

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046964**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | |
|--|---|
| (45) Дата публикации и выдачи патента 2024.05.16 | (51) Int. Cl. <i>C22C 19/05</i> (2006.01) <i>C22C 1/02</i> (2006.01) <i>C22C 30/00</i> (2006.01) <i>B22D 13/02</i> (2006.01) |
| (21) Номер заявки 202391695 | |
| (22) Дата подачи заявки 2022.01.07 | |

(54) **АУСТЕНИТНЫЙ СПЛАВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АЛЮМИНИЯ, ИМЕЮЩИЙ ПРЕВОСХОДНЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СПОСОБНОСТИ И СОПРОТИВЛЕНИЕ ПОЛЗУЧЕСТИ**

- | | |
|---------------------------------------|---------------------|
| (31) 202110026450.8 | (56) CN-A-112853155 |
| (32) 2021.01.08 | CN-A-110023526 |
| (33) CN | CN-A-102187003 |
| (43) 2023.09.21 | CN-A-109112327 |
| (86) PCT/CN2022/070698 | JP-A-2014012877 |
| (87) WO 2022/148426 2022.07.14 | US-A-5316721 |
- (71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ЯНЬТАЙ МАНУАР ХИТ РЕЗИСТАНТ
АЛЛОЙС КО., ЛТД. (CN)**
- (72) Изобретатель:
**Чжан Минхао, Ду Кунь, Пэй Цзянь,
Дин Тяньжэнь, Е Говэй (CN)**
- (74) Представитель:
**Билык А.В., Поликарпов А.В.,
Соколова М.В., Путинцев А.И.,
Черкас Д.А., Игнатъев А.В., Дмитриев
А.В., Бучака С.М., Бельтюкова М.В.
(RU)**

- (57) В изобретении предложены аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия и аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия. Аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия и аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия обладают превосходными антикоррозионными способностями и сопротивлением ползучести при температуре 900°C или выше, обладая при этом требуемыми механическими свойствами. В массовых процентах, аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия или аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия по изобретению состоит из следующих элементов: С: 0,3-0,7%; Мп: 0-0,5%; Si: 0-0,5%; Cr: 20-26%; М: 40-50%; Al: 3,5-5%; Ti: 0,01-0,3%; Zr: 0,01-0,3%; Nb: 0,1-1%; Та: 0,01-2%; Мо: 0,01-1%; W: 0,01-1,9%; N: 0,001-0,04%; Рэ: 0,03-0,3%, остальное составляет Fe и неизбежные примеси. Изобретение также относится к способу изготовления аустенитного сплава с высоким содержанием алюминия и аустенитной центробежнолитой трубы с высоким содержанием алюминия по изобретению.

B1**046964****046964****B1**

Область техники

Настоящее изобретение относится к области аустенитных сплавов, в частности к аустенитным сплавам с высоким содержанием алюминия, обладающим превосходной коррозионной стойкостью при высоких температурах ($\geq 900^\circ\text{C}$) и сопротивлением ползучести.

Уровень техники

Ni-Cr аустенитный жаропрочный сплав широко используется в нефтехимической промышленности. С одной стороны, устройства, используемые в этой отрасли (такие как крекинговые трубы для парового крекинга), должны выдерживать горение при примерно 1100°C снаружи печной трубы, а с другой стороны, материалы должны выдерживать коррозию при науглероживании, вызываемую газообразным углеродом внутри печной трубы, и высокотемпературное окисление внешней поверхности, поэтому материалы должны обладать хорошей термостойкостью, коррозионной стойкостью и механическими свойствами при высоких температурах, такие как сопротивление ползучести и высокотемпературная пластичность в высокотемпературной окружающей среде.

Двумя наиболее часто используемыми сплавами из Ni-Cr аустенитных жаропрочных сплавов являются ZG45Ni35Cr25NbM и ZG50Ni45Cr35NbM (здесь и далее вместо ZG50Ni45Cr35NbM используют обозначение 35/45), причем сплав 35/45 используют при более высоких температурах и в более жестких коррозионных условиях окружающей среды. При использовании коррозионный газ реагирует со сплавом, который подвергается высокотемпературному окислению и коррозии, и на внутренней поверхности печной трубы образуется слой оксида металла определенной толщины для защиты материала от дальнейшего окисления и коррозии. Слой оксида металла, сформированный в сплаве 35/45, в основном представляет собой слой/пленку из сложного оксида $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$. Оксидный слой относительно стабилен при температуре ниже 1050°C и может эффективно предотвращать окисление и коррозию при науглероживании материала. Однако, когда температура выше 1050°C , термическая стабильность оксида хрома ухудшается, а когда печная труба подвергается нагрузке, оксидный слой подвержен растрескиванию, что приводит к снижению его сплошности и компактности, что является недостаточным для продолжения защиты матрицы материала. Это приводит к распространению окисления в материал и ускорению коррозии при науглероживании, так что оксидный слой и матрица постепенно растрескиваются и расслаиваются.

Добавление Al является одним из способов повышения стойкости Ni-Cr аустенитного сплава 35/45 к окислению и науглероживанию. При высоком содержании Al на поверхности сплава может образовываться слой плотного оксида алюминия определенной толщины, который также проявляет стабильность при температуре выше 1050°C в условиях работы печи для крекинга, так что сплав имеет хорошую стойкость к науглероживанию и стойкость к окислению в высокотемпературной окружающей среде. Однако увеличение содержания Al приводит к снижению пластичности материала. Поэтому жаропрочные сплавы, используемые в настоящее время в нефтехимической промышленности, обычно содержат мало алюминия или совсем не содержат его.

В настоящем изобретении предложен аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия для обеспечения высокой стойкости к окружающей среде (например, к окислению и коррозии при науглероживании) при обеспечении по меньшей мере таких же высоких механических свойств, как у известных в настоящее время сплавов.

Краткое описание изобретения

Целью настоящего изобретения является создание аустенитного сплава с высоким содержанием алюминия и аустенитной центробежнолитой трубы с высоким содержанием алюминия. Аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия и аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия обладают превосходными антикоррозионными способностями и сопротивлением ползучести при температуре 900°C или выше, обладая при этом требуемыми механическими свойствами. Настоящее изобретение также относится к способу изготовления аустенитного сплава с высоким содержанием алюминия и аустенитной центробежнолитой трубы с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению.

В частности, в массовых процентах, аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия или аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению состоит из следующих элементов: C: 0,3-0,7%; Mn: 0-0,5%; Si: 0-0,5%; Cr: 20-26%; M: 40-50%; Al: 3,5-5%; Ti: 0,01-0,3%; Zr: 0,01-0,3%; Nb: 0,1-1%; Ta: 0,01-2%; Mo: 0,01-1%; W: 0,01-1,9%; N: 0,001-0,04%; P: 0,03-0,3%, остальное составляет Fe и неизбежные примеси.

Предпочтительно в аустенитном сплаве с высоким содержанием алюминия или аустенитной центробежнолитой трубе с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению содержание C составляет от 0,4 до 0,65%.

Предпочтительно в аустенитном сплаве с высоким содержанием алюминия или аустенитной центробежнолитой трубе с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению содержание Mn составляет от 0 до 0,4%.

Предпочтительно в аустенитном сплаве с высоким содержанием алюминия или аустенитной цен-

требжнолитой трубе с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению содержание Si составляет от 0 до 0,4%.

Предпочтительно в аустенитном сплаве с высоким содержанием алюминия или в аустенитной центробежнолитой трубе с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению содержание Ti составляет от 0,04 до 0,3%.

Предпочтительно в аустенитном сплаве с высоким содержанием алюминия или аустенитной центробежнолитой трубе с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению содержание Ta составляет от 0,07 до 2%, например, 0,2-2%, 0,4-2%.

Предпочтительно в аустенитном сплаве с высоким содержанием алюминия или в аустенитной центробежнолитой трубе с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению содержание Mo составляет от 0,2 до 1%.

Предпочтительно в аустенитном сплаве с высоким содержанием алюминия или аустенитной центробежнолитой трубе с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению содержание W составляет от 0,4 до 1,9%.

Предпочтительно в аустенитном сплаве с высоким содержанием алюминия или в аустенитной центробежнолитой трубе с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению содержание N составляет от 0,006 до 0,035%.

Предпочтительно в аустенитном сплаве с высоким содержанием алюминия или аустенитной центробежнолитой трубе с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению P_э представляет собой Y, Hf и Se, и содержание каждого из них составляет 0,01-0,1%.

