

离心铸造27Cr44Ni5W3Al+MA 乙烯裂解炉管原始铸态组织研究

吴志刚, 陈 涛, 刘春娇

(合肥通用机械研究院有限公司 国家压力容器与管道安全工程技术研究中心
中国石化炉管质量检测检验与评估中心, 安徽 合肥 230031)

摘 要: 为了探明离心铸造27Cr44Ni5W3Al+MA(微合金)乙烯裂解炉管的原始铸态组织, 采用XRD、OM、SEM及TEM等对原始铸态炉管进行了相组成分析及显微组织表征。结果表明: 炉管原始铸态组织主要为奥氏体基体(γ 相)和晶界鱼骨状复相碳化物, 其中复相碳化物内部为片层状 M_7C_3 , 边缘为块状 $M_{23}C_6$ 。此外, 还观察到2种形态的 Ni_3Al (γ' 相), 分别为在 $M_{23}C_6$ 与基体交界处附近弥散分布的颗粒状及与 $M_{23}C_6$ 相邻的块状。 γ 相与 $M_{23}C_6$ 及颗粒状 γ' 相之间均存在立方-立方的位向关系($[101]_{\gamma} // [101]_{M_{23}C_6}$, $(\bar{1}11)_{\gamma} // (\bar{1}11)_{M_{23}C_6}$, $(11\bar{1})_{\gamma} // (11\bar{1})_{M_{23}C_6}$; $[1\bar{1}2]_{\gamma} // [1\bar{1}2]_{M_{23}C_6}$, $(\bar{1}11)_{\gamma} // (\bar{1}11)_{M_{23}C_6}$, $(220)_{\gamma} // (220)_{M_{23}C_6}$; $[101]_{\gamma'} // [101]_{\gamma}$, $(\bar{1}11)_{\gamma'} // (\bar{1}11)_{\gamma}$, $(11\bar{1})_{\gamma'} // (11\bar{1})_{\gamma}$; $[1\bar{1}2]_{\gamma'} // [1\bar{1}2]_{\gamma}$, $(\bar{1}11)_{\gamma'} // (\bar{1}11)_{\gamma}$, $(220)_{\gamma'} // (220)_{\gamma}$)。此外, 原始铸态组织中还观察到大量的位错, 在远离 $M_{23}C_6$ 的区域分布较为稀疏, 在 $M_{23}C_6$ 附近分布较为密集。探讨了离心铸造过程中 γ 相和 $M_{23}C_6$ 的析出机理, 合金中W元素降低 $M_{23}C_6$ 与 γ 相的错配度, 促进 $M_{23}C_6$ 的析出, $M_{23}C_6$ 和 γ' 相的成分存在互补性, $M_{23}C_6$ 的析出进一步促进 γ' 相的析出。

关键词: 乙烯裂解炉管; 27Cr44Ni5W3Al+MA; 铸态组织; 碳化物; 析出机制

中图分类号: TG132.3⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)04-0937-08

1 引 言

为延长乙烯裂解炉清焦周期, 国内外研究者通过传统Fe-Cr-Ni系耐热合金基础上适当进行Al合金化^[1-3], 开发了一系列抗结焦抗渗碳含铝耐热合金炉管^[4-5]。其中以德国Schmidt-Clements公司开发的Centralloy HT E合金炉管技术最为成熟, 已成功在Sabic等公司多台裂解炉上获得工业应用。该炉管通过在Fe-Cr-Ni系耐热合金基础上添加一定量的Al元素, 在炉管表面形成一层致密、稳定的 Al_2O_3 保护膜, 显著提高炉管的抗氧化性及抗渗碳性^[6-8], 并降低炉管结焦速率。但进行Al合金化后, 炉管的高温持久性能较差, 1100℃、17 MPa条件下持久断裂时间仅20~30 h, 与当前广泛应用的传统合金炉管1100℃、16/17 MPa条件下130~180 h的持久断裂时间相比, 有一定差距。为提高炉管抗结焦抗渗碳性能并保证良好的高温持久性能, 国内在传统Fe-Cr-Ni系合金基础上进行了适量的Al、W合金化, 开发出27Cr44Ni5W3Al+MA(微合金)合金炉管。

传统Fe-Cr-Ni系耐热合金平衡凝固状态下, 室温组织应为奥氏体+共晶碳化物($M_{23}C_6$), 而非平衡状态下, 结

晶析出 M_7C_3 型碳化物, 且来不及转变为 $M_{23}C_6$ 型碳化物, 离心铸造炉管原始铸态组织主要为奥氏体+ M_7C_3 型碳化物^[9-11]。而含铝改进型耐热合金炉管尚在开发应用的初期阶段, 其原始铸态组织的研究尚不系统、完善, Sun等^[12]研究了添加铝后奥氏体耐热钢的组织性能演变, 研究发现25Cr20Ni合金原始铸态组织为典型的奥氏体基体及骨架状共晶碳化物, 添加约4.72wt%的Al后, 组织发生显著变化, 观察到大量微小颗粒状 Ni_3Al (γ' 相)均匀弥散分布在基体中。Yan等^[13]在对比研究25Cr35Ni合金和Al改性的25Cr35Ni合金炉管的循环渗碳行为的过程中, 发现铝改性合金炉管原始铸态组织主要为奥氏体基体及层片状和条状 M_7C_3 碳化物, 且碳化物外部包裹了一层 Ni_3Al 的界面层, 经预氧化后, Al改性合金表面形成热应力较低的完整 Al_2O_3 保护层, 有效保护基体免受碳侵蚀。Facco等^[14]在研究Al含量3wt%~5wt%的Fe-Cr-Ni-Al耐热合金炉管显微组织时, 发现炉管原始铸态组织主要由奥氏体基体及晶界和枝晶间 M_7C_3 和 MC (NbC、TiC)组成, 同时凝固组织中还有 γ' 相出现。27Cr44Ni5W3Al+MA合金在Fe-Cr-Ni合金基础上添加了一定的Al和W

收稿日期: 2024-04-12

基金项目: 安徽省重点研发计划(202104a05020023); 合肥通用机械研究院有限公司青年科技基金(2020011727)

