



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109112327 B

(45)授权公告日 2019.09.03

(21)申请号 201811324651.0

G22C 19/05(2006.01)

(22)申请日 2018.11.08

G22C 30/00(2006.01)

G23C 8/12(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109112327 A

(56)对比文件

US 2015354358 A1,2015.12.10,

GB 2394959 A,2004.05.12,

JP 2005133107 A,2005.05.26,

EP 1647606 A1,2006.04.19,

审查员 张艳艳

(43)申请公布日 2019.01.01

(73)专利权人 青岛新力通工业有限责任公司

地址 266706 山东省青岛市平度市同和街  
道办事处达路中段

(72)发明人 骆合力 王兴雷 李尚平 古朝雄

王建涛 魏丽娟 尹法杰 王振华

(74)专利代理机构 北京天达知识产权代理事务

所(普通合伙) 11386

代理人 丛洪杰 和欢庆

(51)Int.Cl.

G22C 1/02(2006.01)

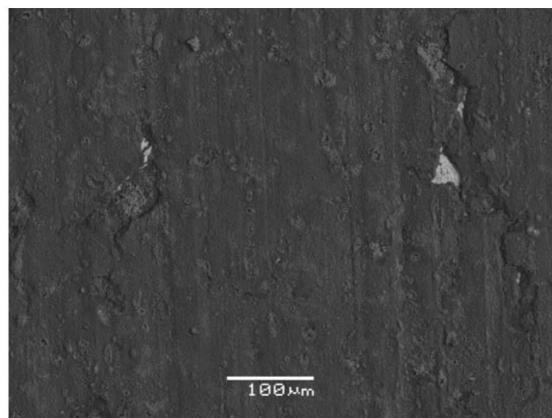
权利要求书1页 说明书11页 附图4页

(54)发明名称

一种抗氧化耐热合金及制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种抗氧化耐热合金及制备方法,属于合金技术领域,解决了现有合金中氧、硫、氮含量高,合金表面的氧化膜中 $Al_2O_3$ 膜的比例低,铝含量高时,合金的韧性差的问题。本发明的抗氧化耐热合金,按质量百分含量计,包含:Al、2.5%-6%,Cr、24%-30%,C、0.3%-0.55%,Ni、30%-50%,W、2%-8%,Ti、0.01%-0.2%,Zr、0.01%-0.2%,Hf、0.01%-0.4%,Y、0.01%-0.2%,V、0.01%-0.2%,N<0.05%,O<0.003%,S<0.003%,Si<0.5%,余量为Fe及不可避免的杂质;其中,Ti和V二者包含其中之一。抗氧化耐热合金的制备方法包括:非活泼元素物料熔炼→精炼→加混合稀土→加熔渣→活泼元素合金化。本发明的抗氧化耐热合金的完全抗氧化级温度达到1200℃,实现了合金可在1200℃以下长期稳定服役。



1. 一种抗氧化耐热合金,其特征在于,按质量百分含量计,所述合金包含:Al、2.5%–6%,Ni、30%–50%,W、2%–8%,Hf、0.01%–0.4%,Cr、24%–30%,C、0.3%–0.55%,Ti、0.01%–0.2%,Zr、0.01%–0.2%,Y、0.01%–0.2%,V、0.01%–0.2%;其中,Ti和V二者包含其中之一;

所述合金含有:N<0.05%,O<0.003%,S<0.003%,Si<0.5%,余量为Fe及不可避免的杂质;

所述抗氧化耐热合金不形成Ni<sub>3</sub>Al相。

2. 根据权利要求1所述的抗氧化耐热合金,其特征在于,所述合金包含:Al、3.3%–5.5%,Ni、34%–46%。

3. 根据权利要求1所述的抗氧化耐热合金,其特征在于,所述合金包含:W、3%–6%。

4. 根据权利要求1所述的抗氧化耐热合金,其特征在于,所述合金包含:Y、0.01%–0.06%。

5. 根据权利要求1所述的抗氧化耐热合金,其特征在于,在1000~1200℃的氧化气氛中,合金表面形成的氧化膜中90%以上的面积是Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜。

6. 一种抗氧化耐热合金的制备方法,其特征在于,用于制备权利要求1–5任一项所述的合金,包括如下步骤:

步骤1:将碳和非活泼元素熔融,完全熔化后得到钢液;

步骤2:钢液升温,精炼;

步骤3:加入混合稀土;

步骤4:加入熔渣;

步骤5:浇流槽内充惰性气体,铝、钎、钛、锆、钇活泼元素置于浇流槽中,升温,将钢液浇注到浇流槽中,钢液引入中间包待浇铸;

步骤1中先加入部分碳,待步骤2中钢液升温后再加入其余碳。

7. 根据权利要求6所述的抗氧化耐热合金的制备方法,其特征在于,步骤2中精炼温度为1640℃以上。

8. 根据权利要求7所述的抗氧化耐热合金的制备方法,其特征在于,待步骤2中钢液升温至1640℃以上加入其余碳。

9. 根据权利要求6所述的抗氧化耐热合金的制备方法,其特征在于,混合稀土的加入量为钢液质量的0.05%–0.25%。

10. 根据权利要求6所述的抗氧化耐热合金的制备方法,其特征在于,所述熔渣含有CaO。

11. 根据权利要求6–10任一项所述的抗氧化耐热合金的制备方法,其特征在于,所述惰性气体为氩气,氩气的压力为0.15–0.3MPa,流量为1–5L/min。

12. 根据权利要求11所述的抗氧化耐热合金的制备方法,其特征在于,所述步骤5之后还包括浇铸,从出钢到完成浇铸的速度为60~100kg/分钟。

## 一种抗氧化耐热合金及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及合金技术领域,尤其涉及一种抗氧化耐热合金及制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着航空、石化等领域的发展,对在1000~1200℃具有优异高温抗氧化性能的材料需求迫切,如航空发动机燃烧室和尾喷管用高温部件、乙烯裂解炉管等,此外,为了实现部件的连接,还要求材料具有良好的焊接性。这些部件的现役材料大多为变形高温合金和耐热钢,焊接性良好,但合金的高温抗氧化主要通过添加高含量的Cr来实现,其高温下形成的氧化膜主要为 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 在1000℃以下很稳定,具有良好的保护作用,但在1000℃以上不稳定,容易气化,形成孔洞,对合金基体失去保护作用。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 可在1000℃以上的高温环境下保持稳定,因此,要使得合金在1000℃以上具有优异的抗氧化性能,须形成致密的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜,且合金表面形成的氧化膜中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 面积越大,氧化膜越不容易剥落,合金的抗氧化性越好。