Предпочтительно в аустенитном сплаве с высоким содержанием алюминия или в аустенитной центробежнолитой трубе с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению общее содержание P_э составляет от 0,08% до 0,3%.

Предпочтительно или альтернативно аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия или аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению дополнительно содержит один или более элементов из Cu, V, Co и B, где: Cu: ≤0,1%; V: ≤0,01%; Co: ≤0,03%; B: ≤0,1%.

Неизбежные примеси включают один или более элементов из S, P и O. Предпочтительно в аустенитном сплаве с высоким содержанием алюминия или аустенитной центробежнолитой трубе с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению S≤0,005%, P≤0,005% и O≤0,005%.

Предпочтительно в аустенитном сплаве с высоким содержанием алюминия или аустенитной центробежнолитой трубе с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению: C: 0,4-0,65%; Mn: 0-0,4%; Si: 0-0,4%; Cr: 20-26%; Ni: 40-50%; Al: 3,5-5%; Ti: 0,04-0,3%; Zr: 0,01-0,3%; Nb: 0,1-1%; Ta: 0,4-2%; Mo: 0,2-1%; W: 0,4-1,9%; N: 0,006-0,035%; P_э: 0,08-0,3%; Cu: ≤0,1%; V: ≤0,01%; Co: ≤0,03%; B: ≤0,1%, и остальное представляют собой Fe и неизбежные примеси.

Предпочтительно аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия или аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению имеет время до разрушения от ползучести ≥100 ч, предпочтительно ≥110 ч и более предпочтительно ≥115 ч, измеренное в условиях испытаний при 1100°C и 17МПа.

Предпочтительно аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия или аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению имеет среднюю скорость ползучести второй стадии ползучести ≤0,0005%/ч, предпочтительно ≤0,0003%/ч, измеренную в условиях испытаний при 1050°C и 15 МПа.

Предпочтительно аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия или аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению имеет среднюю скорость ползучести второй стадии ползучести ≤0,002%/ч, предпочтительно ≤0,0015%/ч, измеренную в условиях испытаний при 1050°C и 20 МПа.

Предпочтительно аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия или аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению имеет среднюю скорость ползучести второй стадии ползучести ≤0,01%/ч, предпочтительно ≤0,007%/ч, измеренную в условиях испытаний при 1050°C и 25 МПа.

Предпочтительно аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия или аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению имеет среднюю скорость ползучести второй стадии ползучести ≤0,05%/ч, предпочтительно ≤0,035%/ч, измеренную в условиях испытаний при 1050°C и 30 МПа.

Предпочтительно аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия или аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия имеет предел текучести ≥120 МПа, предпочтительно ≥124 МПа; предел прочности при растяжении ≥185 МПа, предпочтительно ≥189 МПа, и относительное удлинение ≥49%, предпочтительно ≥50%, измеренные в условиях испытаний при 850°C.

Предпочтительно аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия или аустенитная центро-

бежнелитая труба с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению имеет предел текучести ≥ 53 МПа, предпочтительно ≥ 55 МПа; предел прочности при растяжении ≥ 65 МПа, предпочтительно ≥ 67 МПа, и относительное удлинение $\geq 59\%$, предпочтительно $\geq 61\%$, измеренные в условиях испытаний при 1050°C .

Предпочтительно аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия или аустенитная центробежнелитая труба с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению имеет прирост углерода на глубине 1 мм, составляющий 0,5% или менее, предпочтительно 0,45% или менее, и прирост углерода на глубине 2 мм, составляющий 0,05% или менее, предпочтительно 0,03% или менее, в условиях испытаний при $1150^\circ\text{C}/7$ суток.

Предпочтительно центробежнелитая труба из аустенитного сплава с высоким содержанием алюминия согласно настоящему изобретению имеет внешний диаметр 60-250 мм и толщину стенки 6-10 мм.

Предпочтительно микроструктура аустенитного сплава с высоким содержанием алюминия или аустенитной центробежнелитой трубы с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению включает столбчатые зерна с объемной долей 80% или более и равноосные зерна с объемной долей 20% или менее, или состоит из столбчатых зерен с объемной долей 80% или более и равноосных зерен с объемной долей 20% или менее.

Предпочтительно в направлении толщины стенки аустенитной центробежнелитой трубы с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению столбчатые зерна расположены у внешней стенки, а однородные равноосные зерна расположены у внутренней стенки.

В настоящем изобретении также предложен способ изготовления аустенитного сплава с высоким содержанием алюминия или аустенитной центробежнелитой трубы с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению, включающий:

1) плавку: плавку химических компонентов аустенитного сплава с высоким содержанием алюминия или аустенитной центробежнелитой трубы с высоким содержанием алюминия, за исключением Al, P, Ti и Zr, в печи промежуточной частоты в соответствии с целевыми химическими компонентами с получением расплавленной стали;

2) раскисление и удаление шлака: обработка расплавленной стали, полученной на стадии 1), посредством раскисления и удаления шлака;

3) добавление Al: добавление Al в расплавленную сталь, обработанную на стадии 2), и удаление шлака после растворения Al;

4) модифицирование: добавление P, Ti и Zr в сталеразливочный ковш, подачу расплавленной стали, обработанной на стадии 3), в сталеразливочный ковш и проведение удаления шлака после растворения P, Ti и Zr;

5) разливку: проведение удаления шлака перед разливкой, затем разливку расплавленной стали в металлическую форму и охлаждение с получением аустенитного сплава с высоким содержанием алюминия или аустенитной центробежнелитой трубы с высоким содержанием алюминия.

Предпочтительно на стадии 1) исходные материалы выбирают и подготавливают в соответствии с целевыми химическими компонентами, и исходные материалы плавят в соответствии с последовательностью от трудно окисляемых до легко окисляемых.

Предпочтительно на стадии 1) Fe, Ni, C, Mn, Cr, Si плавят в следующем порядке: Fe, Ni, C, Mn, FeCr и FeSi.

Предпочтительно на стадии 1) содержание вредных элементов, таких как Pb, Sn, Sb, Zn, As и Bi, в расплавленной стали регулируют на уровне менее 50 частей на миллион соответственно.

Предпочтительно на стадии 1) отбирают образец и отправляют в лабораторию для испытаний, и корректируют химические составы на основании результатов лабораторного химического анализа.

Предпочтительно на стадии 2) после нагрева расплавленной стали до $1650\pm 50^\circ\text{C}$ проводят раскисление раскисляющим агентом, а затем проводят удаление шлака.

Предпочтительно на стадии 2) удаление шлака включает: покрытие расплавленной стали в печи шлакообразующим агентом, начало продувки аргоном в нижней части печи и проведение удаления шлака после продувки аргоном. Предпочтительно продувать аргоном в течение 3 ± 1 мин перед удалением шлака. Всплывание оксидов, примесей и газов в расплавленной стали ускоряется путем продувки аргоном из нижней части печи, и оксиды, примеси и газы удаляются вместе после связывания шлакообразующим агентом, так что чистота расплавленной стали повышается.

Предпочтительно на стадии 3) горловину печи закрывают и защищают аргоном, чтобы блокировать реакцию между воздухом и поверхностью расплавленной стали.

Предпочтительно на стадии 3) продувку аргоном в нижней части печи и закрытие и защиту горловины печи аргоном выполняют во время процесса добавления Al и растворения Al. Цель продувки аргоном в нижней части печи и закрытия и защиты горловины печи аргоном состоит в том, чтобы гарантировать, что активные элементы, добавленные впоследствии, не сгорят и не окислятся.

Предпочтительно на стадии 3) после растворения Al расплавленную сталь нагревают до $1680\pm 50^\circ\text{C}$, а затем добавляют шлакообразующий агент для образования шлака и проводят удаление шлака.

Предпочтительно на стадии 4) Рэ, Тi и Zr добавляют в сталеразливочный ковш, расплавленную сталь подают в сталеразливочный ковш, и процессы растворения и гомогенизации Рэ, Тi и Zr завершаются в процессе разлива расплавленной стали, и после того, как разливка расплавленной стали завершена, поверхность расплавленной стали в сталеразливочном ковше покрывается шлаком.

Предпочтительно на стадии 5) расплавленную сталь в сталеразливочном ковше быстро разливают в металлическую форму, вращающуюся с высокой скоростью на центрифуге, и расплавленную сталь охлаждают с получением центробежнолитой трубы. Время разлива должно быть как можно короче.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 показаны средние скорости ползучести второй стадии ползучести для сплавов по примерам 1, 3 и 4 настоящего изобретения и сплава № 11 (сплав 35/45).