作者简介: 吴志刚, 男, 1992年生, 硕士, 合肥通用机械研究院有限公司, 安徽 合肥 230031, E-mail: wzgnwpu@163.com

元素且降低了Nb元素含量,对其原始铸态组织的认识尚不明确。

本工作以 27Cr44Ni5W3Al+MA 离心铸造炉管为研究对象,研究其原始铸态组织的形貌及相组成,分析析出相的类型及其与基体的位向关系,探究原始铸态组织的析出机理,为后续进一步开展 27Cr44Ni5W3Al+MA 炉管服役过程中的组织演变奠定基础。

2 实验

试验用 27Cr44Ni5W3Al+MA 合金化学成分见表 1。合金采用中频感应熔炼炉冶炼,钢液温度升至 1650~1750 ℃时,将钢液浇注到放置有铝、钨、钛、钼、铌等活泼元素的浇流槽中,浇流槽内充惰性气体;采用离心铸造工艺制备炉管样件,钢液凝固成为离心铸造炉管样件。

X射线衍射分析:采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对炉管试样的组织构成进行分析,Cu K α 射线,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $2\theta=20^{\circ}\sim 80^{\circ}$,扫描速率 $3^{\circ}/\text{min}$ 。

显微组织观察及微区 EDS 能谱分析:在炉管样件上取全壁厚金相块,金相块经 600#、1000# 及 2000# 的金相砂纸磨制后抛光,再经 10wt% 的草酸溶液电解侵蚀,电压 2~4 V,时间 5~15 s,制成金相试样。分别采用 GX53 型 Olympus 光学金相显微镜和配有 OXFORD 能谱仪的 ZEISS Supra 40 场发射扫描电子显微镜的二次电子模式(SE)及能谱(EDS)进行低倍和高倍组织观察及成分分析。

TEM 观察分析:通过线切割在原始铸态炉管上取 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 0.5 mm 厚的透射电镜样品,经 600#、1000# 及 2000# 的金相砂纸磨制,厚度降低至 80~100 μm ,然后采用 Gatan 659 透射电镜样品冲孔机制成 $\Phi 3$ mm 的圆片试样,通过 Gatan 623 手动研磨盘进一步减薄至 50~60 μm ,再

利用 Tenupol-5 电解双喷仪减薄成薄膜试样,双喷液为无水乙醇+8%(体积分数)高氯酸溶液,温度 $-25\sim -20^{\circ}\text{C}$,最后经 Gatan 691 离子减薄仪减薄修整。采用配有 EDAX 能谱仪的 FEI Tecnai G2 20 S-Twin 透射电子显微镜(200 kV)对薄膜试样进行观察及微区成分分析,明场像及电子衍射花样照片通过 Gatan CCD 相机进行采集。

3 结果与分析

3.1 XRD 分析

图 1 给出了 27Cr44Ni5W3Al+MA 原始铸态炉管试样 XRD 分析结果。由图可见,炉管相结构主要为基体 γ 相、 M_7C_3 和 $M_{23}C_6$,其中 γ 相观察到的衍射晶面为(111)、(200)和(220), M_7C_3 观察到的衍射晶面为(411), $M_{23}C_6$ 观察到的衍射晶面有(420)、(422)和(440)。

3.2 组织形貌与元素成分

图 2 为炉管原始铸态组织的 OM 照片、SEM 照片及 EDS 谱图,图 2b 中标识位置处的 EDS 谱图见图 2c~2f,元素分析结果列于表 2。炉管原始铸态组织主要为 γ 相基体及胞状或鱼骨状复相碳化物,复相碳化物由外部亮白色的块状 $M_{23}C_6$ 及内部灰色片层状 M_7C_3 组成,以块状 $M_{23}C_6$ 为主,块状 $M_{23}C_6$ 平均尺寸为 2~10 μm 。局部亮白色块状 $M_{23}C_6$ 碳化物边缘观察到暗黄色条块状 Ni_3Al (γ' 相)(图 2a),平均尺寸为 2~5 μm ,条块状 γ' 相主要伴随 $M_{23}C_6$ 析出,局部与 $M_{23}C_6$ 相连,呈暗灰色衬度(图 2b)。

3.3 TEM 观察

3.3.1 γ - $M_{23}C_6$ 的析出

图 3 所示为炉管原始铸态组织中碳化物的 TEM 观察分析结果。图 3a 为基体中块状碳化物的明场像,图 3b、3c 为基体与块状碳化物交界处的选区电子衍射(SAED)花样,

表 1 27Cr44Ni5W3Al+MA 合金化学成分

Table 1 Chemical composition of the 27Cr44Ni5W3Al+MA alloy (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	W	Nb	Al	Ti	Zr
0.35	0.20	0.10	0.024	0.0052	26.72	44.22	5.19	0.07	3.36	0.053	0.029

SAED 图中的 B 代表晶带轴方向。结果表明:铸态组织中 γ 相晶体结构为面心立方结构,晶格常数为 $a_{\gamma}=0.3603$ nm,碳化物相为 $a_c=1.0877$ nm 的面心立方点阵的 $M_{23}C_6$, $M_{23}C_6$ 点阵常数约为奥氏体基体的 3 倍, γ - $M_{23}C_6$ 之间的错配度约为 0.6%,二者之间存在特定的位向关系: $[101]_{\gamma} // [101]_{M_{23}C_6}$, $(\bar{1}11)_{\gamma} // (\bar{1}11)_{M_{23}C_6}$, $(11\bar{1})_{\gamma} // (11\bar{1})_{M_{23}C_6}$ (图 3b), $[1\bar{1}2]_{\gamma} // [1\bar{1}2]_{M_{23}C_6}$, $(\bar{1}11)_{\gamma} // (\bar{1}11)_{M_{23}C_6}$, $(220)_{\gamma} // (220)_{M_{23}C_6}$ (图 3c)。能谱分析表明, $M_{23}C_6$ 的化学成分(质量分数)为 Cr: 59.90, Fe: 6.00, Ni: 8.50, W: 10.30,即有少量的 Fe、W 等原子固溶进 $M_{23}C_6$ 中(图 3e)。图 3a 中红色实线方形区域的高分辨照片显示(图 3f), γ