[0003] 在耐热钢中添加一定量的铝,可以形成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜,明显改善合金高温抗氧化性能,石化领域乙烯裂解管已开始采用含铝耐热合金替代传统的耐热钢,其中性能最优、最具代表性的就是德国Schmidt-Clemens公司开发的HTE合金(ZL102187003B),由该合金制备的乙烯裂解炉管具有良好的抗氧化和抗结焦性能,炉管寿命和清焦周期都较之传统的耐热钢有较大提高。但是,该合金的高温力学性能、抗氧化性和氧化膜稳定性还有进一步提升空间。

[0004] 另外,铝含量高时,可以生成充分厚度的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层,从而防止生成的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层在高温使用时剥离,但铝含量太高,合金的韧性差。因此,高温使用时,合金良好的抗氧化性和良好的韧性无法兼得。

[0005] 与耐热钢不同,铝、钛等活泼元素的加入,容易和合金中的氧和氮形成氧化物和氮化物夹杂,影响合金的力学性能,并消耗铝、钛等主元素,影响氧化铝膜的形成,因此,含铝合金要实现高质量的制备并保证优良的服役性能,必须严格控制氧、氮含量,此外,硫对氧化膜和合金基体的黏着力影响巨大,为了保证氧化膜能稳定地黏着于合金基体表面起到保护作用,须严格控制合金中的硫含量。但受制于制备工艺,现有含铝合金的制备过程中对有害元素氮的控制范围过宽,且未对氧、硫等有害元素进行控制,严重影响了该合金炉管的性能和质量稳定性。

[0006] 对于合金领域来说,要提高合金在1050℃以下的综合性能相对容易,而要提高合金服役温度在1050℃以上的性能,尤其是接近1200℃时的综合性能,是本领域的一大难题,正因为提高合金在高温服役温度下的性能如此困难,所以,在1050℃以上,哪怕将合金的使用温度仅提高50℃,其困难程度将是指数级别的,所需要付出的劳动也将是常人难以想象的,区区50℃的提高,其成果不容小觑,可以得到业内人士的认可和普遍尊重。

### 发明内容

[0007] 鉴于上述的分析,本发明旨在提供一种抗氧化耐热合金及制备方法,至少可以解

决以下技术问题之一：

[0008] (1) 服役温度为1100℃以上时，合金良好的抗氧化性能和力学性能无法兼得；

[0009] (2) 未对氧、硫、氮等有害元素进行有效控制，导致该合金的综合性能差、且质量不稳定；

[0010] (3) 合金在1100℃以上的高温环境下表面形成的氧化膜中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜的比例低，并且Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜易剥落，导致合金抗氧化性差。

[0011] 本发明的目的主要是通过以下技术方案实现的：

[0012] 一方面，本发明提供了一种抗氧化耐热合金，按质量百分含量计，该合金包含：Al、2.5%~6%，Ni、30%~50%，W、2%~8%，Hf、0.01%~0.4%。

[0013] 在上述方案的基础上，本发明还做了如下改进：

[0014] 进一步，该合金包含：Al、2.5%~6%，Cr、24%~30%，C、0.3%~0.55%，Ni、30%~50%，W、2%~8%，Ti、0.01%~0.2%，Zr、0.01%~0.2%，Hf、0.01%~0.4%，Y、0.01%~0.2%，V、0.01%~0.2%；其中，Ti和V二者包含其中之一。

[0015] 进一步，所述合金含有：N<0.05%，O<0.003%，S<0.003%，Si<0.5%，余量为Fe及不可避免的杂质。

[0016] 进一步，所述合金包含：Al、3.3%~5.5%，Ni、34%~46%。

[0017] 进一步，所述合金包含：W、3%~6%。

[0018] 进一步，所述合金包含：Y、0.01%~0.06%。

[0019] 进一步，在1000~1200℃的氧化气氛中，合金表面形成的氧化膜中90%以上的面积是Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜。

[0020] 另一方面，本发明还提供了一种抗氧化耐热合金的制备方法，包括如下步骤：

[0021] 步骤1：将碳和非活泼元素熔融，完全熔化后得到钢液；

[0022] 步骤2：钢液升温，精炼；

[0023] 步骤3：加入混合稀土；

[0024] 步骤4：加入熔渣；

[0025] 步骤5：浇流槽内充惰性气体，铝、铅、钛、锆、钇等活泼元素置于浇流槽中，升温，将钢液浇注到浇流槽中，钢液引入中间包待浇铸。

[0026] 进一步，步骤2中精炼温度为1640℃以上。

[0027] 进一步，步骤1中先加入部分碳，待步骤2中钢液升温至1640℃以上再加入其余碳。

[0028] 进一步，混合稀土的加入量为钢液质量的0.05%~0.25%。

[0029] 进一步，所述熔渣含有CaO。

[0030] 进一步，所述惰性气体为氩气，氩气的压力为0.15~0.3MPa，流量为1~5L/min。

[0031] 进一步，所述步骤5之后还包括浇铸，从出钢到完成浇铸的速度为60~100kg/分钟。

[0032] 本发明有益效果如下：

[0033] (1) 通过添加适量的Al元素以保证能形成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜，并兼顾焊接性和力学性能；通过添加适量的C元素以保证析出碳化物强化合金；通过添加适量的Cr元素促进在低铝含量下能形成Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜，并形成碳化物强化合金；通过添加适量Zr元素强化晶界，提高力学性能；通过添加适量Ti或V元素细化碳化物，提高合金的蠕变性能。

[0034] (2) 通过联合调整Ni含量和Al含量,减少Ni<sub>3</sub>Al相的形成,使得Al含量高于4%时,合金仍具有良好的韧性。

[0035] (3) 通过加入Hf,并通过Hf和Y二者联合作用,在Y含量低于0.06%时,仍能够改善氧化物的形貌和化学组成以及内氧化程度,使得合金表面形成的氧化膜连续且致密,提高氧化膜和基体的黏结力,进而大幅度提高合金的高温抗氧化性能。

[0036] (4) 通过加入W,并通过控制W含量,提高合金的高温强度,延长使用寿命。

[0037] (5) 因为要提高合金在1050℃以上的性能,尤其是接近1200℃时的性能是非常困难的,温度每提高20℃或50℃,这种困难的增加会是指数级别的,绝不是经过有限次的实验,或者根据常规选择就能得到或实现的。实际上,本发明是经过大量实验来调整合金的成分及含量,使得合金可在1100~1200℃的高温环境下形成稳定的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜,该合金具有优异的抗氧化性能、良好的高温强度和良好的焊接性能,其综合性能优于现有含铝耐热合金材料。

[0038] (6) 本发明提供的制备方法中,通过分批加入碳,实现多次、深度脱氧和脱氮,从而有效降低合金中N和O的含量,进而提高合金性能。

[0039] (7) 通过多次加入混合稀土而不是一次性加入,来减少稀土的氧化和烧损,保证稀土能够有效加入;通过控制混合稀土的加入量使得既能保证良好的脱硫效果,又不会使残留在钢液中的稀土元素与Ni形成低熔点相,影响合金的高温力学性能。