На фиг. 2 показаны кривые прироста массы при циклическом окислении для сплавов по примерам 1, 3 и 4 настоящего изобретения и сплава № 11 (сплав 35/45).

На фиг. 3 показаны высокотемпературные краткосрочные кривые растяжения для сплава по примеру 1 настоящего изобретения при 850, 950, 1050 и 1150°C соответственно.

На фиг. 4 представлены высокотемпературные краткосрочные кривые растяжения для сплава № 11 (сплав 35/45) при 850, 900, 1000 и 1050°C соответственно.

На фиг. 5 показан прирост углерода в процентах в сплавах по примерам 1-4 настоящего изобретения и сплаве № 11 (сплав 35/45) на различной глубине в условиях испытаний 1150°C/7 суток.

Подробное описание изобретения

Чтобы специалисты в данной области техники могли понять характеристики и эффекты настоящего изобретения, ниже приводится общее разъяснение и определение терминов и выражений, указанных в описании и формуле изобретения. Если не указано иное, все используемые здесь технические и научные термины имеют обычное значение, как его понимают специалисты в данной области техники в отношении настоящего изобретения, и в случае противоречия определение, приведенное в данном описании, имеет преимущественную силу.

Все признаки, определенные в этом документе в показателях числовых диапазонов или процентных диапазонов, такие как значения, количество, содержание и концентрации, предназначены только для простоты и удобства. Исходя из этого, описание числового диапазона или процентного диапазона следует рассматривать как охватывающее и конкретно раскрывающее все возможные вторичные диапазоны и отдельные значения в пределах диапазона (включая целые числа и дроби).

Когда в данном документе описывают воплощения или примеры, следует понимать, что они не предназначены для ограничения изобретения этими воплощениями или примерами. Напротив, предусмотрено, что все альтернативы, модификации и эквиваленты способов и материалов, описанных в данном документе, охватывает объем защиты, определенный в формуле изобретения. Следует понимать, что в объеме защиты настоящего изобретения вышеуказанные технические признаки и конкретные технические признаки, описанные ниже (например, воплощения), можно объединять друг с другом с образованием предпочтительного технического решения.

В настоящем изобретении влияние различных элементов на аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия и центробежнолитую трубу описывается следующим образом.

С: С и карбидообразующие элементы (Cr, Mo) средней силы или сильные карбидообразующие элементы (Ti, V, Nb) образуют карбиды, такие как M₇C₃, M₂₃C₆ и MC. В процессе высокотемпературного старения пересыщенный твердый раствор углерода в матрице выделяется в виде мелкодисперсного и диспергированного вторичного M₂₃C₆, улучшая тем самым свойства разрушения при ползучести сплава. Однако избыточное содержание углерода может снизить ударную вязкость сплава, поэтому необходимо правильно подбирать содержание углерода, чтобы обеспечить высокотемпературные свойства разрушения при ползучести и высокотемпературную пластичность материала. Содержание С в сплаве по настоящему изобретению регулируют на уровне 0,3-0,7%, предпочтительно 0,4-0,65%.

Mn: Mn может улучшить качество сварки и замедлить диффузию углерода. Содержание Mn в сплаве по настоящему изобретению регулируют на уровне, равном или ниже 0,5%. Содержание Mn ожидают как можно более низким, и содержание Mn в сплаве по настоящему изобретению предпочтительно равно или ниже 0,4%. В некоторых воплощениях содержание Mn составляет 0,01-0,4%.

Si: В процессе выплавки расплавленной стали кремний как сильный раскисляющий агент может снижать содержание кислорода в расплавленной стали, тем самым повышая ее чистоту. Во время процесса эксплуатации материала при высоких температурах соответствующее содержание Si может обеспечить хорошую стойкость материала к окислению и препятствующие науглероживанию характеристики. Сила связи между Si и O больше, чем между Cr и O, и в сплаве может образовываться пассивная пленка SiO₂, подобная пленке с Cr. Стойкость к окислению SiO₂ выше, чем у Cr₂O₃, но избыточное добавление Si может привести к плохим механическим свойствам сплава, повлиять на его сварочные характеристики и снизить время до разрушения при ползучести. Содержание Si в сплаве по настоящему изобретению регулируют на уровне, равном или ниже 0,5%, предпочтительно равном или ниже 0,4%. В некоторых воплощениях содержание Si составляет 0,05-0,4%.

Cr: Cr является основным элементом, стойким к высокотемпературному окислению и высокотемпературной коррозии и может улучшить термическую прочность сплава. При достаточном содержании Cr на поверхности сплава образуется оксидная пленка, препятствующая образованию отложений кокса и повышающая стойкость сплава к науглероживанию. Содержание Cr в сплаве по настоящему изобретению регулируют на уровне 20-26%. Избыточное содержание Cr приводит к быстрому или постепенному выделению ферритной фазы в материале, что снижает стабильность микроструктуры материала в условиях высоких температур и снижает механические свойства материала при высокой температуре, особенно свойства разрушения при ползучести. В то же время он способствует образованию ферритной фазы, а также приводит к снижению сварочных характеристик материала, что приведет к невозможности замены запасных частей сваркой в более поздний период.

Ni: Ni является одним из наиболее важных элементов сплава в жаропрочном сплаве. Основная функция Ni состоит в том, чтобы стабилизировать γ -зону, так что сплав может получить полную аустенитную структуру, и тогда сплав имеет сочетание высокой прочности, пластичности и ударной вязкости, а также обеспечивается хорошая жаропрочность сплава и сопротивление ползучести. Более высокая цена никелевого элемента напрямую определяет окончательную цену продукта, и содержание никеля в сплаве по изобретению регулируют на уровне 40-50% путем всестороннего учета двух аспектов, стоимости и эксплуатационных характеристик.

Al: Al является необходимым элементом для формирования слоя оксида алюминия в сплаве по настоящему изобретению в условиях высоких температур. Содержание Al в сплаве по настоящему изобретению относительно высокое и равно или превышает 3,5%, что может обеспечить образование сплошного и плотного слоя оксида алюминия на поверхности сплава. Учитывая, что высокое содержание алюминия снижает ударную прочность сплава при комнатной температуре, вызывая трудности при механической обработке и увеличивая затраты на механическую обработку, содержание Al в сплаве по настоящему изобретению регулируют на уровне 3,5-5%.

Ti: В процессе высокотемпературного старения продукта постепенно появляются вторичные выделенные фазы карбидов. Добавление элемента Ti может улучшить термодинамическую стабильность вторичной фазы M₂₃C₆, тем самым поддерживая равномерное дисперсионное распределение в течение длительного времени и улучшая высокотемпературное сопротивление ползучести сплава; кроме того, Ti может ингибировать превращение первичной выделенной фазы MC в G-фазу, косвенно улучшая стабильность первичной выделенной фазы, а также улучшая жаропрочность сплава. Содержание Ti в сплаве по настоящему изобретению регулируют на уровне 0,01-0,3%, предпочтительно 0,04-0,3%.

Zr: добавление Zr как сильного окислителя может снизить содержание кислорода в расплавленной стали в процессе плавки, тем самым обеспечивая поглощение других основных элементов. Содержание Zr в сплаве по настоящему изобретению регулируют на уровне 0,01-0,3%.

Nb: Nb является одним из дисперсионно-упрочняющих элементов, который может снизить скорость ползучести и повысить сопротивление ползучести. В то же время Nb также является одним из основных образующих элементов для карбидов M₇C₃, M₂₃C₆ и MC, и его карбиды очень стабильны при высоких температурах. Nb также может образовывать карбонитриды, изменять морфологию карбидов, измельчать M₂₃C₆ и делать его однородно диспергированным, тем самым повышая жаропрочность сплава. Принимая во внимание высокую стоимость Nb, содержание Nb в сплаве по настоящему изобретению регулируют на уровне равном или ниже 1%, предпочтительно 0,1-1%.

Ta: Ta играет роль в упрочнении твердым раствором и дисперсионном упрочнении. Ta имеет очень высокое сродство с C и другими межзельными атомами, и образующиеся выделенные фазы очень стабильны при высокой температуре. Ta также помогает улучшить высокотемпературную прочность при мгновенной нагрузке и характеристики ползучести сплава. Добавление Ta может значительно улучшить время до разрушения сплава при ползучести при высокой температуре и высоком давлении. Содержание Ta в сплаве по настоящему изобретению регулируют на уровне 0,01-2%, предпочтительно 0,4-2%. В некоторых предпочтительных воплощениях содержание Ta в сплаве по настоящему изобретению составляет 0,07-2%, например, 0,1; 0,15; 0,2; 0,23; 0,4; 0,6; 0,8; 0,9; 1; 1,2; 1,5 и 1,7%.

