МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ. МАШИНОСТРОЕНИЕ

УДК 669.1.017:669.018.44:669.018.28:621.74.011

Г.П. Анастасиади, С.Ю. Кондратьев,
А.С. Орыщенко, С.Н. Петров, М.Д. Фукс

ВЛИЯНИЕ ЦИКЛОВ «НАГРЕВ — ОХЛАЖДЕНИЕ» НА ДЛИТЕЛЬНУЮ ПРОЧНОСТЬ ЛИТОГО ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА 45Х26Н33С2Б2

Режимы работы оборудования нефтехимических и металлургических производств предъявляют чрезвычайно высокие требования к конструкционным материалам, используемым для его изготовления [1]. Одними из наиболее сложных являются условия эксплуатации змеевиковых систем установок пиролиза [2]. Основной эксплуатационный фактор в этом случае — температура, причем как ее максимальное значение (до 1150 °C), так и наличие технологических циклов «нагрев — охлаждение», связанных с необходимостью остановок оборудования для регламентных работ (выжигание кокса, ремонт и др.).

При таких условиях эксплуатации материалы вынуждены работать в различных термических режимах: анатермическом — при нагреве с непрерывно повышающейся температурой, изотермическом — при постоянной температуре, кататермическом — при непрерывно снижающейся температуре [3]. Следствием этого является нестабильность структуры применяемых для изготовления высокотемпературных установок литых жаропрочных сплавов из-за возникающих интенсивных диффузионных потоков химических элементов [4–6]. Соответственно, достоверное прогнозирование работоспособности сплавов, в том числе остаточной, становится серьезной проблемой. В связи с этим необходима экспериментальная оценка жаропрочных свойств используемых сплавов в различных условиях эксплуатации.

Целью нашей работы было исследование длительной прочности широко применяемых в нефтехимической промышленности литых жаропрочных жаростойких сплавов системы Fe-Cr-Ni в условиях, имитирующих реальный режим эксплуатации змеевиковых систем высокотемпературных установок.

Материал исследования — жаропрочный сплав 45Х26Н33С2Б2, разработанный ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» и используемый для изготовления радиантных змеевиков высокотемпературных установок пиролиза [7]. Сплав выплавляли 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 (в масс. %) исследованного сплава следующий:

C 46
Si.................. 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.

Испытания на длительную прочность проводили по ГОСТ 10145–81 на оригинальной установке, изготовленной на базе нагружающей машины АИМА-2 и электрической печи типа СШОЛ с нагревательной спиралью из фехралевой проволоки марки 0Х27ЮТ. Точность измерения температуры испытываемого образца составляла ± 2 °C. Образцы (рис. 1) изготавливали

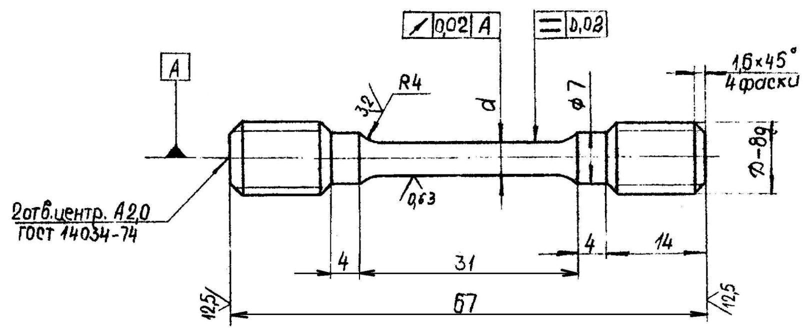

Рис. 1. Образец для испытаний на длительную прочность
(ГОСТ 10145–81; d = 6,0±0,05 мм, D = М10)

в соответствии с ГОСТ 10145–81 «Металлы. Методы испытания на длительную прочность» и СТП 90.067–87, являющимся стандартом предприятия ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» (№ 140, тип 6). Анализ изломов образцов после испытаний выполняли на растровом электронном микроскопе «SEM 535». Структуру сплава исследовали с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D FEG.