[0040] (8) 通过选择覆盖溶渣的种类以及控制覆盖溶渣的加入量来吸附和捕获上浮的氧化物、氮化物、硫化物和夹杂物,从而获得洁净度高的钢液。

[0041] (9) 通过控制精炼温度在1640℃以上使得碳与钢液中氧化物夹杂置换反应生成CO的化学反应更易进行,净化效果更好。

[0042] (10) 本发明通过调整工艺步骤和工艺参数使得使用本发明的制备方法制备的合金中N含量低于0.05%、O含量低于0.003%、S含量低于0.003%、Si含量低于0.5%。

[0043] 本发明中,上述各技术方案之间还可以相互组合,以实现更多的优选组合方案。本发明的其他特征和优点将在随后的说明书中阐述,并且,部分优点可从说明书中变得显而易见,或者通过实施本发明而了解。本发明的目的和其他优点可通过说明书、权利要求书中所特别指出的内容中来实现和获得。

## 附图说明

[0044] 附图仅用于示出具体实施例的目的,而并不认为是对本发明的限制,在整个附图中,相同的参考符号表示相同的部件。

[0045] 图1为本发明实施例合金和对比材料8号合金在1100℃循环氧化增重曲线;

[0046] 图2为本发明实施例合金和对比材料9号合金在1100℃循环氧化剥落曲线;

[0047] 图3为本发明实施例合金和对比材料9号合金在1150℃循环氧化剥落曲线;

[0048] 图4为本发明实施例合金和对比材料9号合金在1200℃循环氧化剥落曲线;

[0049] 图5为本发明实施例3号合金经1200℃循环氧化100h后表面氧化膜微观扫描照片;

[0050] 图6为对比材料9号合金经1200℃循环氧化100h后表面氧化膜微观扫描照片;

[0051] 图7为本发明实施例3号合金经1200℃循环氧化100h后氧化膜剖面扫描照片;

[0052] 图8为对比材料9号合金经1200℃循环氧化100h后氧化膜剖面扫描照片。

## 具体实施方式

[0053] 下面结合附图来具体描述本发明的优选实施例,其中,附图构成本申请一部分,并与本发明的实施例一起用于阐释本发明的原理,并非用于限定本发明的范围。

[0054] 本发明中如无特别说明,含量均指质量百分含量。本发明的铁镍基高温抗氧化耐热合金中各元素所起的作用详细叙述如下:

[0055] Ni:Ni可以稳定奥氏体组织,扩大奥氏体相区,使合金具有高的强度和塑性匹配,并且保证合金具有较好的高温强度和蠕变抗力,但是,Ni含量过高,影响氮在基体中的溶解度,加剧合金中氮化物的析出倾向,影响合金的蠕变强度,此外,过高含量的Ni还易与合金中的Al形成 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 相,影响合金的韧性和机加工性能,如果Ni含量大于60%,即使Al含量控制在4%以下,也会形成 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 相,影响合金的韧性和加工性能,而且,Ni元素成本较高,含量过高会影响合金的制备成本。所以本发明材料中Ni的含量控制为30%~50%,优选为34%~46%。

[0056] Al:Al是本发明合金在高温氧化时表面形成高稳定性 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜的必须元素,但Al元素含量过高,易与Ni形成金属间化合物 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 相,该相可提高合金的强度,但对韧性和加工性能有害。温度高于 $1000^\circ\text{C}$ 时, $\text{Ni}_3\text{Al}$ 相回溶消失,因而对合金的高温强度和服役寿命无益处。在中低温下, $\text{Ni}_3\text{Al}$ 的存在会提高合金的强度,但室温或中低温强度的提高对合金的服役没有帮助,而室温韧性的降低和机加工性能的降低会严重影响部件的成型和加工成本,因而,对于本发明而言,要通过Ni含量和Al含量的联合调整控制,避免形成 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 相。基于本发明中Ni含量不高,所以Al含量高于4%时,仍未形成 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 相,同时为了在更高温度下形成稳定的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜,所以本发明中Al的含量控制为2.5%~6%,优选为3.3%~5.5%。

[0057] Cr:本发明中加入Cr可以降低形成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜的Al量临界值,Cr的添加使得该合金表面形成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜层的Al量降低,从而促进了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 保护层的形成;此外,Cr还是碳化物形成元素,形成碳化物提高合金的高温强度,但是,Cr是强铁素体形成元素,加入量过多将削弱奥氏体相的稳定性,不利于合金的高温强度,所以本发明中Cr的含量应控制在24%~30%。

[0058] C:C是碳化物形成元素,在本发明合金中形成碳化物相,起到弥散强化的作用,碳含量低,碳化物相数量少,影响强化效果,碳含量过高,碳化物数量过多,对合金的韧性不利。所以本发明材料中C的含量控制在0.3%~0.55%。

[0059] W:W固溶于合金基体起固溶强化作用,并形成碳化物起到弥散强化作用,可以有效提高合金的高温强度,但W含量过高会影响合金的韧性,所以本发明中W含量控制在2%~8%,优选为3%~6%。

[0060] Ti、V:Ti、V可以改变晶界碳化物形态,细化碳化物,使其均匀弥散分布,从而提高合金的高温蠕变强度,含量过高,对碳化物形态有不利影响,且容易形成 $\text{Ni}_3(\text{Al},\text{Ti})$ 相,影响合金韧性。所以本发明中Ti的含量应控制在0.01%~0.2%,V的含量应控制在0.01%~0.2%。

[0061] Zr:Zr偏析于晶界,起到晶界强化作用,但含量过多易形成 $\text{Ni}_5\text{Zr}$ 低熔点相,影响合金的高温性能,所以本发明材料中Zr的含量应控制在0.01%~0.2%。

[0062] Hf、Y:本发明中加入适量Hf、Y元素,可以影响氧化物的形貌和化学组成以及内氧化程度,提高氧化膜的粘着力,大幅度提高合金的高温抗氧化性能,二者联合作用,效果更好。由于稀土元素Y非常活泼,在非真空熔炼合金时,Y极易烧损或氧化,工程上难以有效控

制含量,不能保证服役稳定性。而Hf相对较稳定,冶炼时含量容易控制,加之,Hf可显著提高氧化膜1000℃以上高温环境下的粘着力,但Hf、Y含量过高,一方面,会增加材料成本,另一方面,易与Ni形成低熔点相,影响合金的高温力学性能。所以本发明材料联合加入Hf和Y,Hf的含量控制在0.01%-0.4%、Y含量控制在0.01%-0.2%。

