие в матричной  $\gamma$ -фазе 23–24 % масс. растворенного хрома не лимитирует взаимодействие химических компонентов в структуре исходных и образующихся промежуточных фаз при высокотемпературной выдержке. Стабильность промежуточных фаз на основе ниобия (карбиды, карбонитриды, интерметаллиды) обусловлена высокой по сравнению с соединениями хрома термодинамической активностью соединений ниобия и низкой концентрацией ниобия в сплаве: ~ 2 % масс., причем в матричной  $\gamma$ -фазе – ~ 0,5 % в литом состоянии и ~ 0,3 % после 100 ч выдержки при 1150 °С.

Характерно, что рост относительного количества мелких карбидов (рис. 3) в сплаве после 2 ч выдержки коррелирует с увеличением доли включений правильной округлой формы (рис. 4).

В начальный период выдержки (2 ч) при 1150 °С доля частиц карбида хрома с высокой округлостью ( $r = 0,9–1,0$ ) в литом сплаве увеличивается с 27 до 56 и 50 % об. при охлаждении с печью или в воде соответственно, что сопровождается в основном уменьшением доли частиц округлостью  $r < 0,4$  с 34 до соответственно 13 и 17 % об. (рис. 4, а). При этом доля частиц промежуточной формы ( $r = 0,6–0,7$ ) не изменяется и составляет 14 % об. Снижение доли округлых частиц ( $r = 0,9–1,0$ ) до 31 (печь) и 33 (вода) % об. при увеличении длительности выдержки с 2 до 100 ч компенсируется ростом доли частиц неправильной формы с малой величиной округлости ( $r < 0,4$ ). Доля частиц промежуточной формы ( $r = 0,6–0,7$ ) в процессе выдержки возрастает с 14 до 23 (печь) и 26 (вода) % об. Такое изменение размеров (см. рис. 3) и формы (см. рис. 4) карбидов хрома свидетельствует о непрерывных процессах взаимодействия стабильной матричной и изменчивых промежуточных фаз в сплавах рассматриваемой системы компонентов.

Следует отметить, что при охлаждении в воде после длительной (100 ч) высокотемпературной выдержки доля округлых ( $r = 0,9–1,0$ ) и компактных ( $r = 0,6–0,7$ ) частиц в сплаве выше, чем при охлаждении с печью. При этом условия образования карбидных частиц в случае охлаждения сплава в воде близки к изотермическим, а при охлаждении с печью процессы взаимодействия основных фаз в структуре продолжают в условиях снижающейся температуры до ~700–800 °С.

Характер изменения формы включений карбида ниобия при высокотемпературной выдержке в основном определяется изменением долей округлых ( $r = 0,9–1,0$ ) и компактных ( $r = 0,6–0,7$ ) частиц (рис. 4, б). В литом состоянии доля округлых частиц составляет 14, а компактных – 26 % об.; после 10 ч выдержки при 1150 °С – соответственно 31–36 и 21–24 % об., а после 100 ч – примерно 20 и 30 % об. При этом влияние скорости охлаждения проявляется при выдержках 2–10 ч: охлаждение в воде уменьшает долю округлых частиц карбида ниобия в структуре сплава по сравнению с охлаждением с печью. В отличие от карбидов хрома, доля крупных карбидов ниобия ( $r < 0,4$ ) несущественно изменяется после высокотемпературной выдержки.

Таким образом, при высокотемпературной выдержке с последующим охлаждением с печью или в воде в структуре сплава 0,45С–26Сr–35Ni–2Si–2Nb значительно изменяются количество, размеры и форма включений карбидов хрома и (в меньшей степени) ниобия. Наибольшие изменения происходят с карбидом хрома  $Cr_mC_n$ , причем за счет мелких ( $s = 1–20$  мкм<sup>2</sup>) округлых ( $r = 0,9–1,0$ ) и крупных ( $s > 60$  мкм<sup>2</sup>) неправильной формы ( $r < 0,4$ ) частиц. Включения карбида ниобия более стабильны, абсолютная величина и интенсивность их изменений значительно меньшие и происходят они в основном за счет мелких ( $s = 1–20$  мкм<sup>2</sup>) округлых ( $r = 0,9–1,0$ ) и компактной формы ( $r = 0,6–0,7$ ) частиц. Установленные количественные изменения состояния карбидных фаз в структуре литого сплава при температуре 1150 °С, а также при медленном охлаждении с печью, по-видимому, определяются потоками диффузии атомов углерода, возникающими в результате превращения  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$ , сопровождающегося выделением углерода, а также за счет уменьшения

