



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 55590

(13) A

(51) 7 C22C38/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД  
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ  
ВЛАСНИКА  
ПАТЕНТУ

(54) ЖАРОСТІЙКИЙ СПЛАВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

1

2

(21) 2001096613

(22) 27 09 2001

(24) 15 04 2003

(46) 15 04 2003, Бюл. № 4, 2003 р.

(72) Міщенко Валерій Григорович, Телін Владислав Володимирович, Твердохліб Сергій Васильович, Кадацький Микола Михайлович, Матвеев Ігор Володимирович, Попов Владімір Ніколаєвич, RU, Буцкій Євгеній Владімірович, RU, Кошелев Юрій Ніколаєвич, RU

(73) ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ НАУКОВО-ВИРОБНИЧА ФІРМА "НЬЮ МІЛЛЕНІУМ"

(57) Жаростійкий сплав на основі заліза, який крім основи містить вуглець, хром, алюміній, кремній, марганець, а також принаймні один рідкісноземельний елемент з групи церій, лантан, празіодим, неодим, який відрізняється тим, що додатково

містить ніобій та ванадій як карбід- та нитридоутворювач, а також барій як рафінуючий елемент при такому співвідношенні компонентів, у мас. %

вуглець 0,01 - 0,06

хром 18,50 - 22,50

алюміній 4,00 - 7,00

марганець 0,05 - 0,30

кремній 0,10 - 0,80

один чи декілька елементів з

групи церій, лантан, празіодим, неодим

0,001 - 0,01

ванадій 0,10 - 0,40

ніобій 0,05 - 0,40

барій 0,0005 - 0,0015

залізо основа

Винахід відноситься до жаростійких сплавів, які використовують для виготовлення нагрівальних елементів (елементів опору) електричних нагрівальних печей. Згідно з класифікацією Л. Колумб'є та І. Гофмана [1, с. 394] сплави, що їх використовують для виготовлення елементів опору, можуть бути поділені на чотири групи:

- а) хромонікелеві сплави, що не містять заліза,
- б) хромонікелеві сплави з 10 - 20% заліза,
- в) аустенітні хромонікелеві сплави, багаті залізом,
- г) феритні сплави, леговані хромом та алюмінієм.

Феритні сплави останньої групи, до якої відноситься і жаростійкий сплав по винаходу, у порівнянні з перерахованими, мають такі важливі переваги як більш високий електричний опір при дуже низькому температурному коефіцієнті, який лишається практично постійним до 1300°C, що пов'язане з можливістю давати більше електричне навантаження при менших габаритах нагрівальних елементів. Поєднання вказаних переваг з більш високим опором окисленню та стійкістю до дії таких агресивних середовищ як сірчистий газ, сір-

ководень, аміак, окис та двоокис вуглецю та їх суміші, а також з достатньою стійкістю при дії малих кількостей хлору [1, с. 396, 398] робить використання феритних сплавів, легованих хромом та алюмінієм (фехралів), більш привабливими для виготовлення нагрівальних елементів, умови експлуатації яких пов'язані дією агресивних газових середовищ.

Також жаростійкий сплав по винаходу може бути використаним для виготовлення такого обладнання з високою температурою експлуатації як муфели, реторти, елементи цементацийного обладнання, тощо.

Виготовлення з фехралів елементів опору та їх експлуатація в електричних нагрівальних печах, що працюють в агресивному газовому середовищі, на сучасному етапі розвитку техніки пов'язані з такими основними проблемами:

- високою собівартістю елементів опору, обумовленою труднощами одержання дроту чи пруткової заготовки з фехралів через їх низьку пластичність у холодному стані,

- високими витратами на ремонт елементів опору, пов'язаних з крихкістю фехралів, яку набу-

(13) A

(11) 55590

(19) UA

вають сплави цього типу в результаті експлуатації при температурах більших 900°C через розвиток в їх кристалічній структурі високотемпературної корозії, особливо в умовах дії агресивних газових середовищ.

Перший із вказаних недоліків характеризує технологічні властивості жаростійких сплавів для елементів опору електричних нагрівальних печей, а другий - їх експлуатаційні властивості.