[0063] Si:Si容易通过铬铁等原材料带入合金中, Si会促进有害的 $\sigma$ 相析出,从而降低合金的持久寿命,因此Si的含量应严格控制,本发明中通过优选原材料来达到控制合金中Si含量的目的,本发明中控制Si含量低于0.5%。

[0064] O、N:因本发明的合金成分中含有Al、Hf、Y、Zr、Ti等活泼元素,如果O、N含量较高,易形成氧化物和氮化物等夹杂,既损害合金的强韧性,又消耗Al、Hf等有利元素,影响氧化铝膜的形成,因此,O、N含量应该控制得越低越好,本发明合金中O含量控制在0.003%以下,N含量控制在0.05%以下。

[0065] S:S偏聚于晶界,破坏了晶界的连续性和稳定性,显著降低合金的持久蠕变性能和拉伸塑性,削弱表面氧化膜的粘附性,易导致氧化膜剥落,降低合金的抗氧化性能。因此,S含量应控制得越低越好,本发明合金中S含量控制在0.003%以下。

[0066] 本发明提供了一种抗氧化耐热合金,按质量百分含量计,所述抗氧化耐热合金含有:Al、2.5%-6%,Cr、24%-30%,C、0.3%-0.55%,Ni、30%-50%,W、2%-8%,Ti、0.01%-0.2%,Zr、0.01%-0.2%,Hf、0.01%-0.4%,Y、0.01%-0.2%,V、0.01%-0.2%,N<0.05%,O<0.003%,S<0.003%,Si<0.5%,余量为Fe及不可避免的杂质;其中,Ti和V二者包含其中之一

[0067] 与现有技术相比,本发明通过调整合金的成分及添加量使得合金具有优异的抗氧化性能、较好的高温强度且焊接性好的合金。

[0068] 具体来说,本发明的抗氧化耐热合金的有益效果如下:

[0069] (1)通过添加适量的Al元素以保证能形成 $Al_2O_3$ 膜,并兼顾焊接性和力学性能;通过添加适量的C元素以保证析出碳化物强化合金;通过添加适量的Cr元素促进在低铝含量下能形成 $Al_2O_3$ 膜,并形成碳化物强化合金;通过添加适量Zr元素强化晶界,提高力学性能;通过添加适量Ti或V元素细化碳化物,提高合金的蠕变性能。

[0070] (2)通过联合调整Ni含量和Al含量,减少 $Ni_3Al$ 相的形成,使得Al含量高于4%时,合金仍具有良好的韧性。

[0071] (3)通过加入Hf,并通过Hf和Y二者联合作用,在Y含量低于0.06%时,仍能够改善氧化物的形貌和化学组成以及内氧化程度,使得合金表面形成的氧化膜连续且致密,提高氧化膜和基体的黏结力,进而大幅度提高合金的高温抗氧化性能。

[0072] (4)通过加入W,并通过控制W含量,提高合金的高温强度,延长使用寿命。

[0073] (5)因为要提高合金在1050℃以上的性能,尤其是接近1200℃时的性能是非常困难的,温度每提高20℃或50℃,这种困难的增加会是指数级别的,绝不是经过有限次的实验,或者根据常规选择就能得到或实现的。实际上,本发明是经过大量实验来调整合金的成分及含量,使得合金可在1100~1200℃的高温环境下形成稳定的 $Al_2O_3$ 膜,该合金具有优异的抗氧化性能、良好的高温强度和良好的焊接性能,其综合性能优于现有含铝耐热合金材料。

[0074] 示例性地,本发明合金的成分及质量百分含量还可以为Al、4.5%-5.5%,Ni、

34%-46%、W、3%-6%、Y、0.01%-0.06%。

[0075] 本发明抗氧化耐热合金的制备方法根据用途的不同而有差异,如果用于航空航天领域用的高温部件,必须采用真空感应熔炼和铸造,包括如下步骤:

[0076] 1. 配料。选用电解镍、金属铝、金属铬(或铬铁)、纯铁、金属钨、石墨、海绵钎、海绵钛、海绵锆、金属钇为原料,按比例称取原料待用。

[0077] 2. 加料。电解镍、金属铬(或铬铁)、纯铁、金属钨放于坩埚中,其它元素从料斗中加入。

[0078] 3. 熔炼,熔炼在中频感应真空熔炼炉中进行。

[0079] 小功率送电10分钟以去氢,然后大功率送电至全熔,并开始精炼,精炼温度1530~1580℃,精炼时间视钢液的多少而定,控制在10~60分钟,精炼期间真空度应小于5Pa。

[0080] 4. 铸造:熔清后,大功率搅拌1~2分钟,控制钢液温度为1450~1580℃时浇注。

[0081] 采用上述真空感应熔炼的方法制备本发明的合金,虽然可以精确控制Al、Y等活泼元素,并可以将O、N、S等有害元素降到很低的水平。但该制备方法成本高,制备部件也受制于目前的真空炉装备,因此,真空铸造只适于精密铸造航空航天铸件。

[0082] 如果用于石化领域的乙烯裂解炉管,由于单支炉管的长度达数米,如果冶炼和离心铸造都在真空环境下进行,在装备条件上难以实现,且成本太高,只能在非真空环境下进行冶炼和离心铸造,但由于本发明合金的制备原料中活泼元素含量较高,所以在非真空条件下制备合格的上述合金非常困难。

[0083] 本发明还提供了一种在非真空条件下制备抗氧化耐热合金的方法,包括如下步骤:

[0084] 步骤1:将碳和非活泼元素熔融,完全熔化后得到钢液;

[0085] 步骤2:钢液升温至1640℃以上进行精炼;

[0086] 步骤3:加入混合稀土;

[0087] 步骤4:加入熔渣;

[0088] 步骤5:铝、钎、钛、锆、钇等活泼元素置于浇流槽中,浇流槽内充惰性气体,温度升至1650-1750℃时,将钢液浇注到浇流槽中,钢液引入中间包进行离心浇铸。

[0089] 与现有技术相比,本发明提供的抗氧化耐热合金的制备方法的有益效果如下:

[0090] (1) 通过分批加入碳,实现多次、深度脱氧和脱氮,从而有效降低合金中N和O的含量,进而提高合金性能。

[0091] (2) 通过多次加入混合稀土而不是一次性加入,来减少稀土的氧化和烧损,保证稀土能够有效加入;通过控制混合稀土的加入量使得既能保证良好的脱硫效果,又不会使残留在钢水中的稀土元素与Ni形成低熔点相,影响合金的高温力学性能。