Испытания на длительную прочность проводили при температуре 1150 °С. Определяли длительную прочность сплава в литом состоянии и после предварительной термической обработки по режиму: выдержка при 1150 °С длительностью 2, 50 или 100 ч с последующим охлаждением с печью. Предварительная термическая обработка имитировала рабочую сессию установки пиролиза различной длительности с медленным охлаждением при технологической остановке.

Длительная прочность при температуре 1150 °С сплава 45Х26Н33С2Б2 в литом и предварительно термообработанном состояниях

Состояние сплава	Время до разрушения, ч, при напряжении	
	10 МПа	12 МПа
Литое	106	55
После предварительной термической обработки по режиму:		
t = 1150°С, τ = 2 ч, охлаждение с печью	67	36
t = 1150°С, τ = 50 ч, охлаждение с печью	58	32
t = 1150°С, τ = 100 ч, охлаждение с печью	49	15

Результаты испытаний на длительную прочность при 1150 °С сплава 45Х26Н33С2Б2 в литом состоянии и после предварительной высокотемпературной выдержки различной длительности с последующим охлаждением с печью приведены в таблице и на рис. 2. Видно, что даже кратковременная предварительная выдержка с последующим охлаждением с печью существенно снижает длительную прочность литого сплава. Так, уже после 2 часов предварительной выдержки значения длительной прочности сплава снижаются в 1,5–2,0 раза относительно литого состояния. При этом характерно, что дальнейшее увеличение времени предварительной выдержки до 50 и 100 часов оказывает существенно меньшее влияние на механические свойства сплава. Следовательно, отрицательное влияние на длительную прочность сплава оказывают как продолжительность выдержки при температуре эксплуатации, так и медленное охлаждение до комнатной температуры, причем последнее — в большей степени.

Анализ структуры и фазового состава сплава 45Х26Н33С2Б2, результаты которого подробно рассмотрены в наших предыдущих публикациях [4–6], показал, что как в литом состоянии, так и после выдержки при 1150 °С и последующего охлаждения с печью в сплаве присутствуют: γ-твердый раствор с отчетливо выраженной дендритной структурой и неоднородным распределением Si, Cr, Fe, Mn; эвтектические колонии карбидов M_xC_y с неоднородным распределени-

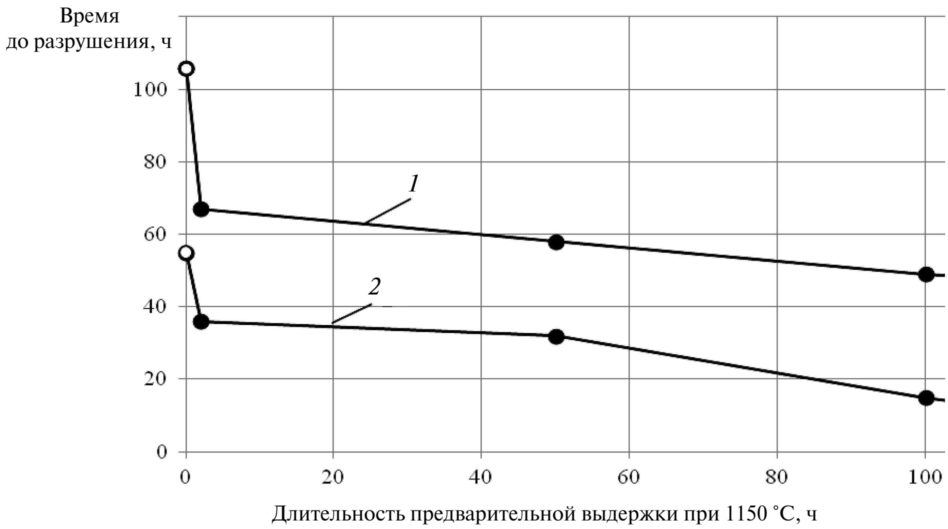

Рис. 2. Влияние времени предварительной выдержки при 1150 °С при последующем охлаждении с печью (●) на длительную прочность при 1150 °С литого (○) сплава 45Х26Н33С2Б2 при напряжениях 10 (*1*) и 12 (*2*) МПа