Обидва недоліки пов'язані з утворенням у кристалічних структурах легованих хромом та алюмінієм феритних жаростійких сплавів, до складу яких входять вуглець та азот, великих фазових утворень з карбідів хрому типу  $Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_3C$  та нітридів хрому типу  $Cr_3N$  та  $CrN$ , так званої карбонітридної фази хрому.

Основною причиною низької пластичності феритів у холодному стані є крихкість карбонітридної фази хрому, а причиною високотемпературної міжкристалічної корозії є "відтягування" хрому по межах зерен високохромистого фериту на утворення вказаних карбідів та нітридів і пов'язане з цим зниження стійкості сплаву проти корозії по межах зерен [2, с 16].

За таких умов основні зусилля дослідників по підвищенню технологічних та експлуатаційних властивостей феритних жаростійких сплавів, призначених для виготовлення елементів опору електричних нагрівальних печей, спрямовані на створення перешкод утворенню та коагуляції крихкої карбонітридної фази хрому за рахунок забезпечення зв'язування атомів вуглецю та азоту не хромом, а іншими більш активними елементами та/або на гальмування дифузійної рухливості атомів вуглецю та азоту в кристалічній решітці, що утруднює процес утворення карбонітридної фази хрому.

Так відомою є сталь Х23Ю5Т (Шишков М.М. Марочник сталей і сплавів. Довідник - Донецьк Юго-Восток, 2000, с 428), що використовується для виготовлення елементів опору електричних нагрівальних печей, яка містить основу - залізо, а крім того в масових відсотках (мас %)

вуглецю	≤0,05,
кремнію	≤0,60,
марганцю	0,30,
хрому	21,5 - 23,5,
нікелю	≤0,60,
алюмінію	4,60 - 5,30,
титану	≤0,40,
цирконію	≤0,10.

При створенні вказаної відомої сталі використано ефект зв'язування вуглецю та азоту замість хрому таким більш активним елементом як титан, що введений до складу відомої сталі у кількості ≤0,4мас %.

Введення титану до складу відомої сталі забезпечило підвищення її експлуатаційних та технологічних характеристик за рахунок деякого збереження атомів хрому частковим зв'язуванням атомів вуглецю та азоту більш активними атомами титану з утворенням його карбідів та нітридів замість хрому. Однак повністю придушити утворення карбідів та нітридів хрому введенням титану не вдається, оскільки титан має вузький діапазон активності від розплаву до 1200 - 1100°C, при пода-

льшому ж охолодженні він вже не може завадити утворенню та коагуляції крихкої карбонітридної фази хрому. Крім того, зерна карбідів та нітридів титану мають грубу гострокутну форму, внаслідок чого вони є внутрішніми концентраторами напруги, що не сприяє підвищенню пластичності відомої сталі. Значна кількість титану при легуванні через розплави неминуче окислюється (згорає), що з одного боку веде до нераціонального використання цього дефіцитного металу, а з другого боку - до суттєвого забруднення структури сплаву оксидами титану. Надлишки титану до того ж охрупчують твердий розчин високохромистого фериту, що теж не дозволяє суттєво підвищити пластичність відомої сталі у холодному стані. Забрудненість твердого розчину високохромистого фериту оксидами металів спричиняє такі ж наслідки.

Найбільш близьким за хімічним складом та технічною сутністю використаних при його створенні ідей є жаростійкий сплав на основі заліза (авторське свідоцтво СРСР №1581772, МПК<sup>5</sup> C22C 38/52, 1988), який містить в мас %

вуглецю	0,02 - 0,04,
хрому	20,0 - 30,0,
алюмінію	4,0 - 7,0,
кобальту	0,1 - 1,0,
церію	0,01 - 0,1,
кремнію	0,1 - 1,0,
нікелю	0,1 - 0,5,
тритію	0,1 - 0,6,
кальцію	0,05 - 0,1,
ренію	2,5 - 6,0,
титану	0,1 - 0,5,
залізо	- залишок.

Відомий жаростійкий сплав має більш високі технологічні характеристики за рахунок введення таких додаткових елементів як кобальт та нікель, що підвищують пластичність сплаву у холодному стані, а також за рахунок введення таких рідкісноземельних елементів, як церій, трій та реній, що гальмують дифузійну рухливість атомів вуглецю та азоту, утруднюючи утворення крихкої карбонітридної фази хрому.