[0092] (3) 通过选择覆盖溶渣的种类以及控制覆盖溶渣的加入量来吸附和捕获上浮的氧化物、氮化物、硫化物和夹杂物,从而获得洁净度高的钢液。

[0093] (4) 通过控制精炼温度在1640℃以上使得碳与钢液中氧化物夹杂置换反应生成CO的化学反应更易进行,净化效果更好。。

[0094] (5) 本发明通过调整工艺步骤和工艺参数使得使用本发明的制备方法制备的合金中N含量低于0.05%、O含量低于0.003%、S含量低于0.003%、Si含量低于0.5%。

[0095] 具体来说,利用碳和钢液中的O发生反应生成CO气体,一方面可以脱氧,另一方面,



利用形成的CO进行气泡携带脱氮。利用混合稀土与钢液中游离的O和S反应生成氧化物或硫化物,从而脱硫和进一步脱氧。

[0096] 考虑到铝、钎、钛、锆、钇等元素非常活泼,如果直接熔化会与空气中的氧发生化学反应生成氧化物,从而消耗合金元素。因此,上述制备方法中,活泼元素不是直接熔化,而是将活泼元素放置于有惰性气体保护的浇流槽中,将非活泼元素熔化后的钢液浇注到活泼元素上,利用钢液过热度熔化活泼元素,利用出钢的动能使活泼元素在浇流槽中均匀化。上述工艺能够有效降低活泼元素的氧化,从而有效保护合金元素不被消耗。

[0097] 为了尽可能降低钢液中O和N的含量,本发明的制备方法中,碳采用分步加入的方式,这是因为,冶炼是在空气中进行的,随着冶炼的进行,不断有氧进入钢液,上述制备方法中先加入部分碳初步脱氧、脱氮,待钢液升温至1640℃以上再加入其余碳,利用高温下CO的自由能低于NiO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等氧化物,置换可能存在氧化物中的氧,进行深度脱氧,并可保护合金元素不被损耗。另外,如果一次性加入碳太多,容易着火烧损,使得碳不能有效进入钢液中,从而影响脱氧、脱氮效果。

[0098] 上述制备方法中,浇注温度根据所浇铸的铸件不同而不同。示例性地,浇铸离心管时,高的浇注温度是为了保证钢水有足够的流动性以利于离心管的成型,离心管越细,浇注温度越高,温度越高,钢水的流动性越好,但钢水中的元素越容易烧损,因此,综合考虑钢水的流动性和元素烧损,浇铸离心管时温度选择为1650~1750℃。

[0099] 为了防止后续高温熔炼脱氧时钢液(合金熔体)和坩埚发生反应,上述制备方法中坩埚采用高温稳定性好的氧化铝材料制备而成。

[0100] 值得注意的是,为了吸附和捕获上浮的氧化物、氮化物和硫化物,本发明的制备方法中,在钢液表面加入含有CaO的覆盖熔渣,一方面,利用CaO进一步脱硫,达到进一步脱氧、氮、硫的作用;另一方面,还可以有效去除夹杂物,获得高洁净的钢液。

[0101] 具体来说,CaO与S发生反应进行前期脱硫,反应方程式为: $\text{CaO} + [\text{S}] = \text{CaS} + [\text{O}]$ ,反应过程为:开始表面为脱硫反应,脱硫生成CaS,覆盖于CaO表面,在CaS完全包覆CaO粉末后,进行产物层向内扩散到脱硫反应,并使CaO表面的CaS层逐渐增厚,扩散脱硫反应逐渐减慢,直至停止。

[0102] 考虑到熔渣的加入量过少,不能完全覆盖钢液表面;加入量过多,会造成浪费,增加成本,因此,本发明的制备方法中控制熔渣的加入量为钢液质量的3%~5%,使得熔渣既能起到很好的进一步脱氧、氮、硫的作用;又可以有效去除夹杂物,获得高洁净的钢液。

[0103] 本发明的制备方法中所使用的混合稀土是稀土元素La和Ce的混合物,加入量为钢液质量的0.05%~0.25%。这是因为,混合稀土加入量少,参与脱硫的化学反应数量少,脱硫效果不好,但加入量过多,残留在钢水中的稀土元素易与Ni形成低熔点相,影响合金的高温力学性能。该制备方法中,将混合稀土的加入量选择为钢液质量的0.05%~0.25%,既能保证良好的脱硫效果,又不会使残留在钢液中的稀土元素与Ni形成低熔点相,影响合金的高温力学性能。

[0104] 上述制备方法中,在浇流槽顶面充流动的氩气,形成一个气幕保护含有易氧化元素的钢液,减缓其氧化。具体来说,氩气的压力选择为0.15~0.3MPa,流量选择为1~5L/min。这是因为,氩气压力过小,不能有效形成氩气幕隔绝空气,避免钢水氧化;氩气压力过大,易形成浪费,增加生产成本,而且对操作工人的安全不利。本发明利用上述方法制备得到成分

合格的钢液后,离心浇铸过程如下:将成分合格、过热度合适、重量合适的中间包中的钢液迅速浇铸到高速旋转的金属模桶内,钢液凝固成为离心铸管。

[0105] 具体来说,使用本发明的制备方法制备得到的合金除了可以用于浇铸离心铸管外,还可以用于浇铸其他需要在高温下服役的铸件,尤其是需要在1100~1200℃的高温、氧化性的恶劣环境下服役的铸件。

[0106] 考虑到合金成分中含有大量的活泼元素,为了防止活泼元素的氧化烧损,所以整个出钢操作过程要求非常快速。具体来说,从出钢到完成浇铸的速度控制在60~100kg/分钟。

[0107] 本发明实施例合金的化学成分及含量见表1,制备方法的工艺参数见表2,合金经不同温度100h氧化后的剥落量见表3,合金经不同温度高温循环氧化后形成的氧化膜中氧化铝含量见表4,合金在1100℃/17MPa的持久寿命见表5。

[0108] 实施例1对应1号合金,实施例2对应2号合金,以此类推,为了便于比较,8号合金和9号合金为现有技术对比材料。其中,8号合金为服役温度最高的可焊高温合金GH3230,广泛用于航空航天发动机燃烧室高温部件,9号合金是目前石化领域乙烯裂解炉管最好的材料HTE合金。

[0109] 实施例1-7的抗氧化耐热合金按下列方法制备:

[0110] 步骤1:称取原料待用;

[0111] 步骤2:将电解镍、纯铁和部分石墨放于有定点浇铸功能的非真空中频熔炼炉的坩埚内,完全熔化后得到钢液;

[0112] 步骤3:钢液升温至精炼温度加入其余石墨;

[0113] 步骤4:加入一定量的混合稀土;

[0114] 步骤5:加入一定量的含有CaO的熔渣;

[0115] 步骤6:在浇流槽的顶面充流动的氩气,将金属铝、海绵铅、海绵钛、海绵锆、金属钒等活泼元素置于浇流槽中,待步骤2中钢液的化学成分合格,并且钢液温度升至浇注温度时,在浇流槽上面的开口处将钢液浇铸到浇流槽中,在浇流槽下面的开口处将钢液引入中间包等待离心浇铸;