ем основного элемента (хром); включения, состоящие из нитрида титана и карбида ниобия. Однако высокотемпературная выдержка приводит к значительным качественным и количественным изменениям в структуре сплава по сравнению с литым состоянием, которые заключаются в трансформации всех структурных составляющих и отдельных фаз.

Так, одновременно с уменьшением степени химической неоднородности γ-твердого раствора после высокотемпературной выдержки изменяется его объемная доля в структуре сплава за счет процессов выделения — растворения промежуточных фаз. Рис. 3 [5] показывает, что после 2 ч выдержки при 1150 °С объемная доля промежуточных фаз в структуре сплава резко возрастает по сравнению с литым состоянием. С увеличением выдержки до 50 ч количество промежуточных фаз постепенно уменьшается почти до исходного, и дальнейшая выдержка незначительно изменяет соотношение структурных составляющих в сплаве. Установлено [4–6], что уже после 2 ч выдержки в структуре литого сплава наблюдается постепенное превращение эвтектического карбида $(CrFeNi)_7C_3$ в карбид $(CrFeNi)_{23}C_6$. В результате этого превращения избыточный для $M_{23}C_6$ углерод образует выделения карбидов $(FeCr)_mC_n$, которые в виде дисперсных включений располагаются в матрице преимущественно вблизи крупных эвтектических карбидов (рис. 4). При длительности выдержки более 2 ч происходит последовательное образование промежуточных интерметаллидных фаз различного состава с частичным растворением карбидов хрома и ниобия.

Для сплава 45Х26Н33С2Б2 после выдержки при 1150°С и охлаждения с печью характерно выраженное фрагментирование структуры (рис. 5).

Полученные нами экспериментальные данные [4–6], а также результаты других исследователей [8–13] позволяют считать, что фраг-

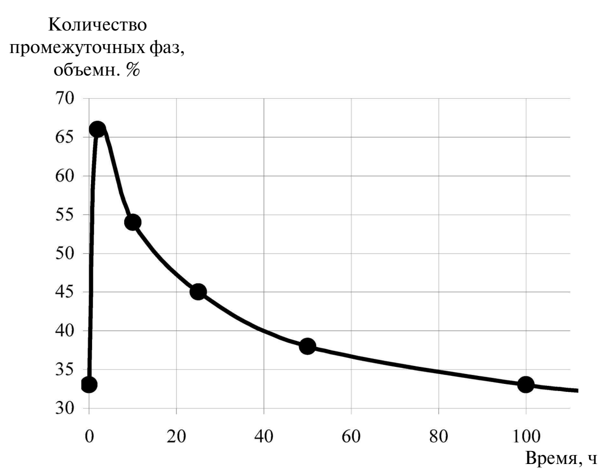

Рис. 3. Влияние длительности выдержки при 1150 °С на количество промежуточных фаз в структуре сплава 45Х26Н33С2Б2 после охлаждения с печью [5]

а) *б*)