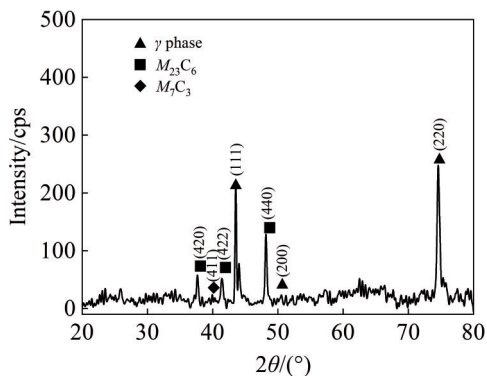


图 1 27Cr44Ni5W3Al+MA 原始铸态炉管 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of as-cast 27Cr44Ni5W3Al+MA furnace tube

相和 $M_{23}C_6$ 之间存在共格界面,沿 $(\bar{1}11)$ 晶面测得的晶面间距分别为0.206(图3g)和0.618 nm(图3h),相同晶面条件下, $M_{23}C_6$ 的晶面间距约为 γ 相的3倍,这与图3b、3c的电子衍射分析结果相符。

3.3.2 γ - γ' 相的析出

图4给出了碳化物附近弥散分布的颗粒状析出相的TEM明场像及SAED图。由图可见,在块状碳化物附近,白色奥氏体基体中局部观察到大量弥散分布的黑色小颗粒状 γ' 相(图4a),这种高密度的小颗粒状 γ' 相平均尺寸为5~20 nm(图4b)。区域B处的(图4b)SAED图(图4c、4d)中观察到两组衍射斑,较亮的衍射斑点来自于基体 γ 相和 γ' 相,较弱的衍射斑点位于面心立方结构 γ 相的消光位置,属于 γ' 相超点阵衍射斑点,其晶格常数为 $a_{\gamma'}=0.3615$ nm。 γ - γ' 之间的错配度约为0.3%,二者之间存在特定位向的共格关系: $[101]_{\gamma} // [101]_{\gamma'}$, $(\bar{1}11)_{\gamma} // (\bar{1}11)_{\gamma'}$, $(11\bar{1})_{\gamma} // (11\bar{1})_{\gamma'}$ (图4c), $[1\bar{1}2]_{\gamma} // [1\bar{1}2]_{\gamma'}$, $(\bar{1}11)_{\gamma} // (\bar{1}11)_{\gamma'}$,

$(220)_{\gamma} // (220)_{\gamma'}$ (图4d),颗粒状 γ' 相从基体 γ 相中共格析出。

炉管铸态组织中局部观察到的块状 γ' 相的TEM明场像、SAED图及能谱分析结果见图5。由图可见,炉管原始铸态组织中,局部有 γ' 相以六边形块状析出,平均尺寸为2~5 μm (图5a),晶格常数 $a_{\gamma'}=0.3742$ nm(图5b),能谱分析表明,块状 γ' 相的化学成分(质量分数)为Al: 9.20, Cr: 6.30, Fe: 6.10, Ni: 70.20, W: 8.20(图5c)。

3.3.3 γ - γ' - $M_{23}C_6$ 相的析出

图6为炉管原始铸态组织中析出相的TEM明场像及对应的SAED图。图6a中右侧块状析出相为 $M_{23}C_6$, $M_{23}C_6$ 左侧为基体 γ 相及基体中弥散分布的颗粒状 γ' 相, $M_{23}C_6$ 与 γ 相之间观察到平直界面。图6b、6c为区域A处(图6a)的SAED图,SAED图中观察到3组电子衍射斑点,这是一组 γ 相、 γ' 相及 $M_{23}C_6$ 三相复合衍射花样,最亮

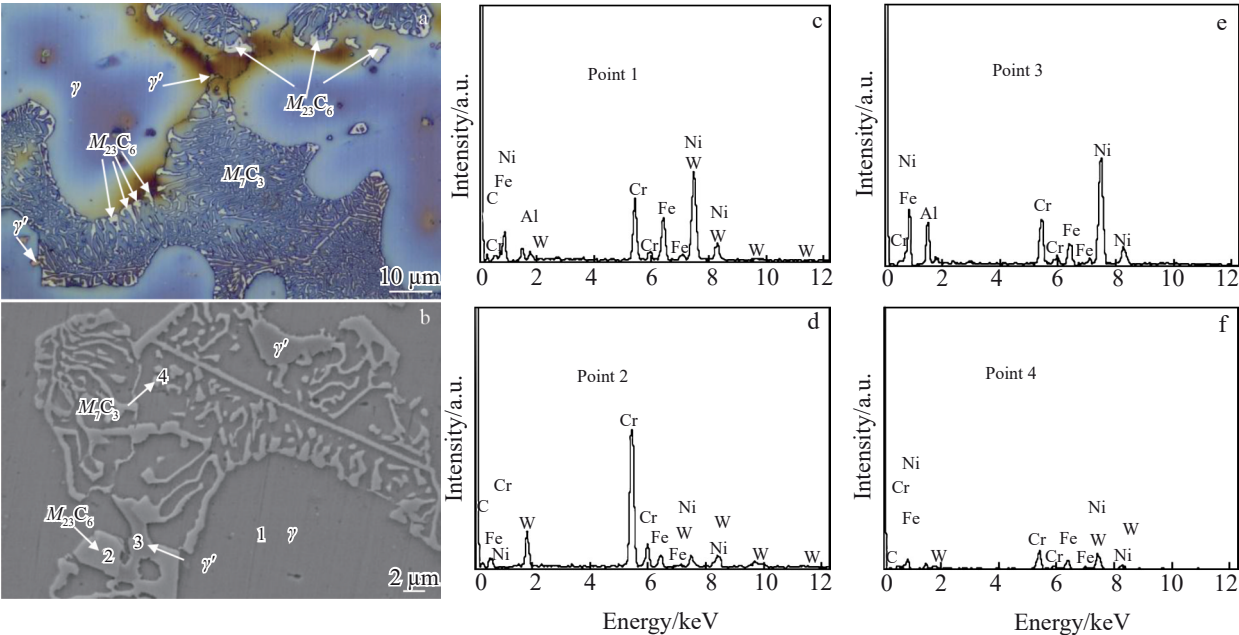


图2 27Cr44Ni5W3Al+MA 炉管原始铸态组织形貌和EDS能谱图
Fig.2 OM image (a) and SEM image (b) of as-cast 27Cr44Ni5W3Al+MA furnace tube; EDS spectra (c–f) of point 1–4 in Fig.2b: (c) γ phase, (d) $M_{23}C_6$, (e) γ' phase, and (f) M_7C_3