Mo: атомы Mo в основном растворены в γ -матрице, и атомы Mo больше, чем атомы Ni и Fe, что также может повысить предел текучести. В то же время добавление Mo может приводить к образованию мелкодисперсных и диспергированных карбидов M₆C, а также может играть упрочняющую роль. Кроме того, Mo также может измельчать аустенитные зерна, а мелкие зерна являются предпочтительными для повышения пластичности сплава. Содержание Mo в сплаве по настоящему изобретению регулируют на уровне 0,01-1%, предпочтительно 0,2-1%.

W: W играет роль в упрочнении твердым раствором. W растворен в γ -матрице. Атомный радиус W относительно велик, что вызывает явное расширение решетки в матрице, предотвращает движение дислокаций и повышает предел текучести. В то же время W может уменьшить энергию дефекта упаковки γ -матрицы, а уменьшение энергии дефекта упаковки может эффективно улучшить характеристики ползучести жаропрочных сплавов. Содержание W в сплаве по настоящему изобретению регулируют на уровне 0,01-1,9%, предпочтительно 0,4-1,9%.

N: элемент N может образовывать карбонитриды с Nb и C, изменять морфологию карбидов, измельчать M₂₃C₆ и делать его однородно диспергированным, тем самым повышая высокотемпературную прочность при ползучести сплава. Содержание N в сплаве по настоящему изобретению регулируют на уровне 0,001-0,04%, предпочтительно 0,006-0,035%.

Рэ (редкоземельные элементы): редкоземельные элементы в жаростойком сплаве по настоящему изобретению включают по меньшей мере один из Ce, Y и Hf. Редкоземельные элементы являются полезными для измельчения и стабилизации вторичных выделенных фаз, тем самым улучшая механические свойства материала при высоких температурах. Кроме того, редкоземельные элементы также способствуют компактности оксидного слоя, в основном состоящего из оксида хрома и оксида кремния, тем самым повышая стойкость продукта к высокотемпературному окислению. В сплаве по настоящему изобретению общее содержание Рэ может составлять 0,03-0,3%, предпочтительно 0,08-0,3%, и добавляемое количество Ce, Y и Hf может составлять 0,01-0,1%.

Аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия или аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению могут быть изготовлены способом, включающим следующие стадии:

1) плавка: плавка химических компонентов аустенитного сплава с высоким содержанием алюминия или аустенитной центробежнолитой трубы с высоким содержанием алюминия, за исключением Al, Рэ, Ti и Zr, в печи промежуточной частоты в соответствии с целевыми химическими компонентами для получения расплавленной стали;

2) раскисление и удаление шлака: обработка расплавленной стали, полученной на стадии 1), посредством раскисления и удалению шлака;

3) добавление Al: добавление Al в расплавленную сталь, обработанную на стадии 2), и удаление шлака после растворения Al;

4) модифицирование: добавление Рэ, Ti и Zr в сталеразливочный ковш, подача расплавленной стали, обработанной на стадии 3), в сталеразливочный ковш и удаление шлака после растворения Рэ, Ti и Zr;

5) разливка: проведение удаление шлака перед разливкой, и затем разливка расплавленной стали в металлическую форму и охлаждение с получением аустенитного сплава с высоким содержанием алюминия или аустенитной центробежнолитой трубы с высоким содержанием алюминия.

На стадии 1) исходные материалы можно выбирать и подготавливать в соответствии с целевым химическим составом. Исходные материалы предпочтительно плавят в соответствии с последовательностью от трудно окисляемых до легко окисляемых, например, Fe, Ni, C, Mn, Cr, Si плавят в следующем порядке: Fe, Ni, C, Mn, FeCr и FeSi. На стадии 1) содержание вредных элементов, таких как Pb, Sn, Sb, Zn, As и Bi, в расплавленной стали можно регулировать на уровне менее 50 частей на миллион соответственно путем оптимизации исходных материалов. На стадии 1) можно отбирать образец и отправлять в лабораторию для испытаний, и химические составы можно корректировать на основании результатов лабораторного химического анализа.

На стадии 2) расплавленную сталь можно нагревать и затем подвергать раскислению раскисляющим агентом перед удалением шлака. Предпочтительно расплавленную сталь нагревают до 1650±50°C, после чего проводят раскисление раскисляющим агентом и удаление шлака. На стадии 2) удаление шлака предпочтительно включает: покрытие расплавленной стали в печи шлакообразующим агентом, начало продувки аргоном в нижней части печи и удаление шлака после продувки аргоном. Предпочтительно продувать аргоном в течение 3±1 мин перед удалением шлака. В процессе удаления шлака оксиды, примеси и газы в расплавленной стали удаляют путем добавления шлакообразующего агента и продувания аргоном в нижней части печи, так что чистота расплавленной стали повышается. Перед раскислением температуру расплавленной стали в печи регулируют путем регулирования мощности печи промежуточной частоты.

На стадии 3) предпочтительно закрывать и защищать горловину печи аргоном, чтобы блокировать реакцию между воздухом и поверхностью расплавленной стали. На стадии 3) предпочтительно поддерживать продувку аргоном в нижней части печи и закрытие и защиту горловины печи аргоном в процессе добавления блоков Al и растворения Al. Продувка аргоном в нижней части печи представляет собой барботирование аргона в нижней части печи, чтобы сделать липким оксидный шлак в расплавленной стали, что помогает удалить оксидный шлак. Закрытие и защита горловины печи аргоном означает замену воздуха в горловине печи аргоном, чтобы предотвратить окисление добавляемого алюминия кислородом воздуха. Одной из характеристик сплава по настоящему изобретению является то, что он содержит Al. Во время добавления Al и растворения Al в настоящем изобретении используют продувку аргоном в нижней части печи и закрытие и защиту горловины печи аргоном, чтобы гарантировать, что добавленный алюминий не сгорит или не окислится. Во время процесса растворения Al температуру расплавленной стали в печи можно регулировать посредством регулирования мощности печи промежуточной частоты, чтобы избежать несчастных случаев, вызванных избыточной температурой. На стадии 3) после растворения Al расплавленную сталь можно нагревать, а затем добавлять шлакообразующий агент для

образования шлака и проводить удаление шлака. Предпочтительно расплавленную сталь нагревают до $1680\pm 50^\circ\text{C}$, а затем проводят удаление шлака.

На стадии 4) в сталеразливочный ковш можно добавлять Рэ, Ti и Zr, и расплавленную сталь подают в сталеразливочный ковш. Растворение и гомогенизация исходных материалов, таких как Рэ, завершаются в процессе разливки расплавленной стали. После завершения разливки расплавленной стали поверхность расплавленной стали в сталеразливочном ковше покрывается шлаком. Одна из характеристик сплава по настоящему изобретению заключается в том, что сплав содержит Рэ, и при добавлении Рэ в расплавленную сталь улучшаются литейные свойства расплавленной стали и одновременно улучшаются характеристики сплава.

На стадии 5) удаление шлака можно проводить, когда температура расплавленной стали достигает температуры разливки. Специалисты в этой области могут определить температуру разливки в зависимости от количества стали, размера формы и т.д. После удаления шлака расплавленную сталь можно разливать из сталеразливочного ковша в металлическую форму, вращающуюся с высокой скоростью на центрифуге, и расплавленную сталь охлаждают с получением центробежнолитой трубы. Время литья должно быть как можно короче.