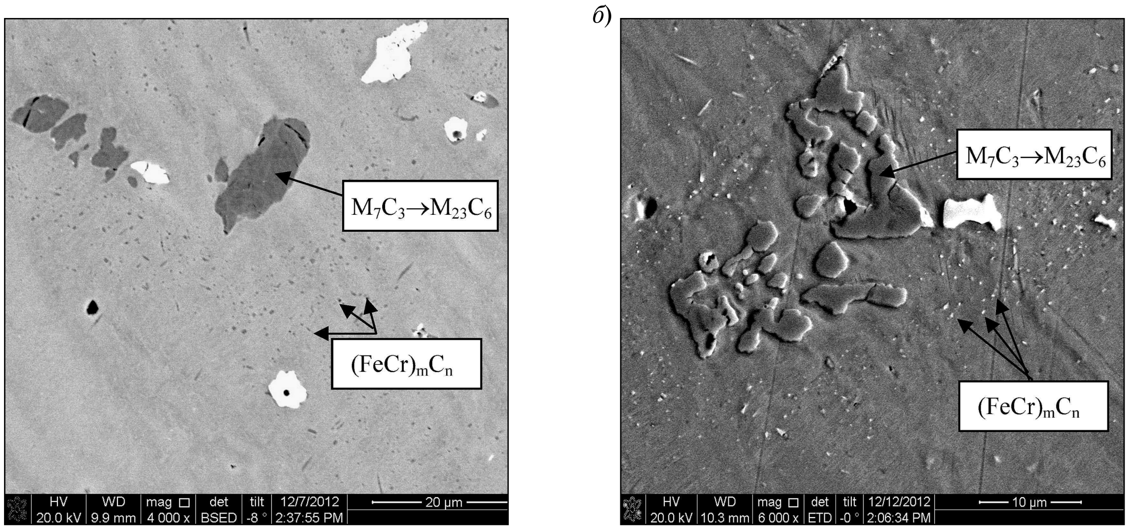

Рис. 4. Структура в обратно отраженных электронах (*а*) и во вторичных электронах (*б*) сплава 45Х26Н33С2Б2 после выдержки при 1150 °С длительностью 2 ч и последующего охлаждения с печью (РЭМ, ×4000 (*а*), ×6000 (*б*))

ментирование структуры сплава происходит в результате термической полигонизации вследствие фазового наклепа сильно легированного твердого раствора. Действительно, выявленные структурные изменения свидетельствуют о протекании различных фазовых превращений в сплаве 45Х26Н33С2Б2 при термическом воздействии. Причем они происходят не только при высокотемпературной выдержке, но и в процессе медленного охлаждения с печью, которое может приводить к возникновению значительных внутренних напряжений в сплаве. Так, в работах [8, 9] показано, что при снижении температур в интервале 900–600 °С в Fe-Cr-Ni-сплавах исследуемой концентрационной области происходит карбидное превращение $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$, а в [10] установлен переход в карбиде M_7C_3 орторомбической кристаллической решетки в гексагональную. Известно также, что при охлаждении таких сплавов в том же интервале температур в их структуре возможно образование различных интерметаллидных фаз (σ, *G*, *Z*, η, χ, Лавеса) вследствие уменьшения растворимости основных легирующих элементов в матричном γ-твердом растворе [11–13]. Соответственно изменяются и кристаллографические параметры матрицы. Возникающие в результате структурных изменений значительные внутренние напряжения приводят к фрагментированию структуры и, как следствие, снижению пластичности сплава.

а) *б*) *в*)