表2 图2b中标识位置处的EDS分析结果
Table 2 EDS results of the identified locations in Fig.2b

Element	Point 1		Point 2		Point 3		Point 4	
	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%	wt%	at%
C	9.22	32.28	9.64	34.92	-	-	16.24	48.63
Al	2.30	3.58	-	-	9.21	17.75	-	-
Cr	16.21	13.12	58.98	49.37	13.01	13.01	21.80	15.08
Fe	15.89	11.97	7.25	5.65	8.02	7.46	14.71	9.47
Ni	53.65	38.44	8.62	6.39	69.76	61.78	42.15	25.82
W	2.73	0.62	15.51	3.67	-	-	5.10	1.00

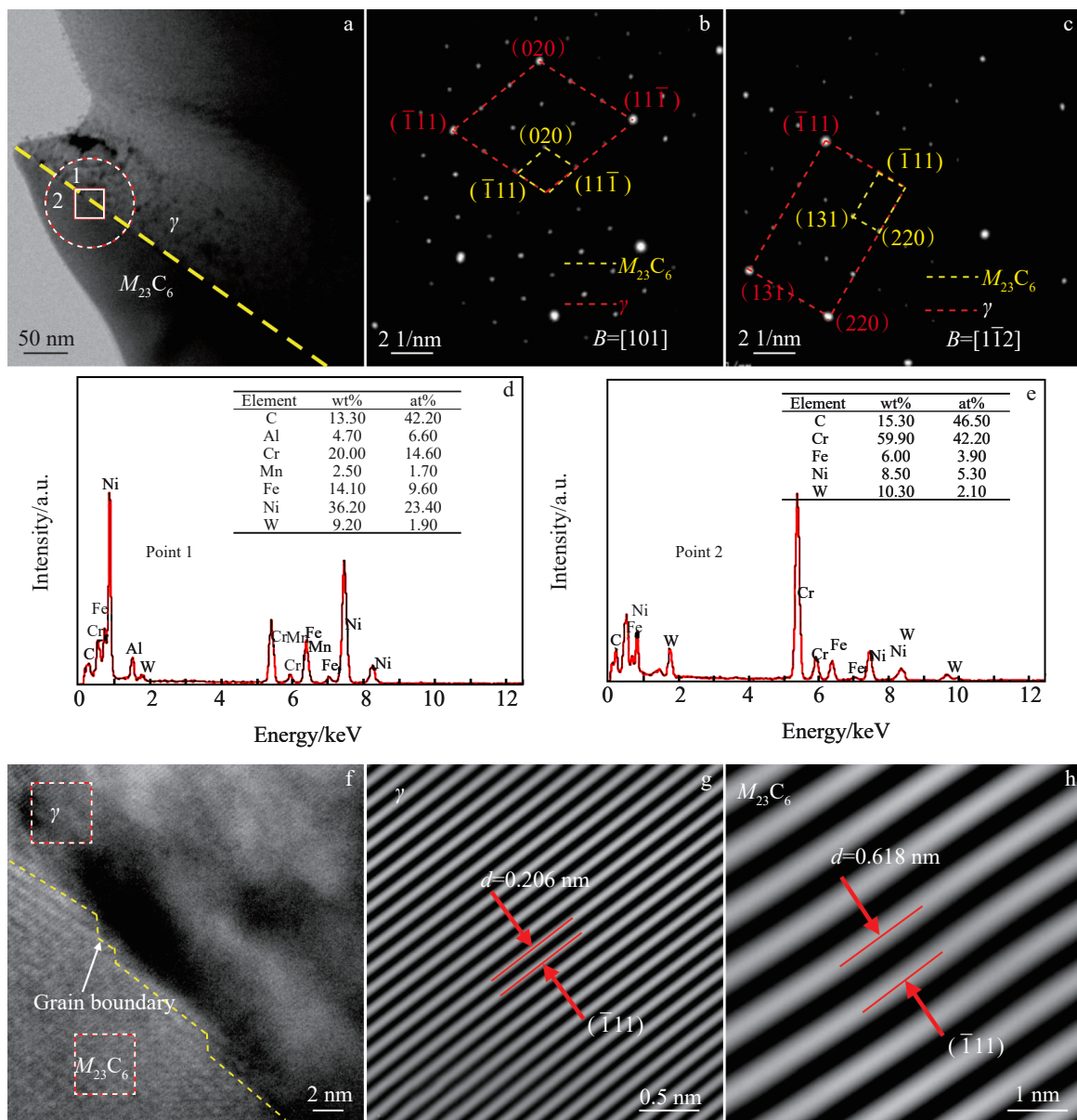


图3 27Cr44Ni5W3Al+MA 炉管原始铸态组织中碳化物的TEM分析

Fig.3 TEM analyses of carbides in the as-cast 27Cr44Ni5W3Al+MA furnace tube: (a) bright-field TEM image of γ and $M_{23}C_6$, (b-c) SAED patterns along $[101]$ and $[1\bar{1}2]$ directions at the circle area in Fig.3a, (d-e) EDS spectra of point 1-2 in Fig.3a, (f) HRTEM image of the rectangular area in Fig.3a, and (g-h) IFFT images of γ and $M_{23}C_6$ marked in Fig. 3f

的大斑点来自于 γ 相、 γ' 相及 $M_{23}C_6$ ，较亮的小斑点来自 $M_{23}C_6$ ，微弱的斑点属于 γ' 相的超点阵衍射斑。图 6b 晶带轴方向为 $[101]_{\gamma} // [101]_{\gamma'} // [101]_{M_{23}C_6}$ ，图 6c 晶带轴方向为 $[1\bar{1}2]_{\gamma} // [1\bar{1}2]_{\gamma'} // [1\bar{1}2]_{M_{23}C_6}$ ，即 $M_{23}C_6$ 及颗粒状 γ' 相与 γ 相保持立方-立方的位向关系，二者均由 γ 相中共格析出。