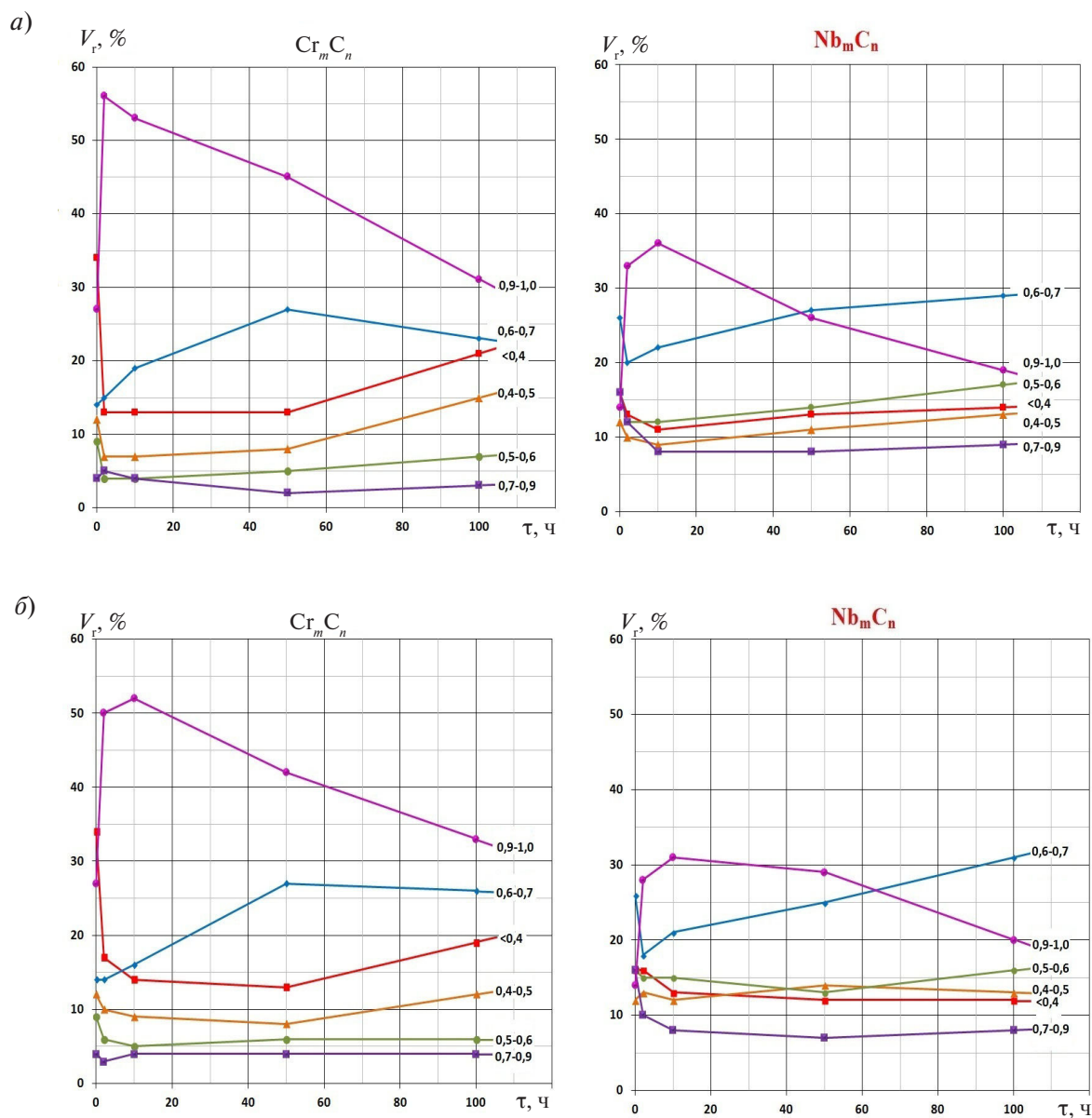


Рис. 4. Изменение относительной доли включений карбидов хрома  $Cr_mC_n$  и ниобия  $Nb_mC_n$  разной округлости в общем объеме соответствующей фазы в структуре литого сплава 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb в зависимости от длительности выдержки при 1150 °С и скорости охлаждения с печью (а) или в воде (б). Цифры у кривых – величина округлости  $r$

его растворимости в матричной  $\gamma$ -фазе с  $\sim 0,10$  % масс. при 1150 °С до  $\sim 0,01$  % масс. при 800 °С [15, 16].

Из экспериментальных результатов следует, что в течение 2–10 ч выдержки при 1150 °С в структуре литого сплава 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb образуется значительное количество мелких округлых вторичных карбидов хрома и (в меньшей степени) ниобия (рис. 5). Дисперсные

вторичные включения выделяются в виде скоплений и располагаются в матрице преимущественно на расстоянии не менее 5 мкм вокруг крупных эвтектических карбидов хрома, повторяя их форму (рис. 6). Процесс происходит с большой скоростью и в основном завершается в течение первых 2 ч выдержки.