[0116] (7) 浇铸离心管:将中间包中的钢液迅速浇铸到高速旋转的金属模桶内,制备成实验用离心管。

[0117] 表1实施例1-7的合金制备原料及含量

[0118]

合金	Al	Cr	C	Ni	W	Ti	Hf	Zr	Y	V	O	N	S	Si	Fe
1	4.5	25	0.32	32	4.5	0.05	0.05	0.05	0.15	-	0.001	0.035	0.001	0.4	余
2	4.1	28	0.45	35	5	0.1	0.15	0.01	0.03	-	0.001	0.032	0.002	0.4	余
3	3.7	26	0.43	44	5.7	0.11	0.05	0.05	0.05	-	0.001	0.038	0.002	0.33	余
4	3.8	28	0.35	46	5	0.18	0.39	0.05	0.01	-	0.001	0.038	0.001	0.4	余
5	2.9	27	0.41	49	7.8	-	0.15	0.03	0.18	0.01	0.001	0.002	0.001	0.2	余
6	2.5	27	0.4	45	2	-	0.1	0.19	0.1	0.09	0.001	0.03	0.001	0.16	余
7	5.9	29.5	0.5	35	3.1	-	0.05	0.04	0.02	0.2	0.001	0.03	0.001	0.3	余

[0119] 表2本发明实施例的工艺参数

[0120]

实施例序号	精炼温度/°C	混合稀土加入量/%	熔渣加入量/%	浇注温度/°C	氩气压 力/MPa	氩气流量 /L/min	浇铸速度 /kg/min
1-2	1640	0.15	4	1750	0.25	5	80
3-5	1680	0.25	3	1650	0.15	1	100
6-7	1660	0.05	5	1700	0.3	3.5	60

[0121] 在相同的实验条件下,分别测试本发明实施例合金和现有技术中的两种合金经不同温度氧化100h后的剥落量,实验结果列于表3,经不同温度氧化100h后的氧化膜完整情况列于表4,高温持久性能列于表5,本发明实施例合金的高温拉伸延伸率列于表6。

[0122] 表3本发明实施例合金与对比材料经不同温度氧化100h后的剥落量 (mg/cm<sup>2</sup>)

[0123]

试验温度/°C	3号合金	9号合金
1000	0.04	0.07
1050	0.035	0.10
1100	0.024	0.26
1150	0.064	0.35
1200	0.077	2.09

[0124] 表4经不同温度氧化100h后合金表面氧化铝所占面积比例

[0125]

试验温度/°C	1100	1150	1200

[0126]	1号合金	94%	91%	90%
	2号合金	95%	93%	93%
	3号合金	96%	93%	92%
	4号合金	96%	93%	92%
	5号合金	94%	92%	91%
	6号合金	95%	94%	92%
	7号合金	96%	94%	93%
	9号合金	80%	70%	25%

[0127] 注:8号合金在1150℃的高温下形不成氧化铝膜,所以,表中没有8号合金的数据。

[0128] 表5各合金在1100℃/17MPa的持久寿命

[0129]

合金	1	2	3	4	5	6	7	8	9
持久寿命/h	95	98	111	99	120	97	92	40	11、27、53

[0130] 表6本发明合金在1000℃时拉伸延伸率

[0131]

合金	1	2	3	4	5	6	7
拉伸延伸率/%	41	43	46	46	40	49	45

[0132] 由图1可知,从氧化增重速率上分析,本发明实施例合金材料的1100℃抗氧化性是现有技术对比材料8号合金的2.5~4倍。大于1100℃,8号合金形不成连续稳定的氧化膜,氧化性急剧下降。

[0133] 由表3、图2、图3和图4可知,在1000~1200℃的温度范围内,随着氧化温度的升高,本发明合金的剥落量增加幅度非常小,表明本发明合金在1200℃以下均具有优异的抗氧化性能;而对比材料9号合金随着温度升高抗氧化性能急剧降低,尤其在1150℃以上抗氧化性降低幅度尤其显著,在氧化100h的情况下,氧化温度由1150℃增加至1200℃,氧化剥落量增加了5倍。经1100℃/100h循环氧化后,现有技术对比材料9号合金的氧化剥落量是本发明实施例合金材料的5~10倍,经1200℃/100h循环氧化后,现有技术对比材料9号合金的氧化剥落量是本发明实施例合金材料的27倍。说明本发明实施例合金氧化膜与基体的黏结力远远大于9号合金氧化膜与基体的黏结力,而且,温度越高,本发明合金的优势越明显。

[0134] 进一步分析合金氧化后表面形成的氧化膜情况可知(见表4、图5和图6),本发明合金在1200℃以下的高温环境下氧化100h后,试样表面形成的氧化膜中氧化铝占90%以上,氧化膜连续、致密,而且随温度的升高,氧化铝膜的数量基本不减少,在1200℃时仍然保持在90%以上。氧化铝在高温下的稳定性非常好,致密的氧化铝膜可保护合金基体不受进一步氧化,如果作为乙烯裂解炉管,氧化铝膜可以起到良好的抗渗碳和结焦等作用。而现有技术对比材料9号合金1100℃/100h氧化后形成的氧化膜中氧化铝占80%,试验温度提高至1150℃后,氧化膜中的氧化铝下降为70%,进一步提高试验温度至1200℃,氧化膜中的氧化铝急剧降低至25%,伴随着大量的氧化膜剥落。表明,在1100℃以上,本发明合金与现有技

术材料的抗氧化性优势逐渐拉大,温度越高,优势越大。图5和图6中白色区域为剥落区,黑色区域为氧化铝膜,灰白色区域为复合氧化物膜。

[0135] 进一步观察1200℃/100h循环氧化后形成的氧化膜剖面(见图7和图8)发现,本发明实施例合金形成的氧化膜连续致密,与基体结合紧密,且结合界面整齐,氧化膜厚度约为6 $\mu\text{m}$ ;现有技术对比材料9号合金的氧化膜不连续、结构松散,残存的氧化膜与基体结合不紧密,且结合界面参差不齐,有明显剥落,残存氧化层厚度约为3 $\mu\text{m}$ 。对比两种氧化膜的情况,本发明材料形成的氧化膜对合金基体的保护作用要明显优于现有技术对比材料9号合金。