3.3.4 $M_{23}C_6$ 附近位错情况

TEM 明场像观察发现，在炉管原始铸态组织中存在丰富的位错，如图 7 所示。在 γ 相内远离 $M_{23}C_6$ 碳化物的区域，分布着稀疏的位错线（图 7a），在 $M_{23}C_6$ 与 γ 相的

交界处，出现了较多的位错塞积和位错缠结，主要由刃位错（图 7b）、螺位错（图 7c）及位错网络（图 7d）组成，且越靠近 $M_{23}C_6$ ，位错密度越高。

4 讨论

4.1 $M_{23}C_6$ 析出

乙烯裂解炉管采用离心铸造技术制造成型，原始铸态组织属非平衡凝固组织，传统 Fe-Cr-Ni 系耐热合金炉管原始铸态组织主要由 γ 相、亚稳的 M_7C_3 型碳化物及 MC (NbC) 型碳化物组成^[15-17]。德国 S+C 公司开发的

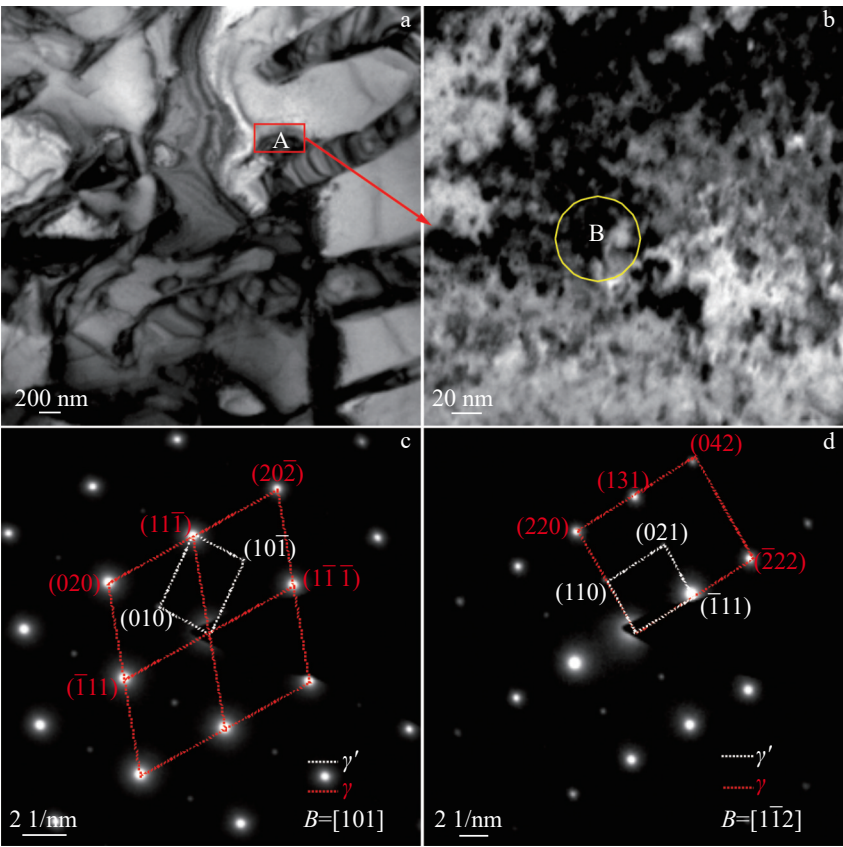


图4 27Cr44Ni5W3Al+MA 炉管原始铸态组织中弥散 γ' 相TEM分析

Fig.4 TEM analyses of the dispersive γ' phase in the as-cast 27Cr44Ni5W3Al+MA furnace tube: (a) bright-field TEM image of γ and γ' , (b) magnified bright-field TEM image of region A in Fig.4a, and (c–d) SAED patterns along $[101]$ and $[\bar{1}\bar{1}2]$ directions of region B in Fig.4b

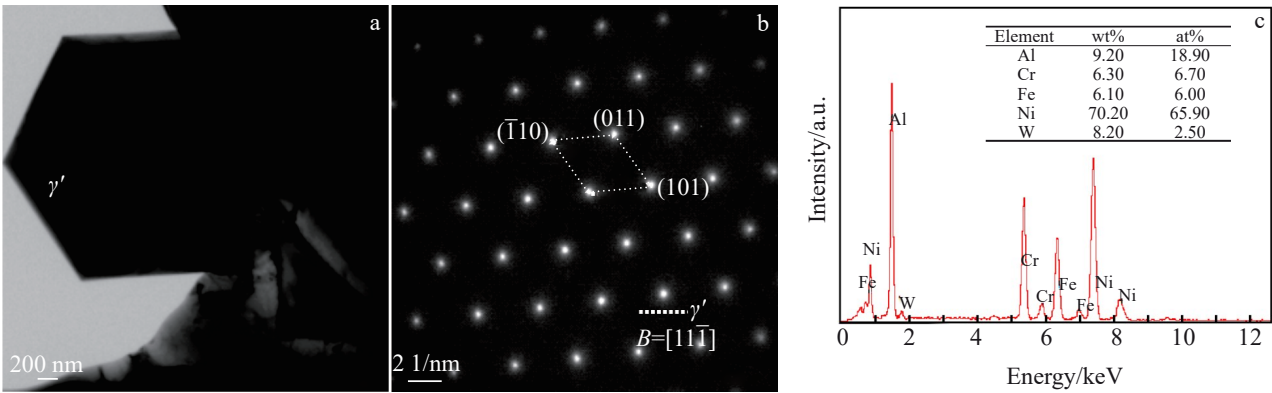


图5 27Cr44Ni5W3Al+MA 炉管原始铸态组织中块状 γ' 相TEM分析

Fig.5 TEM analyses of the blocky γ' phase in the as-cast 27Cr44Ni5W3Al+MA furnace tube: (a) bright-field TEM image, (b) SAED pattern along $[11\bar{1}]$ direction of the blocky γ' phase, and (c) EDS spectrum of the blocky γ' phase