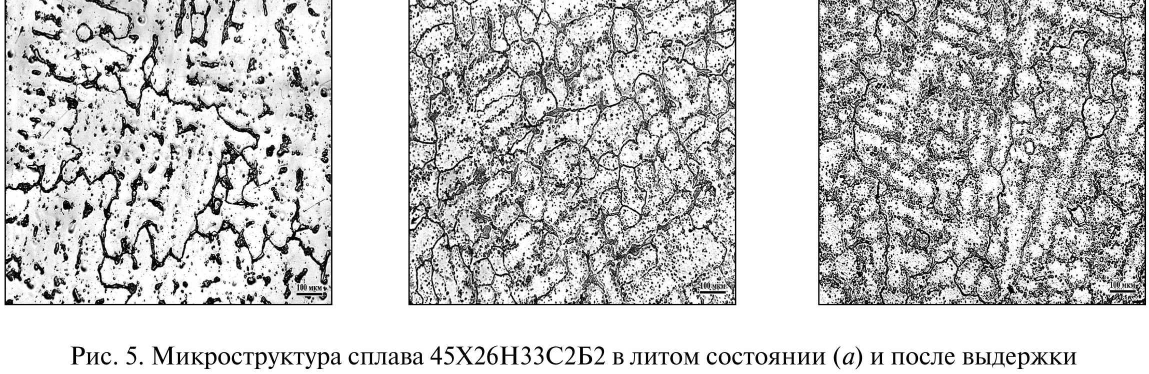

Рис. 5. Микроструктура сплава 45Х26Н33С2Б2 в литом состоянии (*а*) и после выдержки при 1150 °С длительностью 25 (*б*) и 50 ч (*в*) и охлаждения с печью (×100) [5]

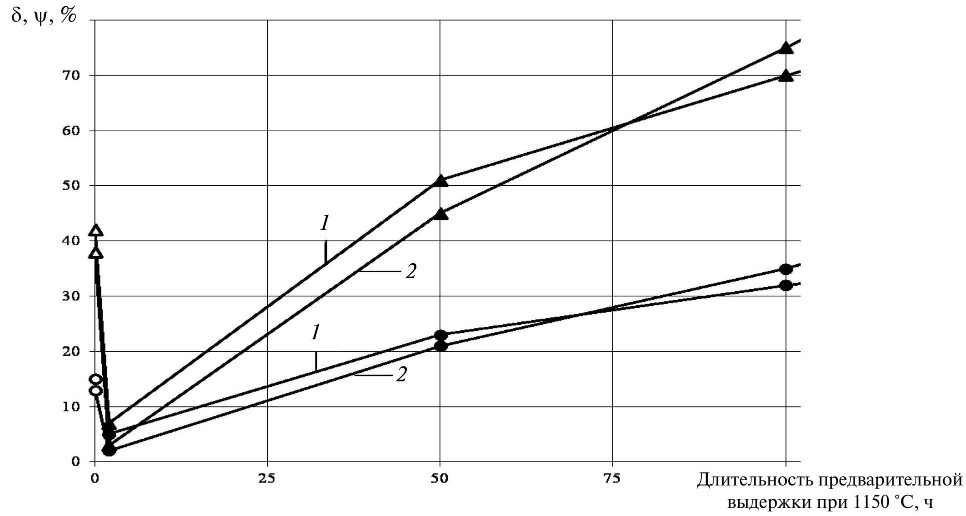

Рис. 6. Влияние времени предварительной выдержки при 1150 °С с последующим охлаждением с печью (●, ▲) на относительные удлинение δ (○, ●) и сужение ψ (△, ▲) в испытаниях на длительную прочность литого (○, △) сплава 45Х26Н33С2Б2 при 1150 °С и напряжениях 10 (*1*), 12 (*2*) МПа

На рис. 6 показано влияние предварительной термической обработки на пластические характеристики сплава 45Х26Н33С2Б2 при испытаниях на длительную прочность при 1150 °С. Видно, что предварительная высокотемпературная выдержка длительностью 2 ч резко снижает пластичность сплава, а увеличение выдержки до 50 и 100 ч повышает ее по сравнению с литым состоянием.

Анализ изломов образцов сплава после испытаний на длительную прочность при 1150 °С показал, что во всех случаях характер разрушения — вязкий, преимущественно межзеренный, а поверхность имеет дендритную морфологию (рис. 7). Однако излом образца, подвергнутого предварительной выдержке в течение 2 ч при 1150 °С, значительно более однороден, а диаметр шейки — минимальный по сравнению как с литым, так и предварительно термообработанными по другим режимам. Видно также, что увеличение длительности предварительной выдержки до 50 и 100 ч приводит к большей локализации деформации в месте разрушения образца и большей неоднородности и вязкости излома.