В работах [6–9] установлено, что в литых сплавах серии НР (25Cr35Ni) при высокотемпе-

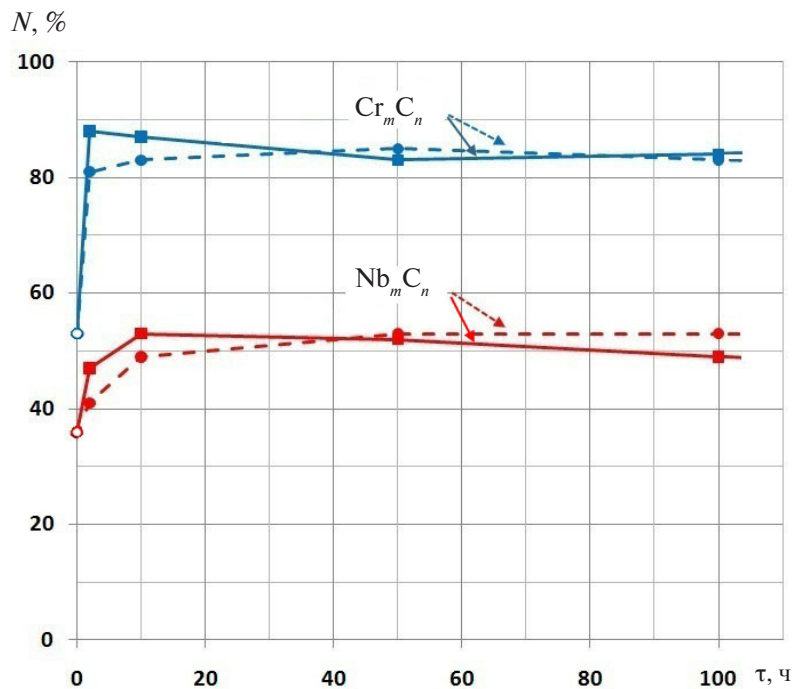


Рис. 5. Изменение относительной доли включений карбидов хрома  $Cr_mC_n$  и ниобия  $Nb_mC_n$  средним диаметром менее 2 мкм в общем количестве включений соответствующей фазы в структуре литого (о) сплава 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb в зависимости от длительности выдержки при 1150 °C и скорости охлаждения с печью (—■—) или в воде (•---•)

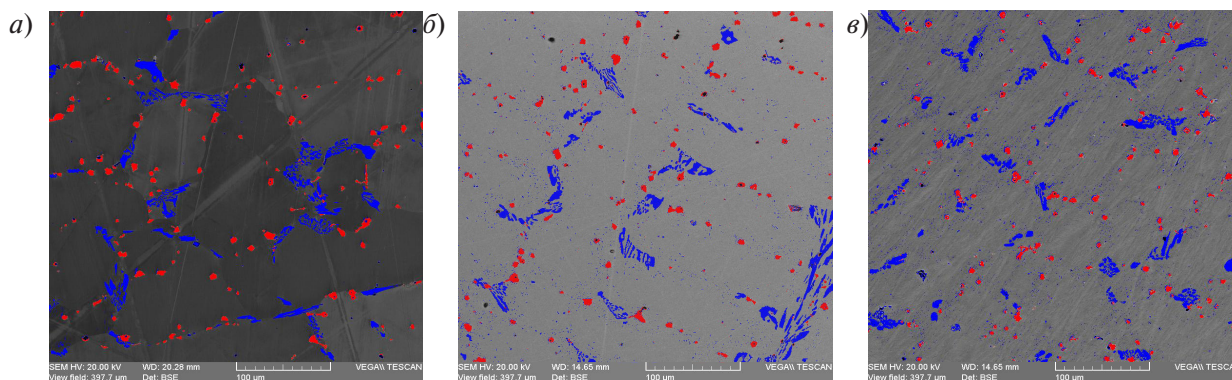


Рис. 6. Структура сплава 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb в литом состоянии (а) и после выдержки 2 ч при 1150 °C с охлаждением с печью (б) или в воде (в):  $Cr_mC_n$  (синие частицы),  $Nb_mC_n$  (красные частицы),  $\gamma$ -фаза (серая матрица). РЭМ

ратурной выдержке и эксплуатации происходит непрерывная трансформация структуры, связанная с изменением типа карбидных фаз, сопровождающимся образованием различных промежуточных интерметаллических соединений