Centralloy HT E 合金,在传统 Fe-Cr-Ni 系合金基础上添加了 3wt%~5wt% 的 Al,其离心铸造炉管原始铸态组织主要由 γ 相、亚稳的 M_7C_3 型碳化物、 $MC(NbC)$ 型碳化物及 γ' 相组成。27Cr44Ni5W3Al+MA 合金在传统 Fe-Cr-Ni 系合金的基础上添加了约 3.5wt% 的 Al 和 5wt% 的 W,且显

著降低 Nb 含量至约 0.07wt%,其离心铸造炉管原始铸态组织中基体仍为 γ 相,晶界析出 $M_{23}C_6$ 与 M_7C_3 共存的共晶碳化物,同时奥氏体基体中观察到 γ' 相析出。与传统耐热合金炉管原始铸态组织类似的是,27Cr44Ni5W3Al+MA 炉管铸态组织中也有 M_7C_3 析出,不同的是,其铸态组

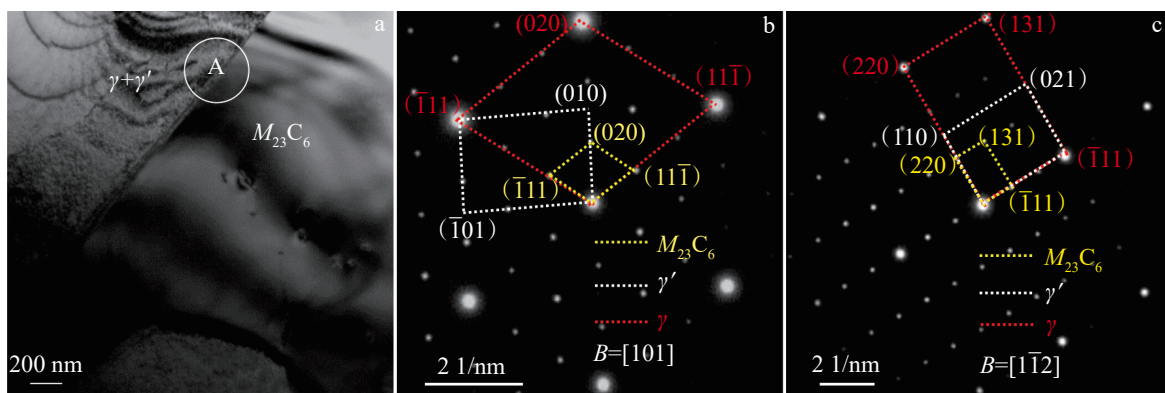


图6 27Cr44Ni5W3Al+MA 炉管原始铸态组织中析出相TEM分析

Fig.6 TEM analyses of the precipitations in the as-cast 27Cr44Ni5W3Al+MA furnace tube: (a) bright-field TEM image, and (b–c) SAED patterns along $[101]$ and $[\bar{1}\bar{1}2]$ directions of region A in Fig.6a

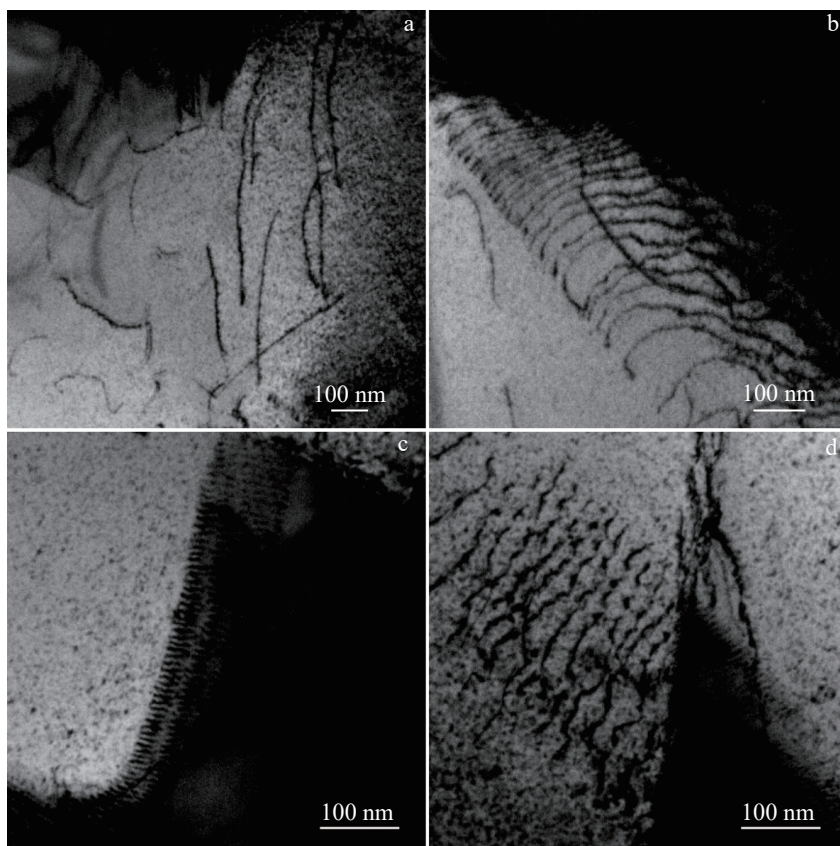


图7 27Cr44Ni5W3Al+MA 炉管原始铸态组织中的位错

Fig.7 Dislocations in the as-cast 27Cr44Ni5W3Al+MA furnace tube: (a) sparse dislocation lines away from the $M_{23}C_6$ region; (b) edge dislocation, (c) screw dislocation and (d) dislocation network near $M_{23}C_6$ region

织中还析出了 $M_{23}C_6$ 和 γ' 相。

有研究表明,奥氏体耐热钢中Nb含量较低时可促进 $M_{23}C_6$ 析出,这是因为合金中的Nb含量在0.8wt%~1.5wt%时最有利于NbC的析出,Nb含量低导致NbC相的析出很少,基体中C含量较高,从而促进 $M_{23}C_6$ 的析出^[18]。27Cr44Ni5W3Al+MA合金中Nb含量显著低于NbC析出的最优成分下限,炉管铸态组织中未见MC