В некоторых воплощениях аустенитную центробежнолитую трубу с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению изготавливают с использованием способа, включающего следующие стадии:

Стадия 1: выбор и подготовка исходных материалов в соответствии с целевым химическим составом; плавка исходных материалов в порядке от трудно окисляемых к легко окисляемым (например, Fe, Ni, C, Mn, Cr, Si плавят в порядке Fe, Ni, C, Mn, FeCr и FeSi); расплавление химических компонентов, за исключением Al, Рэ, Ti и Zr, с получением расплавленной стали; оптимизация исходных материалов для регулирования содержания вредных элементов, таких как Pb, Sn, Sb, Zn, As, Bi в расплавленной стали на уровне менее 50 частей на миллион соответственно; отбор образцов химического состава и направление их в лабораторию для испытаний, и корректировка химического состава по результатам лабораторного химического анализа;

Стадия 2: после проверки химического состава нагрев расплавленной стали до $1650\pm 50^\circ\text{C}$, а затем раскисление с помощью раскисляющего агента перед удалением шлака; использование шлакообразующего агента для покрытия расплавленной стали в печи и начало продувки аргоном со дна печи; проведение удаления шлака после продувки аргоном в течение 3 ± 1 мин;

Стадия 3: закрытие и защита горловины печи аргоном для блокирования реакции между воздухом и поверхностью расплавленной стали; добавление блоков Al и растворение Al, при поддержании продувки аргоном в нижней части печи, и горловину печи закрывают и защищают аргоном; после растворения Al нагревание и перемешивание расплавленной стали, и после нагрева расплавленной стали до $1680\pm 50^\circ\text{C}$ добавление шлакообразующего агента для образования шлака и проведение удаления шлака и подготовка к выгрузке;

Стадия 4: добавление редкоземельных элементов, Ti и Zr в сталеразливочный ковш; подача расплавленной стали в сталеразливочный ковш, при этом растворение и гомогенизация исходных материалов, таких как редкоземельные элементы, завершаются в процессе разливки расплавленной стали; после завершения разливки расплавленной стали, покрытие поверхности расплавленной стали в сталеразливочном ковше шлаком;

Стадия 5: перенос сталеразливочного ковша в переднюю часть центрифуги, и после того, как температура расплавленной стали достигнет температуры разливки, проведение в ковше окончательного удаления шлака, затем быстрая разливка расплавленной стали из сталеразливочного ковша в металлическую форму, вращающуюся при высокой скорости на центрифуге, и охлаждение расплавленной стали с получением центробежнолитой трубы.

Микроструктура аустенитного сплава с высоким содержанием алюминия и аустенитной центробежнолитой трубы с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению включает столбчатые зерна с объемной долей 80% или более и равноосные зерна с объемной долей 20% или менее, или состоит из столбчатых зерен с объемной долей 80% и более и равноосных зерен с объемной долей 20% и менее. В предпочтительном воплощении в направлении толщины стенки аустенитной центробежнолитой трубы с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению столбчатые зерна расположены у внешней стенки, а однородные равноосные зерна расположены у внутренней стенки.

Внешний диаметр центробежнолитой трубы из аустенитного сплава с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению может составлять 60-250 мм, например, 60-70 мм, а толщина стенки может составлять 6-10 мм, например 7-8 мм.

Аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия и аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению обладают превосходными антикоррозионными способностями и сопротивлением ползучести при температуре 900°C или выше и в то же время обладают требуемыми механическими свойствами.

По сравнению со сплавом 35/45 аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия и аустенит-

ная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению имеют:

(1) более длительное время до разрушения от ползучести: время до разрушения от ползучести, измеренное в условиях испытаний при 1100°C и 17 МПа, составляет ≥ 100 ч, предпочтительно ≥ 110 ч и более предпочтительно ≥ 115 ч;

(2) меньшую скорость ползучести: средняя скорость ползучести второй стадии ползучести, измеренная в условиях испытаний при 1050°C и 15 МПа, составляет $\leq 0,0005\%/ч$, предпочтительно $\leq 0,0003\%/ч$; средняя скорость ползучести второй стадии ползучести, измеренная в условиях испытаний при 1050°C и 20 МПа, составляет $\leq 0,002\%/ч$, предпочтительно $\leq 0,0015\%/ч$; средняя скорость ползучести второй стадии ползучести, измеренная в условиях испытаний 1050°C и 25 МПа составляет $\leq 0,01\%/ч$, предпочтительно $\leq 0,007\%/ч$; средняя скорость ползучести второй стадии ползучести, измеренная в условиях испытаний 1050°C и 30 МПа, составляет $\leq 0,05\%/ч$, предпочтительно $\leq 0,035\%/ч$;

(3) улучшенные антиокислительные характеристики: после 19 циклов процесса повышения температуры воздуха до 950°C со скоростью 600°C/ч, выдержки в течение 4 ч, а затем охлаждения до комнатной температуры для измерения прироста массы, прирост массы сплава составляет $\leq 0,3$ г/м², предпочтительно $\leq 0,15$ г/м²;

(4) улучшенные препятствующие науглероживанию характеристики: в условиях испытаний 1150°C/7 суток прирост углерода на глубине 1 мм составляет 0,5% или менее, предпочтительно 0,45% или менее, а прирост углерода на глубине 2 мм составляет 0,05% или менее, предпочтительно 0,03% или менее.

Между тем, аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия и аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия по настоящему изобретению имеют хорошую прочность и относительное удлинение при высоких температурах: предел текучести, измеренный при 850°C, составляет ≥ 120 МПа, например, ≥ 124 МПа; предел прочности при растяжении, измеренный при 850°C, составляет ≥ 185 МПа, например, ≥ 189 МПа; относительное удлинение, измеренное при 850°C, составляет $\geq 49\%$, например, $\geq 50\%$; предел текучести, измеренный при 1050°C, составляет ≥ 53 МПа, например, ≥ 55 МПа; предел прочности при растяжении, измеренный при 1050°C, составляет ≥ 65 МПа, например, ≥ 67 МПа; относительное удлинение, измеренное при 1050°C, составляет $\geq 59\%$, например, $\geq 61\%$.

Настоящее изобретение далее поясняется примерами и чертежами.

Аустенитные центробежнолитые трубы с высоким содержанием алюминия по примерам 1-7, сравнительным примерам 8-10, сравнительным примерам 13-16 и примерам 17-20 изготавливают следующим способом:

Стадия 1: выбор и подготовка исходных материалов согласно целевому химическому составу; плавление исходных материалов в порядке от трудно окисляемых к легко окисляемым; расплавление химических компонентов, за исключением Al, P, Ti и Zr, с получением расплавленной стали, где Fe, Ni, C, Mn, Cr, Si плавят в порядке Fe, Ni, C, Mn, FeCr и FeSi; регулирование содержания вредных элементов, таких как Pb, Sn, Sb, Zn, As, Bi, в расплавленной стали на уровне ниже 50 частей на миллион соответственно; отбор образцов химического состава и направление их в лабораторию для испытаний, и корректировку химического состава по результатам лабораторного химического анализа;

стадия 2: после проверки химического состава нагрев расплавленной стали до 1650°C, а затем раскисление раскисляющим агентом перед удалением шлака; использование шлакообразующего агента для покрытия расплавленной стали в печи и начало продувки аргоном в нижней части печи; проведение удаления шлака после продувки аргоном в течение 3 мин;

стадия 3: закрытие и защита горловины печи аргоном для блокировки реакции между воздухом и поверхностью расплавленной стали; добавление блоков Al и растворение Al, при этом поддерживают продувку аргоном в нижней части печи, и в процессе горловину печи закрывают и защищают аргоном; после растворения Al нагревание и перемешивание расплавленной стали, и после того, как расплавленная сталь нагрета до 1680°C, добавление шлакообразующего агента для образования шлака, и проведение удаления шлака и подготовка к выгрузке;

стадия 4: добавление редкоземельных элементов, Ti и Zr в сталеразливочный ковш; подача расплавленной стали в сталеразливочный ковш, при этом растворение и гомогенизация исходных материалов, таких как редкоземельные элементы, завершаются в процессе разливки расплавленной стали; после завершения разливки расплавленной стали покрытие поверхности расплавленной стали в сталеразливочном ковше шлаком;

стадия 5: перенос сталеразливочного ковша на переднюю часть центрифуги, и после того, как температура расплавленной стали достигнет температуры разливки, проведение в ковше окончательного удаления шлака, затем быстрая разливка расплавленной стали из сталеразливочного ковша в металлическую форму, вращающуюся с высокой скоростью на центрифуге, и охлаждение расплавленной стали с получением центробежнолитой трубы.

Внешний диаметр центробежнолитых труб в примерах по настоящему изобретению составляет 66 мм, а толщина стенки составляет 7 мм. Микроструктура центробежнолитых труб в примерах по настоя-

щему изобретению состоит из столбчатых зерен с объемной долей $\geq 80\%$ и равноосных зерен с объемной долей $\leq 20\%$, причем в направлении толщины стенки столбчатые зерна расположены у внешней стенки, а однородные равноосные зерна располагаются у внутренней стенки.

Химический состав композиций и содержание элементов центробежнолитых труб по примерам и сравнительным примерам настоящего изобретения показаны в табл. 1. Здесь сплавы № 1-7 соответственно соответствуют примерам 1-7; сплавы № 8-10 соответственно соответствуют сравнительным примерам 8-10; сплав № 11 представляет собой существующий сплав ZG50Ni45Cr35NbM (сплав 35/45) с содержанием С, составляющим 0,44%; сплав № 12 представляет собой существующий сплав ZG50Ni45Cr35NbM (сплав 35/45) с содержанием С, составляющим 0,45%; сплавы № 13-16 соответственно соответствуют сравнительным примерам 13-16; сплавы № 17-20 соответственно соответствуют примерам 17-20.