переменного состава. В работах [9–12] показано, что наблюдается переход первичных эвтектических карбидов хрома  $M_7C_3$  в  $M_{23}C_6$ , образование матричных карбидов  $(FeCrNi)_mC_n$  с последующим превращением в  $M_{23}C_6$ . В соответствии с [15, 16]



на поздних стадиях выдержки при температурах выше 1100 °С на базе карбидов NbC и  $M_{23}C_6$  может происходить образование карбидов  $M_6C$ , металлическая составляющая которых содержит Fe, Cr, Nb, Si, Mo и другие элементы. Основным результатом трансформации карбидных частиц при высокотемпературной эксплуатации сплава является, по-видимому, увеличение объема карбидной фазы в структуре, поскольку превращения  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$  и  $MC \rightarrow M_6C$  сопровождаются уменьшением концентрации углерода в конечных типах карбидов. Так, превращение исходного карбида  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$  сопровождается высвобождением углерода (табл. 2):  $\Delta C = 9,10 - 5,42 = 3,68$  % масс. Следовательно, содержание углерода в  $M_7C_3$  достаточно для образования  $M_{23}C_6$  в объеме большем в  $9,10/5,42 = 1,7$  раза, чем объем исходного. Карбид на основе ниобия MC содержит 11,4 % масс. углерода, и в соответствии с результатами РСМА (табл. 3) ему соответствует формула  $MC_{0,97}$ . При его переходе в карбид на основе ниобия  $M_6C$  содержание углерода уменьшится до

~ 2,1 % масс., т.е. в 5,4 раза по сравнению с исходным. Необходимое увеличение концентрации в карбидах металлических элементов (в связи с уменьшением концентрации углерода) обеспечивается их диффузией из матричной  $\gamma$ -фазы.

Полученные результаты исследования изменения структуры литого сплава 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb при высокотемпературной выдержке (1150 °С) согласуются с рассмотренными выше представлениями. Анализ кинетики превращения карбидов при различной последовательности их типов целесообразно проводить на основе баланса содержания углерода. Содержание углерода определяется общим химическим анализом сплава и составляет в исследованном материале  $C = 0,48$  % масс. Баланс содержания углерода определяют карбиды на основе хрома, карбиды на основе ниобия и матричная  $\gamma$ -фаза, а также промежуточные карбиды (если их наличие установлено методами количественной микроскопии). В структуре сплава 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb в литом состоянии обнаружены

Таблица 2

**Средний химический состав эвтектических карбидов хрома ( $M_7C_3$  и  $M_{23}C_6$ ) и  $\gamma$ -фазы в структуре сплава 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb в литом состоянии и после высокотемпературной выдержки**

Состояние сплава	Фаза	Содержание элементов, % масс.								
		C	Fe	Cr	Ni	Si	Nb	Mo	W	Ti
Литое	$M_7C_3$	8,96	8,70	78,65	1,90	0,04	—	0,51	1,24	—
	$\gamma$ -фаза	н.о.	37,67	23,27	35,28	1,95	0,53	0,34	0,95	0,01
1150 °С, 100 ч	$M_{23}C_6$	5,42	12,63	73,16	4,37	—	—	1,16	3,26	—
	$\gamma$ -фаза	н.о.	37,25	22,53	36,47	2,32	0,31	0,35	0,76	0,01

Примечания:

1. Карбиды  $M_6C$  при выбранных в данном исследовании режимах выдержки не обнаружены.
2. н.о. — содержание элемента не определялось.

Таблица 3

**Средний химический состав карбидов ниобия NbC в структуре сплава 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb в литом состоянии и после высокотемпературной выдержки**

Состояние сплава	Содержание элементов, % масс.								
	C	Fe	Cr	Ni	Si	Nb	Mo	W	Ti
Литое	11,06	0,68	1,09	0,66	0,13	85,30	0,10	0,07	0,91
1150 °С, 100 и 500 ч	11,20	0,74	0,94	0,68	0,05	85,40	0,06	0,10	0,83

карбиды на основе хрома  $M_7C_3$  и на основе ниобия MC, а после выдержки более 2 ч при 1150 °С – карбиды на основе хрома  $M_{23}C_6$  и на основе ниобия MC (табл. 2, 3). Уравнение баланса содержания углерода в этом случае имеет следующий вид:

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

где

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

Тогда

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

где  $C$  – концентрация углерода в соответствующей фазе, определяемая рентгеноспектральным микроанализом;  $V$  – объем карбидных фаз, определяемый методами количественной электронной микроскопии.