(NbC)型碳化物,因此,促进了 $M_{23}C_6$ 的析出。

同时,W元素的加入,也可促进 $M_{23}C_6$ 的析出,研究表明W元素可富集于 $M_{23}C_6$ ^[19],降低 $M_{23}C_6$ 与 γ 奥氏体的错配度,从而提高 $M_{23}C_6$ 在铸造过程中的形核驱动力^[20],传统耐热合金炉管中 $M_{23}C_6$ 与 γ 相的错配度约为1.7%^[21],而本工作中观察到27Cr44Ni5W3Al+MA合金炉管中 $M_{23}C_6$ 与 γ 相的错配度仅约0.6%,其错配度较传统耐热合

金炉管降低了约 50%, 显著提高了 $M_{23}C_6$ 在离心铸造过程中的形核驱动力, 促进了原始铸态组织中 $M_{23}C_6$ 的析出。

27Cr44Ni5W3Al+MA 合金离心铸造炉管原始铸态组织中观察到 2 种形态的 γ' 相, 分别为细小颗粒状和块状。细小颗粒状 γ' 相主要分布在基体 γ 相与 $M_{23}C_6$ 的交界处, 在 γ 相中弥散分布, 平均尺寸为 5~20 nm, 这种形态的 γ' 相由于尺寸较小, 在金相组织上难以辨识, 通过 TEM 明场像及 SAED 图确定。块状 γ' 相尺寸相对较大, 尺寸范围 2~5 μm , 数量较少, 分布较为分散, 只在局部 $M_{23}C_6$ 边缘观察到, 这类尺寸较大的 γ' 相在 OM、SEM 照片上均有发现, 通过 TEM 明场像、SAED 图及 EDS 谱图分析结果进一步证实。但这 2 种形态的 γ' 相的整体数量很少, 在 XRD 衍射图谱中未见明显的 γ' 相的衍射峰。Al 元素的添加, 可在基体晶界处析出 γ' 相, γ' 相是一种具有 $L1_2$ 结构的几何密堆相, 晶格常数与 γ 相接近, 多与基体共格结合^[22-24]。 γ' 相与 $M_{23}C_6$ 的成分存在互补性, 当 γ' 相析出时可排出 $M_{23}C_6$ 所需要的 Cr, 从而促进 $M_{23}C_6$ 的析出^[25-27]。

4.2 $M_{23}C_6$ 周边位错

离心铸造过程中合金熔体快速凝固, 合金中产生大量的空位, 空位成为位错源头。同时炉管成型过程中会产生一定的内应力, 内应力的存在不仅使得炉管凝固组织发生一定的塑性变形生成丰富的位错, 而且还能促使空位聚集、崩塌同时引起位错的运动和增殖。位错的存在可为新相 ($M_{23}C_6$) 的形核提供一定的驱动力, 使得 $M_{23}C_6$ 容易在位错附近析出, 而析出的 $M_{23}C_6$ 会阻碍 γ 相中位错的运动, 导致 $M_{23}C_6$ 附近出现位错塞积, 位错密度明显升高^[28]。同时由于 $M_{23}C_6$ 与 γ 相的比容存在差异, 在 $M_{23}C_6$ 析出时必然在其周围产生一定的应力场或者产生一定的范性流变^[21], 在 $M_{23}C_6$ 附近往往观察到大量位错, 局部有大量位错缠结住 $M_{23}C_6$, 或在 $M_{23}C_6$ 周围形成位错网络。

5 结论

1) 离心铸造 27Cr44Ni5W3Al+MA 炉管原始铸态组织中碳化物以块状 $M_{23}C_6$ 为主, $M_{23}C_6$ 与 M_7C_3 共存, 在 $M_{23}C_6$ 附近观察到 2 种形态的 γ' 相, 分别为弥散分布的颗粒状和少量离散分布的块状。

2) γ - $M_{23}C_6$ 、 γ -颗粒状 γ' 相之间存在立方-立方的位向关系, 其具体取向关系为: $[101]_{\gamma} // [101]_{M_{23}C_6}$, $(\bar{1}11)_{\gamma} // (\bar{1}11)_{M_{23}C_6}$, $(11\bar{1})_{\gamma} // (11\bar{1})_{M_{23}C_6}$, $[1\bar{1}2]_{\gamma} // [1\bar{1}2]_{M_{23}C_6}$, $(\bar{1}11)_{\gamma} // (\bar{1}11)_{M_{23}C_6}$, $(220)_{\gamma} // (220)_{M_{23}C_6}$, $[101]_{\gamma} // [101]_{\gamma'}$, $(\bar{1}11)_{\gamma} // (\bar{1}11)_{\gamma'}$, $(11\bar{1})_{\gamma} // (11\bar{1})_{\gamma'}$, $[1\bar{1}2]_{\gamma} // [1\bar{1}2]_{\gamma'}$, $(\bar{1}11)_{\gamma} // (\bar{1}11)_{\gamma'}$, $(220)_{\gamma} // (220)_{\gamma'}$ 。

3) 炉管原始铸态组织中存在大量位错, 远离 $M_{23}C_6$ 的基体中分布着稀疏的位错线, 在 $M_{23}C_6$ 附近观察到密集位错, 局部有大量位错缠结住 $M_{23}C_6$, 局部 $M_{23}C_6$ 周围的