[0136] 按照HB5258-2000(钢及高温合金的抗氧化性测定试验方法)评定,本发明实施例合金完全抗氧化级温度达到1200℃,而现有技术对比材料9号合金的完全抗氧化温度仅为1050℃。本发明的合金完全抗氧化级温度比现有合金提高了150℃,对于合金技术领域来说,温度高于1000℃,尤其在1100℃以上时,由于氧化膜稳定性和与基体的黏结力差等原因,导致合金的抗氧化性急剧降低。如现有技术中抗氧化性非常优异的9号合金,试验温度由1150℃提高至1200℃,氧化膜中氧化铝的比例由70%降低至25%,氧化膜剥落量增加了5倍。1050℃时,9号合金还属于完全抗氧化级别,1100℃时已降为抗氧化级别了,而到1200℃时,已降至次抗氧化级别了。本领域技术人员深知,提高合金在1100℃以上的抗氧化性能是非常困难的,温度每提高20℃或50℃,这种困难的增加会是指数级别的,而本发明的合金完全抗氧化级温度达到了1200℃可以说是抗氧化合金领域的一座里程碑,是经过大量实验,反复调整合金成分及含量,并不断优化工艺步骤和工艺参数才得以实现的。

[0137] 由表5可知,本发明实施例的合金材料在1100℃/17MPa的持久寿命是现有技术对比材料8号合金2.4~3倍。表5中的11、27、53表示,三根9号合金管的持久寿命各不相同,而且不同合金管的寿命相差较大,说明9号合金的质量稳定性差,不同管的性能差异大,也说明9号合金的总体水平较低。而本发明多根同一实施例合金管的持久寿命差值不超过3h,说明本发明实施例合金的质量稳定性好,本发明实施例合金的总体水平高。由此可见,本发明材料的高温力学性能明显优于8号合金和9号合金,并且本发明实施例合金的质量稳定性好于9号合金。

[0138] 由表6可知,本发明合金在1000℃时的拉伸延伸率为40%~50%,说明在高铝含量的情况下,本发明合金的韧性仍然良好。

[0139] 综上所述,本发明的抗氧化耐热合金具有使用温度更高、高温抗氧化性更优异、形成的氧化膜更致密、氧化铝膜面积更大、高温力学性能更好等优点,本发明抗氧化耐热合金可在1200℃以下长期稳定服役,在1000~1200℃的氧化气氛中可形成90%以上的氧化铝膜,按照

[0140] HB5258-2000,1200℃以下为完全抗氧化级,优于现有可焊高温材料。

[0141] 本发明的合金综合性能非常优异,除了可以用于浇铸乙烯裂解炉管外,还可以用于浇铸其他需要在高温下服役的铸件,尤其是需要在1100~1200℃的高温、氧化性的恶劣环境下服役的铸件。