Таблица 1

Составы сплавов по примерам и сравнительным примерам (масс.%, остальное Fe)

| Сплав | C | Mn | Si | Cr | Ni | Al | Ti | Zr | Nb | Ta | Mo | W | N | Re |
|-------|------|------|------|----|----|-----|------|------|-----|------|------|-----|-------|-------|
| 1 | 0,4 | 0,33 | 0,07 | 24 | 48 | 4,5 | 0,2 | 0,24 | 0,5 | 0,4 | 0,5 | 0,8 | 0,034 | 0,08 |
| 2 | 0,32 | 0,25 | 0,26 | 25 | 40 | 4 | 0,27 | 0,25 | 0,9 | 0,9 | 0,6 | 0,4 | 0,006 | 0,18 |
| 3 | 0,63 | 0,28 | 0,4 | 24 | 50 | 3,5 | 0,08 | 0,1 | 1 | 1,2 | 1 | 1,5 | 0,024 | 0,22 |
| 4 | 0,52 | 0,04 | 0,34 | 26 | 47 | 4,3 | 0,2 | 0,23 | 0,7 | 0,6 | 0,2 | 1,9 | 0,009 | 0,08 |
| 5 | 0,47 | 0,21 | 0,1 | 20 | 44 | 3,8 | 0,1 | 0,09 | 0,1 | 2 | 0,8 | 1,1 | 0,012 | 0,29 |
| 6 | 0,7 | 0,11 | 0,4 | 22 | 44 | 5 | 0,3 | 0,28 | 0,3 | 1,7 | 0,6 | 0,9 | 0,034 | 0,15 |
| 7 | 0,45 | 0,15 | 0,26 | 23 | 42 | 4,9 | 0,04 | 0,02 | 1 | 0,8 | 0,3 | 0,6 | 0,017 | 0,24 |
| 8 | 0,4 | 0,43 | 0,05 | 29 | 48 | 4,6 | 0,2 | 0,23 | 0,5 | 0,4 | 0,51 | 0,8 | 0,033 | 0,05 |
| 9 | 0,52 | 0,39 | 0,34 | 26 | 47 | 6 | 0,2 | 0,24 | 0,7 | 0,6 | 0,2 | 1,9 | 0,008 | 0,08 |
| 10 | 0,47 | 0,21 | 0,1 | 20 | 44 | 7,5 | 0,1 | 0,9 | 0,1 | 2 | 0,8 | 1,1 | 0,012 | 0,29 |
| 11 | 0,44 | 1,2 | 1,4 | 35 | 45 | - | 0,1 | - | 0,7 | - | - | 0,8 | 0,003 | - |
| 12 | 0,45 | 1,1 | 1,3 | 35 | 45 | - | 0,08 | - | 0,6 | - | - | 0,7 | 0,003 | - |
| 13 | 0,41 | 0,74 | 0,91 | 23 | 35 | 4,1 | 0,1 | 0,03 | 1,2 | - | 0,03 | 0,7 | 0,011 | 0,07 |
| 14 | 0,42 | 0,75 | 0,82 | 23 | 35 | 3,9 | 0,03 | 0,03 | 1,3 | - | 0,03 | 0,5 | 0,01 | 0,05 |
| 15 | 0,39 | 0,75 | 0,91 | 24 | 36 | 4,0 | 0,07 | 0,04 | 1,3 | - | 0,04 | 0,8 | 0,012 | 0,08 |
| 16 | 0,41 | 0,77 | 0,95 | 24 | 36 | 4,1 | 0,08 | 0,05 | 1,2 | - | 0,03 | 0,5 | 0,11 | 0,07 |
| 17 | 0,46 | 0,30 | 0,09 | 24 | 45 | 4,1 | 0,1 | 0,12 | 0,7 | 0,1 | 0,5 | 0,8 | 0,033 | 0,05 |
| 18 | 0,51 | 0,25 | 0,21 | 25 | 44 | 4,0 | 0,21 | 0,24 | 0,9 | 0,07 | 0,7 | 0,4 | 0,012 | 0,14 |
| 19 | 0,43 | 0,28 | 0,32 | 24 | 45 | 3,9 | 0,11 | 0,10 | 1,0 | 0,15 | 0,9 | 1,0 | 0,022 | 0,23 |
| 20 | 0,49 | 0,04 | 0,03 | 26 | 46 | 4,3 | 0,21 | 0,21 | 0,6 | 0,23 | 0,3 | 0,7 | 0,011 | 0,012 |

Время до разрушения от ползучести: согласно ASTM E139-11, время до разрушения от ползучести сплавов измеряли при условиях испытаний при 1100°C/17 МПа, и результаты показаны в табл. 2.

Из табл. 2 можно видеть, что время до разрушения от ползучести при 1100°C/17 МПа сплавов примеров по настоящему изобретению в общем превосходит эту величину для сплавов сравнительных примеров (сплавы № 8-10 и сплавы № 13-16) и сплава № 11 и сплава № 12 предшествующего уровня техники. Сплавы № 13-16 не содержат Та и имеют значительно меньшее время до разрушения от ползучести чем сплавы по настоящему изобретению.

Таблица 2
Время до разрушения от ползучести различных сплавов при 1100°C/17МПа

| Сплав | Время до разрушения от ползучести, ч |
|-------|--------------------------------------|
| 1 | 127 |
| 2 | 131 |
| 3 | 138 |
| 4 | 118 |
| 5 | 154 |
| 6 | 123 |
| 7 | 126 |
| 8 | 86 |
| 9 | 104 |
| 10 | 97 |
| 11 | 108 |
| 12 | 100 |
| 13 | 18 |
| 14 | 15 |
| 15 | 22 |
| 16 | 19 |
| 17 | 89 |
| 18 | 96 |
| 19 | 112 |
| 20 | 104 |

Скорость ползучести: при 1050°C к сплаву прикладывали различные напряжения, и его длину в разное время измеряли тензосметром. Величина деформации дифференцируется по времени для получения скорости деформации. Средние результаты скорости деформации на второй стадии ползучести приведены в табл. 3. Для удобства сравнения после логарифмирования средней скорости ползучести второй стадии ползучести и давления получали результаты, показанные на фиг. 1. Сплав 35/45 в таблице 3 и на фиг. 1 представляет собой сплав №11.

Из табл. 3 и фиг. 1 видно, что при одинаковых давлении и температуре средняя скорость ползучести второй стадии ползучести для сплавов по настоящему изобретению значительно ниже, чем для сравнительного сплава, поэтому сплавы по настоящему изобретению имеют значительно лучшее сопротивление ползучести, чем сравнительный сплав 35/45.

Таблица 3
Средняя скорость ползучести второй стадии ползучести для сплавов под различным давлением при 1050°C

| Давление, МПа | Средняя скорость ползучести второй стадии ползучести (%/ч) | | | |
|---------------|--|-----------|-----------|-------------|
| | Пример 1 | Пример 3 | Пример 4 | Сплав 35/45 |
| 35 | 0,0201837 | - | - | 0,1896310 |
| 30 | 0,0123634 | 0,0316228 | 0,0079433 | 0,0701448 |
| 25 | 0,0034995 | 0,0064565 | 0,0025119 | 0,0216346 |
| 20 | 0,0010276 | 0,0013646 | 0,0007943 | 0,0051277 |
| 15 | 0,0001754 | 0,0002630 | 0,0000883 | 0,0008014 |
| 10 | 0,0000141 | - | - | 0,0000586 |

Циклическое окисление: для имитации реальных условий сплава во время использования сплав подвергали испытанию на циклическое окисление. Температуру воздуха поднимали до 950°C со скоростью 600°C и выдерживали 4 ч. Затем его охлаждали до комнатной температуры для измерения прироста массы. Этот процесс повторяется. Результаты испытаний представлены в табл. 4 и на фиг. 2. Сплав 35/45 в табл. 4 и на фиг. 2 представляет собой сплав №11.

Из табл. 4 и фиг. 2 видно, что стойкость к окислению сплавов по настоящему изобретению значительно лучше, чем у сплава 35/45.