位错形成网络。

参考文献 References

- [1] Brady M P, Yamamoto Y, Santella M L *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2007, 57: 1117
- [2] Xu X Q, Zhang X F, Chen G L *et al.* *Materials Letters*[J], 2011, 65(21-22): 3285
- [3] Wang K L, Chen F S, Leu G S. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 357(1-2): 27
- [4] Zhang Yong (张勇). *Advances in Olefins Technology*(烯烃技术进展)[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2008
- [5] Wang Zizong(王子宗), He Xiou(何细藕). *Chemical Industry and Engineering Progress*(化工进展)[J], 2014, 33(1): 1
- [6] Ren Lei(任雷), Fu Guangyan(付广艳), Liu Enze(刘恩泽) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(11): 3857
- [7] Asteman H, Hartnagel W, Jakobi D. *Oxidation of Metals*[J], 2013, 80: 3
- [8] Wang Jian(王健), Zhang Pingxiang(张平祥), Hu Rui(胡锐) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(5): 1169
- [9] Guo J F, Cao T S, Cheng C Q *et al.* *Engineering Failure Analysis*[J], 2020, 115: 104610
- [10] Liu C J, Chen X D, Chen T *et al.* *Materials at High Temperatures* [J], 2016, 33(1): 98
- [11] Kondrat'ev S Y, Kraposhin V S, Anastasiadi G P *et al.* *Acta Materialia*[J], 2015, 100: 275
- [12] Sun Y F, Lv Y Z, Zhang Y *et al.* *Materials Science and Technology*[J], 2013, 29(5): 511
- [13] Yan J B, Gao Y M, Yang F *et al.* *Corrosion Science*[J], 2013, 67: 161
- [14] Facco A, Couvrat M, Magné D *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 783: 139276
- [15] Guan Jiakun(关家轫). *Petrochemical Industry Technology*(石化技术)[J], 1997, 4(4): 216
- [16] de Almeida L H, Ribeiro A F, May I L. *Materials Characterization*[J], 2002, 49(3): 219
- [17] Sustaita-Torres I A, Haro-Rodríguez S, Guerrero-Mata M P *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2012, 133(2-3): 1018
- [18] Xie Qimai(谢奇迈), Ma Qingshuang(马庆爽), Zhang Hailian(张海莲) *et al.* *China Metallurgy*(中国冶金)[J], 2022, 32(7): 1
- [19] Zhang Yinhuai(张银辉), Feng Qiang(冯强). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(9): 1025
- [20] Medvedeva N I, Van D C, Medvedeva J E. *Computational Materials Science*[J], 2015, 96: 159
- [21] Qiao Guiwen(乔桂文), Wang Dehe(王德和), Cao Zhiben(曹智本). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1986, 22(4): 67
- [22] Han Xiaolei(韩小磊), Du Zhiwei(杜志伟), Che Cong(车聪) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(4): 1410
- [23] Cheng Yuan(程远), Zhao Xinbao(赵新宝), Yue Quanzhao(岳全

- 召) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(7): 2599
- [24] Xu Yangtao(徐仰涛), Wang Tongchao(王桐超), Lv Xin(吕鑫). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(11): 3939
- [25] Bai Guanghai(柏广海), Hu Rui(胡锐), Li Jinshan(李金山) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1737
- [26] Hua Peitao(华培涛), Chen Sibao(陈斯博), Zhang Weihong(张伟红) *et al. Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2020, 63(3): 92
- [27] Zhang Wei(张伟), Chen Zishuai(陈子帅), Dong Ruifeng(董瑞峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(9): 3170
- [28] Lewis M H, Hattersley B. *Acta Metallurgica*[J], 1965, 13(11): 1159

As-cast Microstructure of Centrifugal-Cast 27Cr44Ni5W3Al+MA Ethylene Cracking Furnace Tube

Wu Zhigang, Chen Tao, Liu Chunjiao

(National Engineering & Technical Research Center on Pressure Vessels and Piping Safety, Sinopec Inspection and Assessment Center on Furnace Tube, Hefei General Machinery Research Institute Co., Ltd, Hefei 230031, China)

Abstract: To investigate the original as-cast microstructure of 27Cr44Ni5W3Al+MA ethylene cracking furnace tube manufactured by centrifugal casting, the phase composition and microstructure of the as-cast furnace tube were analyzed using XRD, OM, SEM and TEM. The results show that the original as-cast microstructure of the furnace tube is mainly composed of austenite matrix (γ phase) and fishbone-like multi-phase carbides at grain boundaries; the inside of the multi-phase carbides is lamellar $M_{23}C_6$, while the edge is blocky $M_{23}C_6$. In addition, two shapes of Ni_3Al (γ' phase) are observed, namely the granular phase distributed near the junction between $M_{23}C_6$ and matrix, and the blocky phase adjacent to $M_{23}C_6$. Both of $M_{23}C_6$ and granular γ' have the cube-on-cube orientation relationship with the γ matrix ($[101]_{\gamma} // [101]_{M_{23}C_6}$, $(\bar{1}11)_{\gamma} // (\bar{1}11)_{M_{23}C_6}$, $(11\bar{1})_{\gamma} // (11\bar{1})_{M_{23}C_6}$; $[1\bar{1}2]_{\gamma} // [1\bar{1}2]_{M_{23}C_6}$, $(\bar{1}11)_{\gamma} // (\bar{1}11)_{M_{23}C_6}$, $(220)_{\gamma} // (220)_{M_{23}C_6}$; $[101]_{\gamma} // [101]_{\gamma'}$, $(\bar{1}11)_{\gamma} // (\bar{1}11)_{\gamma'}$, $(11\bar{1})_{\gamma} // (11\bar{1})_{\gamma'}$; $[1\bar{1}2]_{\gamma} // [1\bar{1}2]_{\gamma'}$, $(\bar{1}11)_{\gamma} // (\bar{1}11)_{\gamma'}$, $(220)_{\gamma} // (220)_{\gamma'}$). In addition, a large number of dislocations are observed in the as-cast microstructure, with sparse distribution away from $M_{23}C_6$ and dense distribution near $M_{23}C_6$. The precipitation mechanism of γ' and $M_{23}C_6$ during centrifugal casting was also discussed. The W element reduces the lattice misfit between $M_{23}C_6$ and γ phase, thereby promoting the precipitation of $M_{23}C_6$. The chemical composition of $M_{23}C_6$ and γ' phase exhibit complementarity, and the precipitation of $M_{23}C_6$ further facilitates the formation of γ' phase.

Key words: ethylene cracking furnace tube; 27Cr44Ni5W3Al+MA; as-cast microstructure; carbide; precipitation mechanism

Corresponding author: Wu Zhigang, Master, Hefei General Machinery Research Institute Co., Ltd, Hefei 230031, P. R. China, E-mail: wzgnwpu@163.com