[0142] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

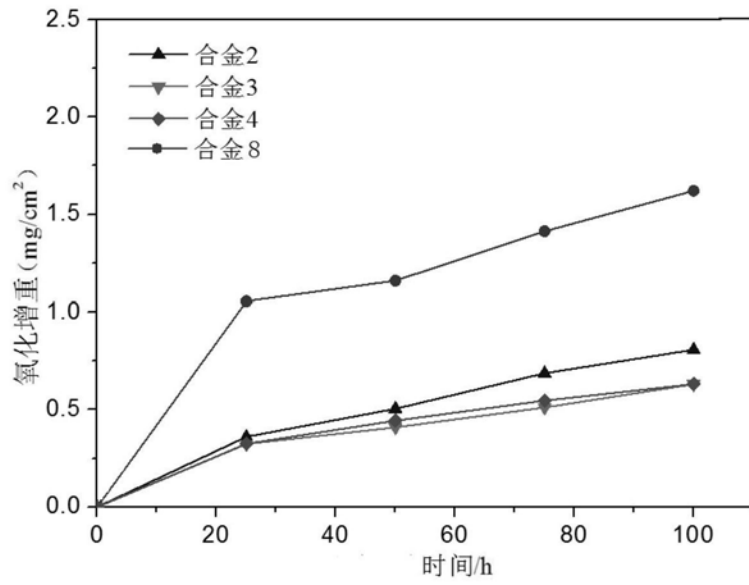


图1

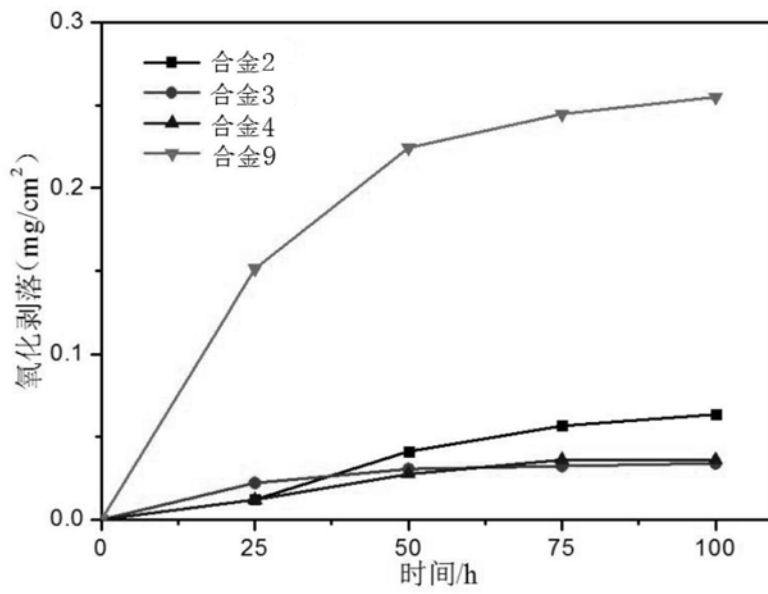


图2

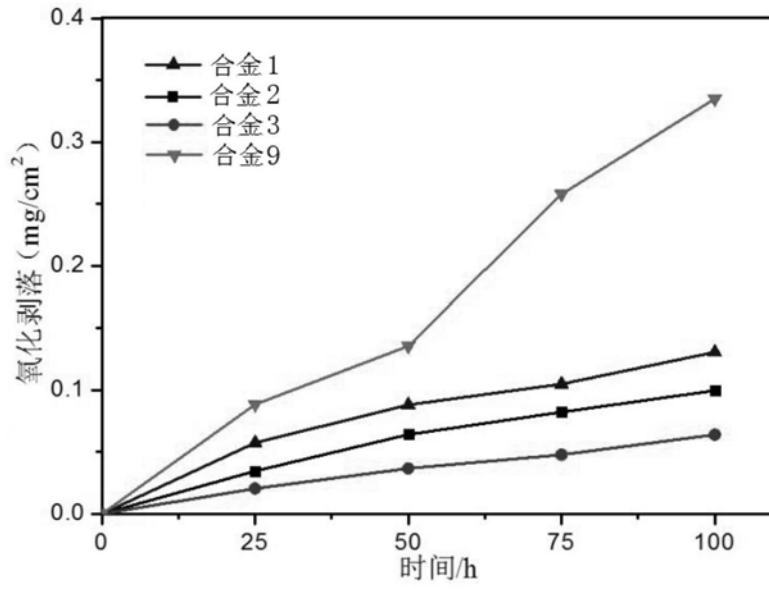


图3

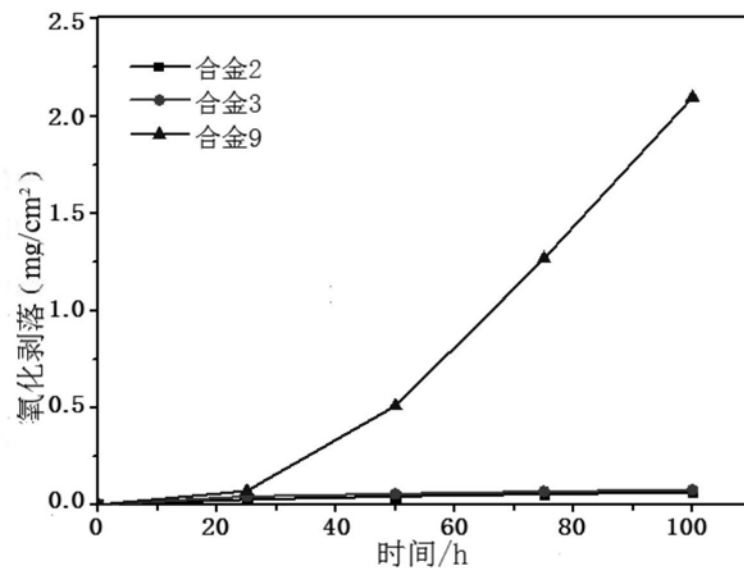


图4

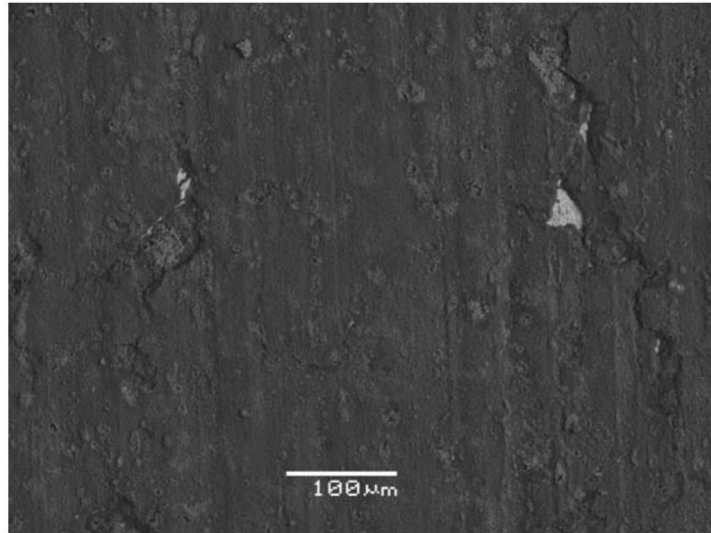


图5

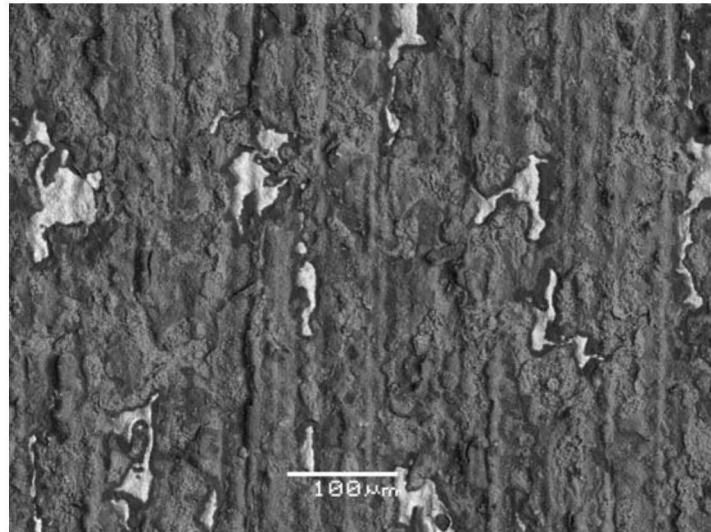


图6



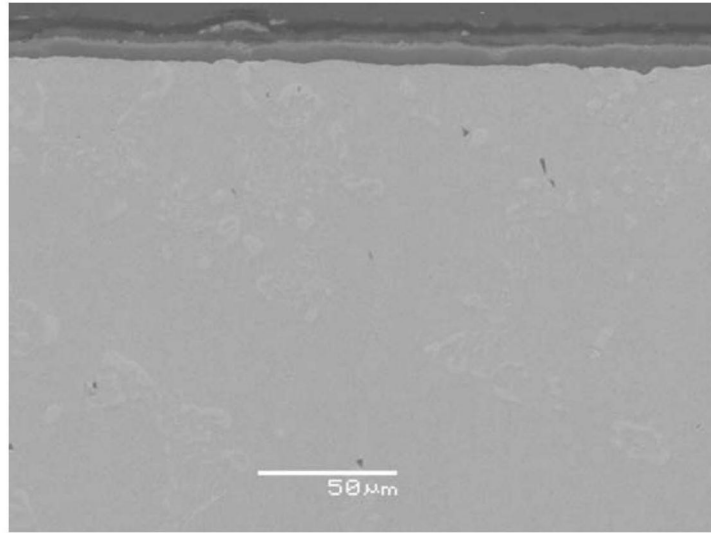


图7

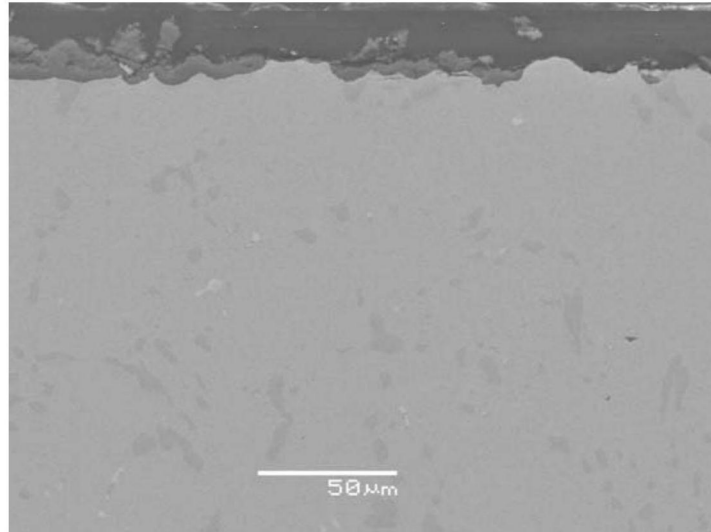


图8