Разом з тим, наявність у складі сплаву 0,1 - 0,5% титану обумовлює утворення в структурі сплаву зерен карбідів та нітридів титану грубої гострокутної форми, а також крихкого твердого розчину високохромистого фериту з високою забрудненістю оксидами титану та алюмінію, що не дозволяє суттєво підвищити пластичність відомого жаростійкого сплаву у холодному стані, а введення до складу сплаву таких дорогих елементів як кобальт та нікель, ще й суттєво підвищує собівартість його одержання. До того ж, обмеженість температурного інтервалу дії титану та відсутність механізму подрібнення карбонітридної фази не дозволяє уникнути утворення та коагуляції крихкої карбонітридної фази хрому з великим розміром зерен при температурах нижче 1100°C.

В основу винаходу покладено задачу створення жаростійкого сплаву для нагрівальних елементів електричних печей з відносно низькою собівартістю та поліпшеними технологічними та експлуатаційними властивостями з досягненням технічного результату у вигляді підвищення пластичності сплаву у холодному стані, підвищення

його жаростійкості та зниження індексу забрудненості сплаву оксидами металів

Поставлена задача досягається тим, що жаростійкий сплав на основі заліза, який, крім основи, містить вуглець, хром, алюміній, кремній, марганець, а також принаймні один рідкісноземельний елемент з групи церій, лантан, празіодим, ніодим, додатково містить ванадій, ніобій та барій при такому співвідношенні компонентів у масових %

вуглець	0,01 - 0,06,
хром	18,5 - 22,5,
алюміній	4,0 - 7,0,
кремній	0,10 - 0,80,
марганець	0,05 - 0,30,
один чи декілька елементів з групи церій, лантан, празіодим, ніодим	0,001 - 0,01,
ванадій	0,10 - 0,40,
ніобій	0,05 - 0,40,
барій	0,0005 - 0,0015

Використання в якості карбідо- та нітридоутворювачів ванадію та ніобію забезпечує жаростійкому сплаву по винаходу наявність механізму подрібнення карбонітридної фази хрому за рахунок зв'язування цими елементами атомів вуглецю та азоту з утворенням дрібнодисперсних карбідів та нітридів ніобію та ванадію в широкому діапазоні температур від 1327 до 25°C з благоприємною округлою формою зерен вказаних карбідів та рівномірним їх розподіленням по структурі сплаву. Додаток барію забезпечує очищення сплаву від забруднюючих його оксидів та газів шляхом зв'язування та виведення їх зі шлаком. Така комплексна дія додатково введених елементів дозволяє суттєво підвищити пластичність жаростійкого сплаву у холодному стані - основну його технологічну характеристику.

Введення ванадію забезпечує зв'язування атомів азоту у стійку нітридну фазу, що значною мірою перешкоджає утворенню нітридів типу  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{CrN}$ , і таким чином зменшує збіднення хромом високохромистого фериту по межах зерен. Введення ніобію забезпечує ефективне гальмування утворення високохромистих карбідів у рідкому металі шляхом активного зв'язування вуглецю в карбіди типу  $\text{NbC}$  та  $\text{Nb}_2\text{C}$ , перешкоджаючи таким чином збідненню хромом високохромистого фериту по межах зерен. За рахунок вказаної дії додатково введені до жаростійкого сплаву ванадій та ніобій поліпшують опір сплаву високотемпературній корозії особливо в умовах дії агресивного газового середовища, підвищуючи його жаростійкість - основну експлуатаційну характеристику жаростійкого сплаву.

Співвідношення компонентів у жаростійкому сплаві за винаходом обумовлені приведеним нижче

Верхнє значення вмісту вуглецю (0,06мас %) є тією межею, за якою починається масове виділення охрупчуючих вторинних фаз, що знижує пластичність сплаву.

Нижнє значення вмісту вуглецю (0,01мас %) обмежене різким зниженням характеристик міцності сплаву, що є необхідним для збереження форми нагрівальних елементів під час їх експлуатації.