Расчетная схема химического микроанализа с помощью современного исследовательского оборудования основана на балансе общего химического состава карбида ( $\Sigma = 100\%$ ). Содержание углерода в матричной  $\gamma$ -фазе методом РСМА не определяется, поскольку оно ниже чувствительности метода. Дополнительным ограничителем содержания углерода служит стехиометрическая формула карбидов, устанавливаемая в соответствии с кристаллической решеткой методами электронной микроскопии. Объем карбидной фазы в структуре сплава 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb в различных состояниях (табл. 4, рис. 2)

определен экспериментально методом количественного металлографического анализа, одновременно использующим экспериментальные данные электронной микроскопии и РСМА.

Выполненный на основе баланса химических компонентов и данных металлографического исследования экспериментально-расчетный анализ позволил оценить содержание  $C(\gamma)$  углерода в матрице сплава 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb в литом состоянии и после высокотемпературной выдержки при 1150 °С различной длительности. Полученные значения концентрации углерода (табл. 4) подтверждают предположенный выше характер процессов, протекающих в сплаве при высокотемпературной эксплуатации, и не противоречат металлургической логике:

1) расчетная концентрация углерода в матричной  $\gamma$ -фазе не превышает предел растворимости при температуре выдержки (максимальная растворимость углерода в  $\gamma$ -фазе сплавов исследованной системы при 1150 °С, очевидно, менее 0,10 % масс.);

2) увеличение времени выдержки снижает содержание углерода в  $\gamma$ -фазе за счет дополнительного выделения карбидов;

3) уменьшение скорости охлаждения от температуры выдержки снижает содержание углерода в  $\gamma$ -фазе.

Таким образом, в структуре сплава 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb при высокотемпературной выдержке происходит трансформация карбидов хрома с образованием «свободного»

Таблица 4

**Экспериментальные значения объемной доли карбидов хрома  $Cr_mC_n$  и ниобия NbC и расчетное содержание углерода в  $\gamma$ -фазе в сплаве 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb в литом состоянии и после высокотемпературной выдержки при 1150 °С с последующим охлаждением с печью или в воде**

Состояние сплава	Количество карбидной фазы в структуре сплава, % об.		Расчетное содержание углерода в $\gamma$ -фазе, % масс
	$Cr_mC_n$	NbC	
Литое	3,2	1,4	0,031
1150°С, 100 ч, печь	5,3	1,5	0,027
1150°С, 500 ч, печь	5,8	1,4	0,010
1150°С, 100 ч, вода	4,3	1,5	0,084
1150°С, 500 ч, вода	5,4	1,4	0,033

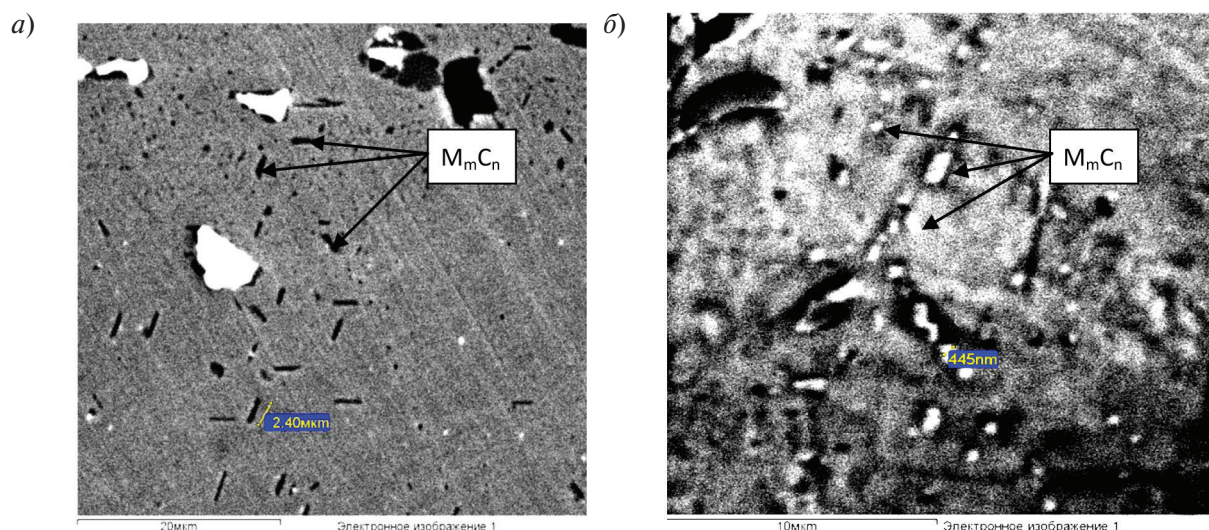


Рис. 7. Структура в обратно отраженных электронах и размер вторичных карбидов сплава 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb после выдержки при 1150°C, 2 ч с последующим охлаждением с печью (а) или в воде (б). РЭМ