Таким образом, результаты наших экспериментальных исследований и литературные данные позволяют заключить, что интенсивные структурные изменения, протекающие в литом сплаве 45Х26Н33С2Б2 в течение кратковременной (2 ч) выдержки при 1150 °С и особенно в процессе последующего медленного охлаждения, приводят к снижению его пластических свойств в испытаниях на длительную прочность и, как следствие, уменьшению жаропрочности. Увеличение длительности изотермической выдержки до 50 и 100 ч сопровождается разупрочнением сплава за счет процессов растворения исходных и промежуточных карбидных и интерметаллидных фаз. Вследствие разупрочнения при длительной высокотемпературной выдержке превращения, протекающие в сплаве при последующем охлаждении, не приводят к существенному снижению пластичности. Однако разупрочнение сплава после предварительной высокотемпературной выдержки в течение 50 и 100 ч снижает длительную прочность сплава по сравнению с литым состоянием, оставляя ее практически на уровне образца, термообработанного с кратковременной выдержкой (2 ч).

Для оценки уровня жаропрочности исследованного сплава с учетом отрицательного влияния промежуточных охлаждений от рабочей до комнатных температур целесообразно сопоставить экспериментально полученные значения его длительной прочности при 1150°С с аналогичной характеристикой известных жаропрочных сплавов.

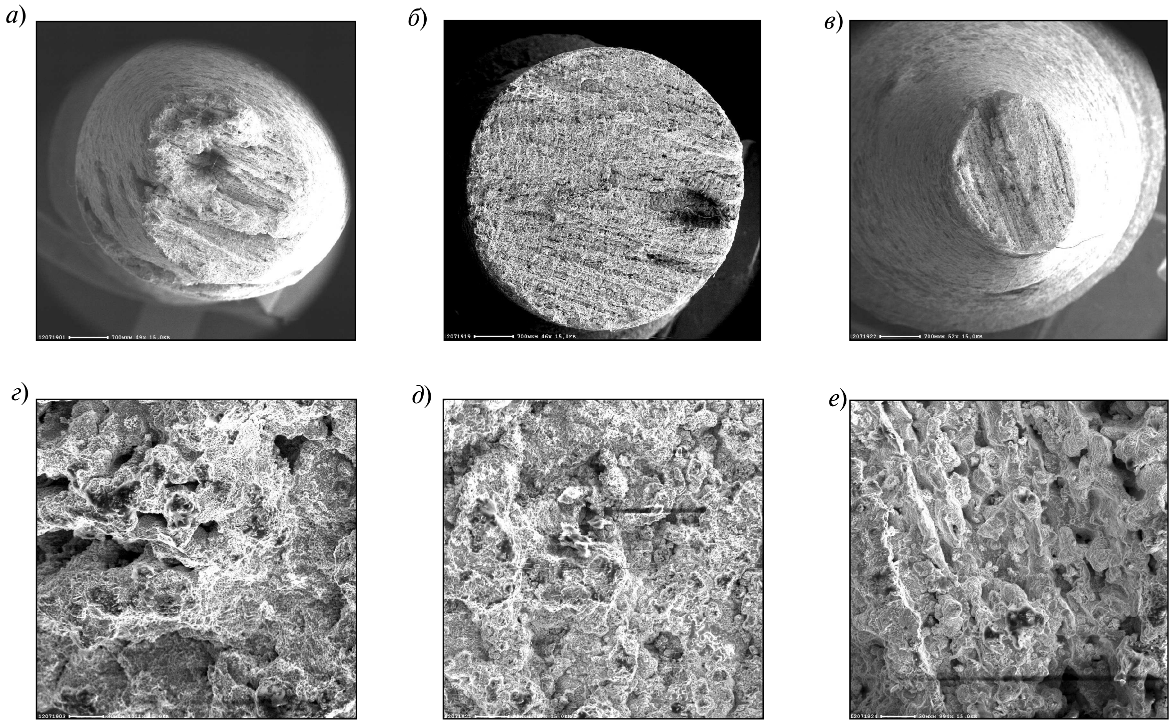

Рис. 7. Излом после испытаний на длительную прочность (T = 1150 °С, σ = 12 МПа) образцов сплава 45Х26Н33С2Б2 в литом состоянии (*а*, *г*) и после предварительной выдержки при 1150 °С длительностью 2 (*б*, *д*) и 100 ч (*в*, *е*) и последующего охлаждения с печью (×50 (*а*–*в*), ×1000 (*г*–*е*))