Граничні значення вмісту хрому (18,5 - 22,5мас %) вибрані з умови забезпечення достатньої жаростійкості та корозійної стійкості сплаву при експлуатації виготовлених з нього елементів опору нагрівальних печей, що працюють в умовах дії агресивних газових середовищ в тому числі і з хлором. При вказаних концентраціях хрому з'являється доцільність підвищення пластичності високохромистого фериту комплексним легуванням ванадієм та ніобієм разом з рідкісноземельними елементами та мікро легуванням барієм.

Верхнє значення вмісту алюмінію (7,0мас %) є межею утворення шпінелей та різкого зростання індексу забрудненості сплаву оксидами алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що здатне спричинити різке зниження пластичності сплаву в холодному стані.

Нижнє значення вмісту алюмінію (4,0мас %) обґрунтоване забезпеченням необхідної жаростійкості сплаву за винаходом при температурах експлуатації (1000 - 1150°C) нагрівальних елементів, для виготовлення яких він призначений.

Верхнє значення вмісту марганцю (0,3мас %) обмежене початком негативного його впливу на жаростійкість сплаву.

Нижнє значення вмісту марганцю (0,05мас %) обмежене початком його корисної дії по розкисленню та десульфурзації сплаву.

Верхнє значення вмісту кремнію (0,8мас %) обумовлене достатнім розкисленням сплаву та початком зміцнення високохромистого фериту.

Нижнє значення вмісту кремнію (0,1мас %) обмежене початком його корисної дії по розкисленню сплаву.

Граничні значення вмісту одного чи декількох рідкісноземельних елементів з групи церій, лантан, празіодим, ніодим (0,001 - 0,01мас %) вибрані з умови їх корисної дії по зменшенню дифузійної рухливості атомів вуглецю та азоту, що перешкоджає появі грубих карбідних та нітридних виділень на межах зерен, а також подрібненню та рівномірному розподілу по структурі сплаву вторинних фаз, за рахунок чого вдається зменшити його крихкість.

Верхнє значення вмісту ванадію (0,4мас %) обумовлене ефективністю його корисної дії по гальмуванню утворення карбідів та нітридів.

Нижнє значення вмісту ванадію (0,10мас %) обмежене достатністю концентрації ванадію для початку його впливу на структуру та властивості сплаву.

Верхнє значення вмісту ніобію (0,4мас %) обумовлене ефективністю його корисної дії по гальмуванню утворення високохромистих карбідів у рідкому металі активним зв'язуванням вуглецю в карбіди типу  $\text{NbC}$  та  $\text{Nb}_2\text{C}$ .

Нижнє значення вмісту ніобію (0,05мас %) обмежене достатністю його концентрації для початку впливу на структуру та властивості сплаву.

На основі одержаних в результаті проведених досліджень даних вдалося вивести емпіричну формулу співвідношення між вмістом присутніх у сплаві домішок проникнення вуглецю та азоту, а також необхідним при цьому вмістом карбідо-нітридоутворюючих елементів ніобію та ванадію, при якому можливо досягти найбільш високих показників технологічних та експлуатаційних харак-

теристик феритних сплавів, легованих хромом та алюмінієм

$$0,8 \geq (\text{Nb} + \text{V})\% = [100(\text{C} + \text{N})^2 + 0,16]\%$$

Верхнє значення вмісту барію (0,0015мас %) обмежується ефективністю його рафінуючої дії по зв'язуванню та виведенню у шлак забруднюючих сплав оксидів та газів і зниження таким чином показника індексу забруднення сплаву, що підвищує його пластичність

Нижнє значення вмісту барію (0,0005мас %) обмежується умовами активного зв'язування ім забруднюючих сплав оксидів металів і газів та видалення їх у шлак, а також умовами сприяння розкисненню та десульфурзації сплаву

Крім того, у порівнянні з прототипом, використання у сплаві за винаходом ніобію та ванадію, замість титану, відмова від використання кобальту та нікелю, вибір інших рідкісноземельних елементів, що дозволяє вводити їх за допомогою більш дешевої лігатури, забезпечує одержання жаростійкого сплаву на основі заліза для елементів опору нагрівальних печей з меншою собівартістю при поліпшених технологічних та експлуатаційних характеристиках, що й ставилося задачею створення винаходу