Таблица 4

| Количество циклов | Прирост массы, г/м ² | | | |
|-------------------|---------------------------------|----------|----------|-------------|
| | Пример 1 | Пример 3 | Пример 4 | Сплав 35/45 |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1 | 0,01 | 0,01 | 0 | 0,26 |
| 2 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,35 |
| 3 | 0,02 | 0,03 | 0,02 | 0,35 |
| 4 | 0,04 | 0,02 | 0,09 | 0,3 |
| 5 | 0,18 | 0,11 | 0,07 | 0,51 |
| 6 | 0,11 | 0,17 | 0,09 | 0,41 |
| 7 | 0,15 | 0,06 | 0,08 | 0,62 |
| 8 | 0,05 | 0,08 | 0,1 | 0,51 |
| 9 | 0,04 | 0,06 | 0,05 | 0,68 |
| 10 | 0,1 | 0,11 | 0,07 | 0,51 |
| 11 | 0,17 | 0,1 | 0,08 | 0,48 |
| 12 | 0,11 | 0,07 | 0,12 | 0,48 |
| 13 | 0,08 | 0,11 | 0,06 | 0,62 |
| 14 | 0,06 | 0,07 | 0,1 | 0,42 |
| 15 | 0,1 | 0,06 | 0,1 | 0,62 |
| 16 | 0,08 | 0,1 | 0,08 | 0,51 |
| 17 | 0,12 | 0,13 | 0,07 | 0,51 |
| 18 | 0,11 | 0,11 | 0,06 | 0,62 |
| 19 | 0,09 | 0,1 | 0,14 | 0,68 |

Высокотемпературное краткосрочное испытание на растяжение. Испытания сплава на предел текучести, растяжение и относительное удлинение проводили при 850, 950, 1050 и 1150°C в соответствии со стандартом ASTM E21-05. Результаты показаны в табл. 5, на фиг. 3 и фиг. 4. Сплав на фиг. 3 представляет собой сплав № 1. Сплав на фиг. 4 представляет собой сплав №11.

Сравнивая сплав примера 1 со сплавом 35/45, можно видеть, что сплав примера 1 имеет хорошую прочность и относительное удлинение при высоких температурах, даже несмотря на то, что он содержит относительно большое количество алюминия.

Таблица 5-1

Результаты высокотемпературных краткосрочных испытаний на растяжение сплавов по примерам и сравнительным примерам при различных температурах

| Сплав | 850°C | | | 950°C | | |
|-------|-----------------------|--------------------------------------|----------------------------|-----------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| | Предел текучести, МПа | Предел прочности при растяжении, МПа | Относительное удлинение, % | Предел текучести, МПа | Предел прочности при растяжении, МПа | Относительное удлинение, % |
| 1 | 124 | 192 | 50 | 89 | 106 | 61 |
| 2 | 125 | 198 | 50 | 92 | 108 | 60 |
| 3 | 131 | 201 | 49 | 93 | 106 | 60 |
| 4 | 124 | 189 | 52 | 89 | 104 | 62 |
| 5 | 120 | 195 | 51 | 90 | 106 | 61 |
| 6 | 124 | 190 | 51 | 91 | 110 | 61 |
| 7 | 126 | 200 | 50 | 94 | 113 | 59 |
| 11 | 121 | 205 | 27,5 | - | - | - |

Таблица 5-2

Результаты высокотемпературных краткосрочных испытаний на растяжение сплавов по примерам и сравнительным примерам при различных температурах

| Сплав | 1050°C | | | 1150°C | | |
|-------|-----------------------|--------------------------------------|----------------------------|-----------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| | Предел текучести, МПа | Предел прочности при растяжении, МПа | Относительное удлинение, % | Предел текучести, МПа | Предел прочности при растяжении, МПа | Относительное удлинение, % |
| 1 | 55 | 67 | 61 | 32 | 40 | 72 |
| 2 | 58 | 68 | 60 | 32 | 39 | 72 |
| 3 | 53 | 65 | 63 | 31 | 38 | 74 |
| 4 | 54 | 65 | 61 | 35 | 40 | 70 |
| 5 | 59 | 69 | 59 | 33 | 41 | 71 |
| 6 | 56 | 67 | 61 | 32 | 41 | 72 |
| 7 | 55 | 67 | 62 | 32 | 40 | 71 |
| 11 | 55 | 61 | 36,2 | - | - | - |

Испытание на науглероживание: твердый науглероживающий агент помещали в секцию испытательной трубы, и после обработки сушикой секцию испытательной трубы сваривали, герметизировали и помещали в среду с температурой 1150°C. После тепловой выдержки в течение 7 суток измеряли прирост содержания углерода на миллиметр от внутренней поверхности к внешней поверхности сплава. Результаты показаны в таблице 6 и на фиг. 5. Сплав 35/45 на фиг. 5 представляет собой сплав №11.

Из табл. 6 и фиг. 5 видно, что прирост углерода в сплавах по настоящему изобретению значительно ниже, чем в сравнительном сплаве, что указывает на то, что сплавы по настоящему изобретению обладают хорошей стойкостью к науглероживанию.

Таблица 6

Результаты испытаний на науглероживание (%) для сплавов примеров и сравнительных примеров при 1150°C в течение 7 суток

| Сплав | Прирост углерода на глубине 1 мм, % | Прирост углерода на глубине 2 мм, % | Прирост углерода на глубине 3 мм, % | Прирост углерода на глубине 4 мм, % |
|-------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | 0,35 | 0,01 | 0 | 0 |
| 2 | 0,39 | 0,03 | 0,01 | 0 |
| 3 | 0,44 | 0,01 | 0 | 0 |
| 4 | 0,31 | 0,02 | 0 | 0 |
| 5 | 0,37 | 0,02 | 0,01 | 0 |
| 6 | 0,29 | 0 | 0 | 0 |
| 7 | 0,3 | 0,01 | 0 | 0 |
| 11 | 1,12 | 0,3 | 0,04 | 0,01 |

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия, где, в массовых процентах, аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия состоит из следующих элементов: С: 0,3-0,7%; Мп: 0-0,5%; Si: 0-0,5%; Cr: 20-26%; Ni: 40-50%; Al: 3,5-5%; Ti: 0,04-0,3%; Zr: 0,01-0,3%; Nb: 0,1-1%; Ta: 0,4-2%; Mo: 0,01-1%; W: 0,4-1,9%; N: 0,001-0,04%; P_э: 0,03-0,3%, остальное составляет Fe и неизбежные примеси.

2. Аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия по п.1, где элементный состав аустенитного сплава с высоким содержанием алюминия имеет одну или более из следующих характеристик:

- содержание С составляет 0,4-0,65%;
- содержание Мп составляет 0-0,4%;
- содержание Si составляет 0-0,4%;
- содержание Mo составляет 0,2-1%;
- содержание N составляет 0,006-0,035%;
- содержание P_э составляет 0,08-0,3%, и

P_э представляет собой Y, Hf и Ce, и содержание каждого из Y, Hf и Ce составляет 0,01-0,1%.

3. Аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия по п.1, где аустенитный сплав с высоким

содержанием алюминия дополнительно содержит один или более элементов из Cu, V, Co и B.

4. Аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия по п.3, где элементный состав аустенитного сплава с высоким содержанием алюминия имеет одну или более из следующих характеристик:

содержание Cu составляет $\leq 0,1\%$;

содержание V составляет $\leq 0,01\%$;

содержание Co составляет $\leq 0,03\%$, и

содержание B составляет $\leq 0,1\%$.

5. Аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия по п.1, где неизбежные примеси включают один или более элементов из S, P и O; предпочтительно в аустенитном сплаве с высоким содержанием алюминия содержание S составляет $\leq 0,005\%$, содержание P составляет $\leq 0,005\%$ и содержание O составляет $\leq 0,005\%$.

6. Аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия по п.1, где аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия имеет одно или более следующих свойств:

аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия имеет время до разрушения от ползучести ≥ 100 ч, предпочтительно ≥ 110 ч и более предпочтительно ≥ 115 ч, измеренное в условиях испытаний при 1100°C и 17 МПа;

аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия имеет среднюю скорость ползучести второй стадии ползучести $\leq 0,0005\%/ч$, предпочтительно $\leq 0,0003\%/ч$, измеренную в условиях испытаний при 1050°C и 15 МПа;

аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия имеет среднюю скорость ползучести второй стадии ползучести $\leq 0,002\%/ч$, предпочтительно $\leq 0,0015\%/ч$, измеренную в условиях испытаний при 1050°C и 20 МПа;

аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия имеет среднюю скорость ползучести второй стадии ползучести $\leq 0,01\%/ч$, предпочтительно $\leq 0,007\%/ч$, измеренную в условиях испытаний при 1050°C и 25 МПа;

аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия имеет среднюю скорость ползучести второй стадии ползучести $\leq 0,05\%/ч$, предпочтительно $\leq 0,035\%/ч$, измеренную в условиях испытаний при 1050°C и 30 МПа;

аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия имеет предел текучести ≥ 120 МПа, предел прочности при растяжении ≥ 185 МПа и относительное удлинение $\geq 49\%$, измеренные при 850°C ;

аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия имеет предел текучести ≥ 53 МПа, предел прочности при растяжении ≥ 65 МПа и относительное удлинение $\geq 59\%$, измеренные при 1050°C , и

аустенитный сплав с высоким содержанием алюминия имеет прирост углерода, составляющий 0,5% или менее, на глубине 1 мм и прирост углерода, составляющий 0,05% или менее, на глубине 2 мм, в условиях испытаний при $1150^\circ\text{C}/7$ суток.

7. Аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия, где аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия выполнена из аустенитного сплава с высоким содержанием алюминия по любому из пп.1-6.

8. Аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия по п.7, где аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия имеет внешний диаметр 60-250 мм и толщину стенки 6-10 мм.

9. Аустенитная центробежнолитая труба с высоким содержанием алюминия по п.7, где микроструктура аустенитной центробежнолитой трубы с высоким содержанием алюминия включает столбчатые зерна с объемной долей 80% или более и равноосные зерна с объемной долей 20% или менее, предпочтительно в направлении толщины стенки аустенитной центробежнолитой трубы с высоким содержанием алюминия по изобретению столбчатые зерна расположены у внешней стенки, а однородные равноосные зерна расположены у внутренней стенки.

10. Способ изготовления аустенитного сплава с высоким содержанием алюминия по любому из пп.1-6 или аустенитной центробежнолитой трубы с высоким содержанием алюминия по любому из пп.7-9, включающий следующие стадии:

1) плавка: плавка химических компонентов аустенитного сплава с высоким содержанием алюминия или аустенитной центробежнолитой трубы с высоким содержанием алюминия, за исключением Al, P, Ti и Zr, в печи промежуточной частоты в соответствии с целевыми химическими компонентами с получением расплавленной стали;

2) раскисление и удаление шлака: обработка расплавленной стали, полученной на стадии 1), посредством раскисления и удаления шлака;

3) добавление Al: добавление Al в расплавленную сталь, обработанную на стадии 2), и удаление шлака после растворения Al;

4) модифицирование: добавление P, Ti и Zr в сталеразливочный ковш, подача расплавленной стали, обработанной на стадии 3), в сталеразливочный ковш и проведение удаления шлака после растворе-

ния Рэ, Тi и Zr;

5) разливка: проведение удаления шлака перед разливкой, затем разливка расплавленной стали в металлическую форму и охлаждение с получением аустенитного сплава с высоким содержанием алюминия или аустенитной центробежнолитой трубы с высоким содержанием алюминия.

11. Способ по п.10, где способ имеет одну или более следующих характеристик:

на стадии 1) содержание Pb, Sn, Sb, Zn, As и Bi в расплавленной стали регулируют на уровне менее 50 частей на миллион соответственно;

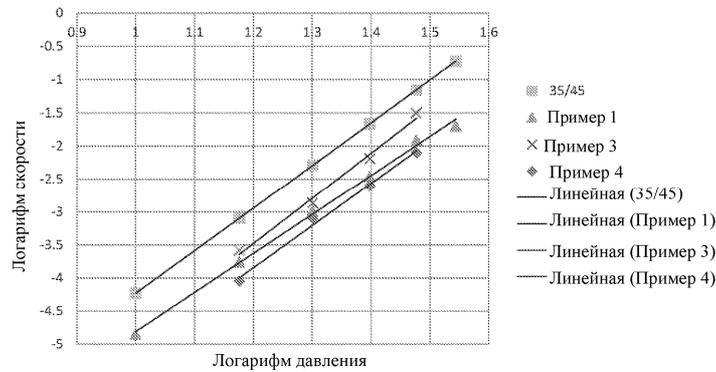
на стадии 2) после нагрева расплавленной стали до $1650 \pm 50^\circ\text{C}$ проводят раскисление раскисляющим агентом, а затем проводят удаление шлака;

на стадии 2) удаление шлака включает: покрытие расплавленной стали в печи шлакообразующим агентом, начало продувки аргоном в нижней части печи и проведение удаления шлака после продувки аргоном, где время продувки аргоном предпочтительно составляет 3 ± 1 мин;

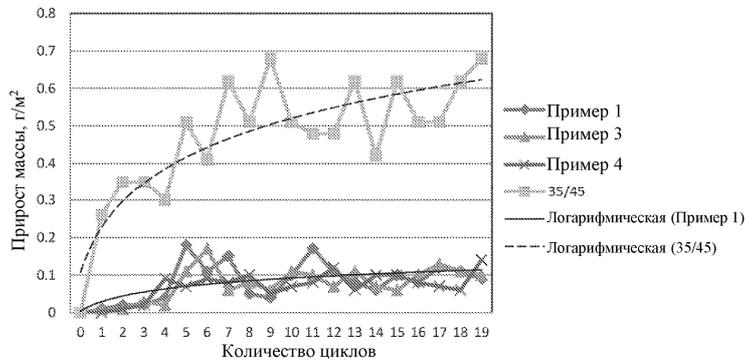
на стадии 3) горловину печи закрывают и защищают аргоном, чтобы блокировать реакцию между воздухом и поверхностью расплавленной стали;

на стадии 3) продувку аргоном в нижней части печи и закрытие и защиту горловины печи аргоном выполняют во время процесса добавления Al и растворения Al;

на стадии 3) после растворения Al расплавленную сталь нагревают до $1680 \pm 50^\circ\text{C}$, а затем добавляют шлакообразующий агент для образования шлака и проводят удаление шлака.

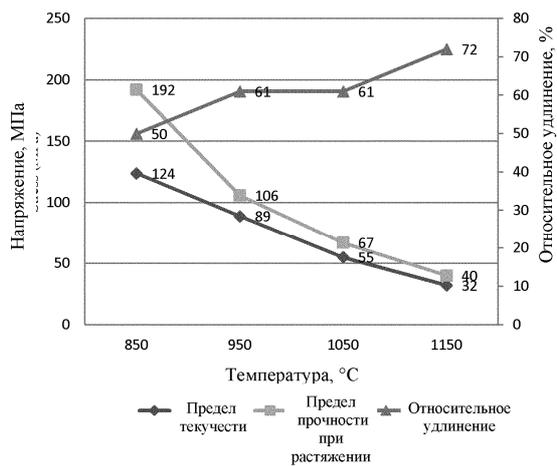


Фиг. 1

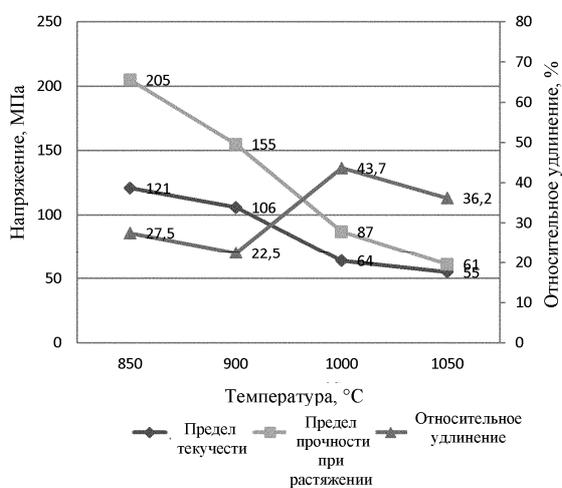


Фиг. 2

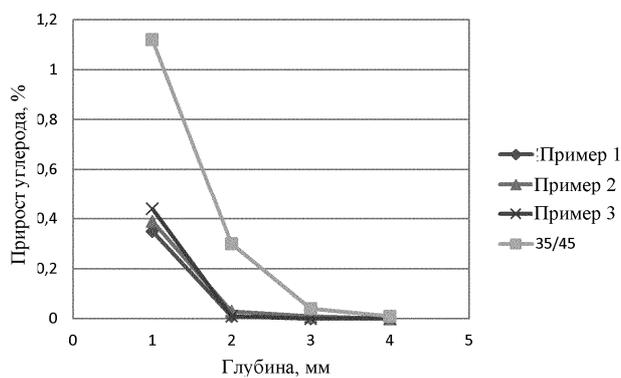
046964



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2