На рис. 8 представлена условная параметрическая диаграмма [14, 15] для сплава Х28Н48В5, построенная по данным [16] с использованием значений длительной прочности при температурах 1100 и 1200 °С. На этом же рисунке показаны значения длительной прочности исследованного сплава 45Х26Н33С2Б2 при температуре 1150 °С. Величину параметра для каждого испытания определяли по формуле

$$P_{\text{дп}} = T\left(\lg \tau_{\text{к}} + c\right)10^3, \quad (1)$$

где T — температура испытания, К; $\tau_{\text{к}}$ — время до разрушения, ч; c — постоянная. Величину постоянной c принимали равной 20. Из полученных результатов следует, что по уровню жаропрочности сплав 45Х26Н33С2Б2 в литом состоянии соответствует сплаву Х28Н48В5. После предварительной высокотемпературной выдержки при температуре 1150 °С и охлаждения с печью значения длительной прочности исследованного сплава находятся несколько ниже по сравнению с литым состоянием, однако все экспериментальные точки лежат в области длительной прочности сплава Х28Н48В5.

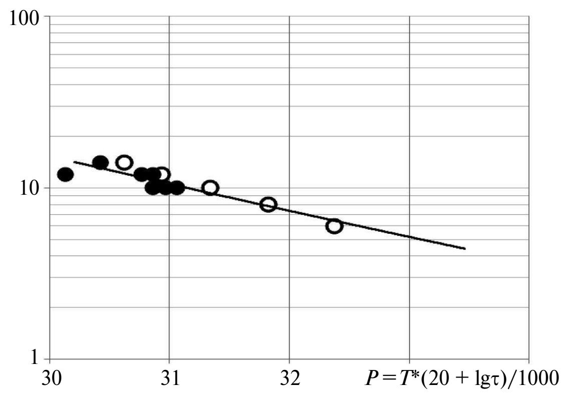

Рис. 8. Параметрическая диаграмма длительной прочности сплавов Х28Н48В5 (прямая линия) и 45Х26Н33С2Б2 в литом состоянии (○) и после предварительной выдержки при 1150 °С различной длительности (●) и последующего охлаждения с печью

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют заключить, что катермический режим эксплуатации при остановках высокотемпературных установок для проведения регламентных работ приводит к снижению длительной прочности сплава

45Х26Н33С2Б2. Это свидетельствует о необходимости минимизации технологических остановок оборудования. Однако даже с учетом этого обстоятельства исследованный сплав по длительной прочности не уступает более легированным никелем и вольфрамом жаропрочным сплавам.

Основные результаты выполненных исследований можно сформулировать так:

Определена длительная прочность при температуре 1150 °С сплава 45Х26Н33С2Б2 в литом состоянии и после предварительной выдержки при 1150 °С длительностью 2—100 ч и последующего охлаждения с печью. Установлено отрицательное влияние на длительную прочность сплавов на Fe-Cr-Ni основе предварительной выдержки при температуре эксплуатации с последующим медленным охлаждением.

Причина снижения рабочих характеристик жаропрочных сплавов на основе системы Fe-Cr-Ni — протекание в них фазовых превращений как при температуре эксплуатации, так и в процессе медленного охлаждения до комнатной температуры. При этом кататермический режим (непрерывное охлаждение) оказывает большее отрицательное влияние на длительную прочность сплавов по сравнению с изотермическим, особенно в начальный период эксплуатации.