Відомості, які підтверджують можливість здійснення винаходу

В ході пошуку оптимального складу сплаву за винаходом, в індукційній печі з основною футерівкою місткістю 50дм<sup>3</sup> проведена велика кількість лабораторних плавів, в тому числі сплавів, склади яких відповідали аналогу і прототипу. Отримані виливки кували на заготовки діаметром 15мм та довжиною 300мм, які прокатували в гарячому стані до діаметру 9 - 11мм, після чого волочінням у холодному стані одержували дріт діаметром 7 - 8,5мм

Дріт піддавали рекристалізації (відпалу) при температурі 750°C та лужно-кислотному травленню, після чого досліджували його властивості

Випробування на відносне подовження ( $\delta_5$ ,%), яке характеризує пластичність сплаву, проводили

стандартними методами за ДЕСТ 1497-84

Жаростійкість сплавів визначали як термін роботи при температурі 1380°C в годинах

Кількісну оцінку забруднення сплаву здійснювали лінійним методом обчислення неметалевих включень та карбонітридної фази. Кількість включень підраховували за допомогою металографічного мікроскопу МІМ-7. Після визначення кількості та розмірів включень підраховували індекс забруднення металу, як відношення сумарної довжини включень до всієї розрахункової довжини

$$I_3 = \frac{\sum m_i \cdot a_i \cdot b_i}{\ell}$$

де  $I_3$  - індекс забрудненості металу,

$m_i$  - середнє значення інтервалу розмірної групи у поділах окулярної шкали,

$b_i$  - поділка шкали,

$\ell$  - довжина підрахунку

Металографічне встановлено критичний розмір та кількість неметалевих включень, що визначають придатність металу до пластичної деформації у холодному стані

Результати проведених досліджень для зразків, хімічні склади яких відповідають параметрам жаростійкого сплаву за винаходом, а також аналогу та прототипу, наведені в таблиці

Як свідчать результати досліджень, наведені в таблиці, жаростійкий сплав на основі заліза за винаходом, у порівнянні з аналогом та прототипом, має менший індекс забруднення металу неметалевими включеннями, а також більш високі значення пластичності та жаростійкості

Перелік використаної літератури

1 Л. Коломбье и И. Гохман - Нержавеющие и жаропрочные стали. М. Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1958

2 Ульянов Е.А. Коррозионностойкие стали и сплавы. Справочник. М. "Металлургия", 1991

3 Шишков М.М. Марочник сталей и сплавов. Довідник - Донецьк "Юго-Восток", 2000

Таблиця

Номер зразка	Хімічний склад, мас %										δ <sub>5</sub> ,%	Індекс забруднення, I <sub>5</sub>	Жаростійкість, термін роботи при 1380°C, годин
	вуглець	кремній	марганець	хром	алюміній	ніобій	ванадій	барій	РЗМ	залізо			
Заявочний													
1	0,01	0,10	0,05	18,5	4,0	0,05	0,10	0,0005	0,001	Решта	26	4,8 · 10 <sup>-3</sup>	2750
2	0,06	0,80	0,3	22,5	7,0	0,40	0,40	0,0015	0,01	Решта	20	7,1 · 10 <sup>-3</sup>	3960
3	0,06	0,10	0,30	18,5	4,0	0,05	0,10	0,0005	0,001	Решта	18	4,7 · 10 <sup>-3</sup>	2750
4	0,01	0,80	0,05	22,5	7,0	0,40	0,40	0,0015	0,01	Решта	22	2,9 · 10 <sup>-3</sup>	3150
5	0,03	0,50	0,15	22,0	5,1	0,25	0,30	0,001	0,01	Решта	27	4,7 · 10 <sup>-3</sup>	4550
6	0,05	0,70	0,30	21,0	6,5	0,40	0,30	0,0015	0,008	Решта	18	5,9 · 10 <sup>-3</sup>	3150
7	0,02	0,40	0,15	22,1	4,8	0,20	0,20	0,001	0,001	Решта	27	4,7 · 10 <sup>-3</sup>	4150
Аналог													
8	0,05	0,5	0,2	22,5	5,0	Ti=0,4	Zr=0,1	-	-	Решта	16	3,2 · 10 <sup>-2</sup>	2600
Прототип													
9	0,03	0,6	0,15	23	5,0	Co=0,8	Re=3,0	Ca=0,05	Ce+4=0,02	Решта	17	3,0 · 10 <sup>-2</sup>	2720