углерода. При этом концентрация углерода в матричной  $\gamma$ -фазе изменяется, причем неоднородно, что отражает сложный характер протекающих процессов (табл. 4). В начальный период высокотемпературной выдержки атомы углерода, освобождающиеся при изменении модификации карбидов  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$ , диффундируют в матричный твердый раствор, за счет чего концентрация углерода в нем увеличивается, что может быть зафиксировано закалкой в воде. При медленном охлаждении (с печью) содержание углерода в матричной  $\gamma$ -фазе снижается в результате образования вторичных дисперсных карбидов  $M_mC_n$ . С увеличением длительности выдержки «дополнительный» углерод, растворенный в матричной  $\gamma$ -фазе, взаимодействует с основными химическими элементами основы сплава и также образует карбид  $M_mC_n$ . В результате этого в структуре сплава выделяется большое количество вторичных дисперсных карбидных включений. Характерно, что размер выделяющихся вторичных карбидов при охлаждении с печью значительно больше, чем при охлаждении в воде (рис. 7). При обеих скоростях охлаждения вторичные карбиды образуются на удалении примерно 5 мкм и более от крупных эвтектических включений карбида хрома, образуя вокруг них скопления из мелких включений. За счет образования вторичных

карбидов в структуре сплава концентрация углерода в матричной  $\gamma$ -фазе уменьшается, причем тем больше, чем медленнее скорость охлаждения после высокотемпературной выдержки (табл. 4). При дальнейшем увеличении длительности выдержки интенсивность образования новых мелких карбидов снижается и наблюдается укрупнение присутствующих в структуре сплава включений.

Полученные результаты хорошо согласуются с известными представлениями о протекании ряда последовательных превращений в карбиде хрома в Fe-Cr-Ni-сплавах Н-серий и высокой стабильности карбида ниобия [7–12, 15]. Однако, несмотря на значительные изменения количества и морфологии включений карбида хрома при длительной выдержке при температурах эксплуатации, общий характер структуры сплава сохраняется. Сплав содержит матричную  $\gamma$ -фазу, которая стабилизирована эвтектикой по границам дендритных ячеек и, по-видимому, упрочнена мелкодисперсными матричными карбидами, причем количество карбидной фазы в структуре в процессе высокотемпературной выдержки увеличивается. Это свидетельствует об «адаптации» гетерогенно структурированной системы к внешним нагрузкам и способствует сохранению ресурса жаропрочного сплава 0,45C-26Cr-35Ni-2Si-2Nb в условиях длительной высокотемпературной эксплуатации.



### Выводы

Методом количественной металлографии, основанным на совместном использовании экспериментальных данных рентгеноспектрально-микроанализа и электронной микроскопии, получены зависимости изменения объемного содержания и морфологических параметров карбидных фаз в сплаве HP40Nb (0,45C-26Cr-33Ni-2Si-2Nb) в процессе выдержки длительностью 2–500 ч при температуре 1150 °С. При высокотемпературной выдержке в структуре литого сплава значительно увеличивается количество карбидов хрома (с 3,2 до 5,8 % об.); карбидов ниобия практически не изменяется (1,4–1,5 % об.). Наибольшие количественные и морфологические изменения карбидной фазы происходят в течение первых 2–10 ч выдержки литого сплава. При более длительной выдержке (до 500 ч) процессы изменения карбидов хрома замедляются, а карбиды ниобия остаются стабильными.

Увеличение содержания карбидной фазы в структуре жаропрочного сплава HP40Nb при

температурах эксплуатации связано с последовательной трансформацией эвтектического карбида хрома в направлении  $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$ . Освобождающийся (в соответствии с балансом химических компонентов) в результате такой трансформации карбида хрома углерод образует в матричном твердом растворе вторичные дисперсные компактной формы карбидные включения. Этот процесс интенсивно протекает в сплаве с начала нагрева до примерно 10 ч выдержки, а далее замедляется, сменяясь укрупнением дисперсных включений и частичным растворением карбидных фаз с образованием промежуточных фаз различного состава. Одновременно в процессе длительной высокотемпературной выдержки происходит достижение некоторого баланса (различного для карбида хрома и карбида ниобия) в соотношении суммарных объемных долей частиц различных размеров (крупные, средние и мелкие) в структуре сплава. При этом вариация размеров включений карбида хрома значительно больше, чем карбида ниобия.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De Almeida L.H., Ribeiro A.F., May I.L. Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes // *Materials Characterization*. 2003. Vol. 49. № 3. P. 219–229.
2. Garbiak M., Jasinski W., Piekarski B. Materials for Reformer Furnace Tubes. History of Evolution // *Archives Of Foundry Engineering*. 2011. Vol. 11. Special Issue 2. P. 47–52.
3. Bonaccorsi L., Guglielmino E., Pino R., Servetto C., Sili A. Damage analysis in Fe-Cr-Ni centrifugally cast alloy tubes for reforming furnaces // *Engineering Failure Analysis*. 2014. Vol. 36. P. 65–74.
4. 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.
5. 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. №142. С. 155–163.
6. Kenik E.A., Maziasz P.J., Swindeman R.W., Cervenka J., May D. Structure and phase stability in cast modified-HP austenite after long-term ageing // *Scripta materialia*. 2003. Vol. 49. № 2. P. 117–122.
7. 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.
8. 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.
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 материаловедение*. 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. Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю., Анастасиади Г.П., Фукс М.Д., Петров С.Н. Особенности струк-