Для увеличения ресурса работы высокотемпературного оборудования, изготовленного из жаропрочных жаростойких сплавов на основе системы Fe-Cr-Ni, необходимо регламентировать режим технологических циклов «нагрев — охлаждение».

По уровню жаропрочности сплав 45Х26Н33С2Б2 не уступает таким жаропрочным высоколегированным сплавам, как Х28Н48В5, и является перспективным для изготовления высокотемпературных установок с температурой эксплуатации 1100—1200 °С.

Исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Орыщенко, А.С.** Жаростойкие жаропрочные сплавы [Текст] / А.С. Орыщенко.— СПб.: Наука, 2011.

2. **Орыщенко, А.С.** Разработка жаростойких сплавов для элементов конструкции радиантной части змеевиков высокотемпературных установок нефтесинтеза [Текст] / А.С. Орыщенко // Вопросы материаловедения.— 2006.— № 1 (45).— С. 147—159.

3. **Масленков, С.Б.** Стали и сплавы для высоких температур (в 2-х книгах) [Текст]: Справочник / С.Б. Масленков, Е.А. Масленкова.— М.: Металлургия, 1991.

4. **Орыщенко, А.С.** Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 0.45C-26Cr-33Ni-2Si-2Nb 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. Сер.: Наука и образование.— 2012. № 1(142).— С. 155—163.

5. **Орыщенко, А.С.** Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 0.45C-26Cr-33Ni-2Si-2Nb 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. Сер.: Наука и образование.— 2012. № 2 (147). Т. 1.— С. 217—228.

6. **Рудской, А.И.** Особенности структурных изменений в жаропрочном сплаве 0.45C-26Cr-33Ni-2Si-2Nb при температурах эксплуатации. Сообщение 3. Механизм 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 (154). Т. 2.— С. 143—150.

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

8. **Piekarski, B.** Creep-resistant austenitic cast steel [Текст] / B. Piekarski, J. Kubicki // Archives of Foundry Engineering.— 2008. Vol. 8, № 2.— P. 115—120.

9. **Buchanan, K.G.** Crystallography and Morphology of Niobium Carbide in As-Cast HP-Niobium Reformer Tubes [Текст] / K.G. Buchanan, Milo V. Kral // Metallurgical and Materials Transactions A.— 2012. Vol. 43, № 6.— P. 1760—1769.

10. **Kaya, A.A.** Microstructure of HK40 alloy after high-temperature service in oxidizing/carburizing environment: II. Carburization and carbide transformations [Текст] / A.A. Kaya // Materials Characterization.— 2002. Vol. 49, № 1.— P. 23—34.

11. **Sourmail, T.** Precipitates in creep resistant austenitic stainless steels [Текст] / T. Sourmail // Materials Science and Technology.— 2001. Vol. 17, № 1.— P. 1–14.

12. **Garbiak, M.** Precipitation kinetics in austenitic 18Cr-30Ni-Nb cast steel [Текст] / M. Garbiak, R. Chylińska // Archives of Foundry Engineering.— 2008. Vol. 8, № 3.— P. 27–30.

13. Sigma Phase Formation and Embrittlement of Cast Iron-Chromium-Nickel (Fe-Cr-Ni) Alloys [Текст] // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering.— 2008. Vol. 7, № 2.— P. 127–145.

14. **Угорский, А.Э.** О параметрических методах температурно-временной экстраполяции предела длительной прочности [Текст] / А.Э. Угорский // Проблемы прочности.— 1986. № 1.— С. 40–43.

15. **Le May, I.** Developments in Parametric Methods for Handling Creep and Creep-Rupture Data [Текст] / I. Le May // Journal of Engineering Materials and Technology.— 1979. Vol. 101, № 4.— P. 326–330.

16. Марочник стали для машиностроения [Текст] / НИИМ.— М.: Изд-во НИИ информации по машиностроению, 1965.— 594 с.