турных изменений в жаропрочном сплаве 45X26N33C2B2 при температурах эксплуатации. Сообщение 2: Влияние высокотемпературной выдержки // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия «Наука и образование». 2012. № 147-1. С. 217–228.

12. Рудской А.И., Анастасиади Г.П., Орыщенко А.С., Кондратьев С.Ю., Фукс М.Д. Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 45X26N33C2B2 при температурах эксплуатации. Сообщение 3: Механизм и кинетика фазовых превращений // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Серия «Наука и образование». 2012. № 154-2. С. 143–150.

13. 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 (195). С. 121–127.

14. Пташник А.В. Метод количественного анализа структуры сплавов с дисперсными включениями с использованием электронной микроскопии. [Method of the quantitative analysis of structure of alloys with disperse inclusions with use of electronic microscopy] // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2015. № 2 (219). С. 126–140.

15. Sourmail T. Precipitates in creep resistant austenitic stainless steels // Materials Science and Technology. 2001. Vol. 17. № 1. – P. 1–14.

16. Mostafaei M., Shamanian M., Purmohamad H., Amini M., Saatchi A. Microstructural degradation of two cast heat resistant reformer tubes after long term service exposure // Engineering Failure Analysis. 2011. Vol. 18. № 1. P. 164–171.

## REFERENCES

1. De Almeida L.H., Ribeiro A.F., May I.L. Microstructural characterization of modified 25Cr-35Ni centrifugally cast steel furnace tubes. *Materials Characterization*. 2003. Vol. 49. № 3. P. 219–229.

2. Garbiak M., Jasinski W., Piekarski B. Materials for Reformer Furnace Tubes. History of Evolution. *Archives Of Foundry Engineering*. 2011. Vol. 11. Special Issue 2. P. 47–52.

3. Bonaccorsi L., Guglielmino E., Pino R., Servetto C., Sili A. Damage analysis in Fe-Cr-Ni centrifugally cast alloy tubes for reforming furnaces. *Engineering Failure Analysis*. 2014. Vol. 36. P. 65–74.

4. Rudskoy A.I., Oryshchenko A.S., Kondratyev S.Yu., Anastasiadi G.P., Fuks M.D., Petrov S.N. Osobennosti struktury i dlitelnaya prochnost litogo zharoprochnogo splava 45Kh26N33S2B2. [Features of structure and long durability of a cast heat resisting alloy 45Kh26N33S2B2]. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*. 2013. № 4 (694). S. 42–47. (rus.)

5. Oryshchenko A.S., Kondratyev S.Yu., Anastasiadi G.P., Fuks M.D., Petrov S.N. Osobennosti strukturykh izmeneniy v zharoprochnom splave 45Kh26N33S2B2 pri temperaturakh ekspluatatsii. Soobshcheniye 1: Litoye sostoyaniye [Features of structural changes in a heat resisting alloy 45H26N33S2B2 at operation temperatures. Message 1: Cast state]. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbGPU. Seriya «Nauka i obrazovaniye»*. 2012. № 142. S. 155–163. (rus.)

6. Kenik E.A., Maziasz P.J., Swindeman R.W., Cervenka J., May D. Structure and phase stability in cast modified-HP austenite after long-term ageing. *Scripta materialia*. 2003. Vol. 49. № 2. P. 117–122.

7. Rudskoy A.I., Oryshchenko A.S., Kondratyev S.Yu., Anastasiadi G.P., Fuks M.D. Mekhanizm i kinetika fazovykh prevrashcheniy v zharoprochnom splave 45Kh26N33S2B2 pri dlitelnykh vysokotemperaturnykh

vyderzhkakh. Chast 1. [The mechanism and kinetics of phase transformations in a heat resisting alloy 45H26N33S2B2 at long high-temperature excerpts. Part 1]. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*. 2014. № 1 (703). S. 3–8. (rus.)

8. Rudskoy A.I., Kondratyev S.Yu., Anastasiadi G.P., Oryshchenko A.S., Fuks M.D. Mekhanizm i kinetika fazovykh prevrashcheniy v zharoprochnom splave 45Kh26N33S2B2 pri dlitelnykh vysokotemperaturnykh vyderzhkakh. Chast 2. [The mechanism and kinetics of phase transformations in a heat resisting alloy 45H26N33S2B2 at long high-temperature excerpts. Part 2]. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*. 2014. № 3 (705). S. 12–19. (rus.)

9. Rudskoy A.I., Anastasiadi G.P., Kondratyev S.Yu., 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. [Influence of a factor of number of electronic vacancies on kinetics of education, growth and dissolution of phases at long high-temperature excerpts of a heat resisting alloy 0.45C-26Cr-33Ni-2Si-2Nb]. *Fizika metallov i metallovedeniye*. 2014. T. 115. № 1. S. 3–13. (rus.)

10. Rudskoy A.I., Kondratyev S.Yu., 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. [Transformation of structure of a heat resisting alloy 0.45C – 26Cr – 33Ni – 2Si – 2Nb at long high-temperature endurance]. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov*. 2013. № 10 (700). S. 7–14. (rus.)

11. Oryshchenko A.S., Kondratyev S.Yu., Anastasiadi G.P., Fuks M.D., Petrov S.N. Osobennosti strukturykh izmeneniy v zharoprochnom splave 45Kh26N33S2B2 pri temperaturakh ekspluatatsii. Soobshcheniye 2: Vliyaniye

vysokotemperaturnoy vyderzhki [Features of structural changes in a heat resisting alloy 45H26N33S2B2 at operation temperatures. Message 2: Influence of high-temperature endurance]. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbGPU. Seriya «Nauka i obrazovaniye»*. 2012. №147-1. S. 217–228.

12. **Rudskoy A.I., Anastasiadi G.P., Oryshchenko A.S., Kondratyev S.Yu., Fuks M.D.** Osobennosti strukturnykh izmeneniy v zharoprochnom splave 45Kh26N33S2B2 pri temperaturakh ekspluatatsii. Soobshcheniye 3: Mekhanizm i kinetika fazovykh prevrashcheniy [Features of structural changes in a heat resisting alloy 45H26N33S2B2 at operation temperatures. Message 3: Mechanism and kinetics of phase transformations]. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbGPU. Seriya «Nauka i obrazovaniye»*. 2012. №154-2. S. 143–150.

13. **Kondratyev S.Yu., Ptashnik A.V., Anastasiadi G.P., Petrov S.N.** Kolichestvennaya otsenka

soderzhaniya faz v zharoprochnykh splavakh Kh25N35. [Quantitative assessment of the maintenance of phases in heat resisting alloys of X25H35]. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbGPU*. 2014. № 2 (195). S. 121–127. (rus.)

14. **Ptashnik A.V.** Metod kolichestvennogo analiza struktury splavov s dispersnymi vklyucheniymi s ispolzovaniem elektronnoy mikroskopii. [Method of the quantitative analysis of structure of alloys with disperse inclusions with use of electronic microscopy]. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbGPU*. 2015. № 2 (219). S. 126–140. (rus.)

15. **Sourmail T.** Precipitates in creep resistant austenitic stainless steels. *Materials Science and Technology*. 2001. Vol. 17. № 1. P. 1–14.

16. **Mostafaei M., Shamanian M., Purmohamad H., Amini M., Saatchi A.** Microstructural degradation of two cast heat resistant reformer tubes after long term service exposure. *Engineering Failure Analysis*. 2011. Vol. 18. № 1. P. 164–171.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ/AUTHORS

**ПТАШНИК Алина Валдимовна** — инженер сектора электронной микроскопии ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей». 191015, ул. Шпалерная, 49, Санкт-Петербург, Россия.

E-mail: ptashnik.avp1993@yandex.ru

**PTASHNIK Alina V.** — FSUE Central Research Institute of Structural Materials “Prometey”.

191015, Shpalernaya Str. 49, St. Petersburg, Russia;

e-mail: alina\_pv@mail.ru

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

**KONDRAT'YEV Sergei Yu.** — St. Petersburg State Polytechnical University;

195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia;

e-mail: petroprom2013@yandex.ru

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

**ANASTASIADI Grigoriy P.** — St. Petersburg State Polytechnical University;

195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia;

e-mail: anastas45@yandex.ru

**ПЕТРОВ Сергей Николаевич** — кандидат химических наук начальник сектора электронной микроскопии ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей».

191015, ул. Шпалерная, 49, Санкт-Петербург, Россия

**PETROV Sergei N.** — FSUE Central Research Institute of Structural Materials “Prometey”;

191015, Shpalernaya Str. 49, St. Petersburg, Russia;

e-mail: crism325@gmail.com