



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **80319** (13) **C2**
(51) МПК (2006)
C22C 19/05МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ**ОПИС**
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**(54) ЖАРОМІЦНИЙ КОРОЗІЙНОСТІЙКИЙ ЛИВАРНИЙ ХРОМОНІКЕЛЕВИЙ СПЛАВ**

1

(21) a200508280
(22) 22.01.2004
(24) 10.09.2007
(86) PCT/EP2004/000504, 22.01.2004
(31) 103 02 989.3
(32) 25.01.2003
(33) DE
(46) 10.09.2007, Бюл. № 14, 2007 р.
(72) Кірххайнер Рольф, DE, Якобі Дітлінде, DE, Беккер Петра, DE, Дурхам Пікі, DE
(73) ШМІДТ + КЛЕМЕНС ГМБХ + КО. КГ, DE
(56) ULRICH HEUBNER: "Nickel alloys", EXPERT VERLAG, NEW YORK, 1998 XP002277481 page 16 -page 23; table 1.7 page 22, left-hand column, paragraphs 4,6.
BRILI U: "EIGENSCHAFTEN UNO EINSATZGEBIETE DER NEUEN WARMFESTEN LEGIERUNG NICROFER 6025 HT" STAHL, VERL. STAHEISEN, DUESSELDORF, DE, vol. 3, 1994, pages 32-35, XP008014860 ISSN: 0941-0821 table 1. AGARWAL D C ET AL: "HIGH-TEMPERATURE-STRENGTH NICKEL ALLOY" ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES, AMERICAN SOCIETY FOR METALS, METALS PARK, OH, US, vol. 158, no. 4, October 2000 (2000-10), pages 31-34, XP008014854 ISSN: 0882-7958 page 31, right-hand column, last line; table 1.
US 20020004017 A1, 10.01.2002
US 5980821 A, 09.11.1999
US 5997809 A, 07.12.1999
EP 0611938 A1, 24.08.1994
US 4444589 A, 24.04.1984
EP 0549286 A1, 30.06.1992
US 4671931 A, 09.06.1987
(57) 1. Ливарний хромонікелевий сплав, який містить, мас. %:
до 0,8 вуглецю,
до 1 кремнію,
до 0,2 марганцю,
від 15 до 40 хрому,
від 0,5 до 13 заліза,
від 1,5 до 7 алюмінію,
до 2,5 ніобію,
до 1,5 титану,
від 0,01 до 0,4 цирконію,

2

до 0,06 азоту,
до 12 кобальту,
до 5 молібдену,
до 6 вольфраму,
від 0,019 до 0,089 ітрію,
решта - нікель.
2. Сплав за п. 1, який містить, мас. %: щонайбільше 0,7 вуглецю, щонайбільше 1 кремнію, до 0,2 марганцю, від 18 до 30 хрому, від 0,5 до 12 заліза, від 2,2 до 5 алюмінію, від 0,4 до 1,6 ніобію, від 0,01 до 0,6 титану, від 0,01 до 0,15 цирконію, щонайбільше 0,06 азоту, щонайбільше 10 кобальту, щонайменше 3 молібдену і щонайбільше 5 вольфраму, індивідуально або у комбінації один з одним.
3. Сплав за п. 1 або 2, який містить, мас. %: щонайбільше 0,7 вуглецю, щонайбільше 0,1 кремнію, до 0,2 марганцю, від 18 до 30 хрому, від 0,5 до 12 заліза, від 2,2 до 5 алюмінію, від 0,4 до 1,6 ніобію, від 0,01 до 0,6 титану, від 0,01 до 0,15 цирконію, щонайбільше 0,06 азоту, щонайбільше 10 кобальту, до 4 молібдену і щонайбільше 5 вольфраму, решта - нікель.
4. Сплав за будь-яким з пп. 1-3, який містить, мас. %: щонайбільше 26,5 хрому, щонайбільше 11 заліза, від 3 до 6 алюмінію, більше 0,15 титану, більше 0,05 цирконію, щонайменше 0,2 кобальту, до 4 молібдену і більше 0,05 вольфраму, індивідуально або у комбінації один з одним.
5. Сплав за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що вміст алюмінію і хрому задовольняє наступну умову:
 $9[\% \text{Al}] \geq [\% \text{Cr}]$.
6. Сплав за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що сумарний вміст нікелю, хрому і алюмінію становить від 80 до 90 мас. %.
7. Застосування ливарного хромонікелевого сплаву за будь-яким з пп. 1-4 як матеріалу для деталей печей, радіаційних труб для нагрівальних печей, роликів лежаків для відпалювальних печей, деталей установок безперервного розливу і стрічкового лиття, ковпаків і муфелів для відпалювальних печей, деталей великих дизельних двигунів, формованих тіл для заповнення каталізаторами, а також для труб крекінгу і риформінгу.

(13) **C2**(11) **80319**(19) **UA**

Високотемпературні процеси, наприклад ті, які використовуються у нафтохімічній промисловості, вимагають матеріалів, які є не лише жароміцними, але також і досить корозійностійкими і, зокрема, спроможні протистояти навантаженням, які здійснюють нагрітий газоподібний цільовий продукт і газоподібні продукти горіння. Наприклад, шланги, які використовуються у печах крекінгу і риформінгу, зовні зазнають впливу сильно окиснювальних газоподібних продуктів горіння з температурою до 1100°C і вище, тоді як всередині труб крекінгу переважає сильно науглецювальна атмосфера при температурах до 1100°C, а всередині труб риформінгу переважає слабо науглецювальна, різної міри окиснювальна атмосфера при температурах до 900°C і високому тиску. Крім того, контакт з гарячими газоподібними продуктами горіння призводить до азотування матеріалу труби і до утворення шару окалини, що пов'язано із збільшенням зовнішнього діаметра труби на декілька процентів і скороченням товщини стінки на величину аж до 10%.

Науглецювальна атмосфера всередині труби, навпаки, примушує вуглець дифундувати у матеріал труби і там, при температурах вищих 900°C, це призводить до утворення карбідів, таких як $M_{23}C_6$, а із збільшенням науглецювання - до утворення багатого на вуглець карбиду M_7C_3 . Наслідком цього є внутрішні напруження, які виникають внаслідок пов'язаного з утворенням або перетворенням карбідів збільшення об'єму, і зменшення міцності і в'язкості матеріалу труби. Крім того, це може призвести до утворення всередині матеріалу труби графіту або вуглецю дисоціації і, тим самим, у комбінації із внутрішніми напруженнями, можуть призвести до формування тріщин, які, у свою чергу, призводять до дифузії вуглецю більшої кількості вуглецю у матеріал труби.

Отже, високотемпературні процеси вимагають матеріалів з високими тривалою міцністю і/або опором повзучості, мікроструктурною стабільністю і опором науглецюванню і окисненню. Цю вимогу - у певних рамках - задовольняють сплави, які, нарівні із залізом, містять від 20 до 35% нікелю, від 20 до 25% хрому і, для покращення опору науглецюванню, до 1,5% кремнію, такі як, наприклад, прийнятний для відцентрово-литих труб хромонікелевий сталевий сплав 35Ni25Cr-1,5Si, який все ще є стійким до окиснення і науглецювання навіть при температурах у 1100°C. Високий вміст нікелю зменшує швидкість дифузії і розчинність вуглецю і, тим самим, збільшує опір науглецюванню.

Через вміст в них хрому, при підвищених температурах і в окиснювальних умовах ці сплави утворюють захисний поверхневий шар Cr_2O_3 , який діє як бар'єрний шар, що запобігає проникненню кисню та вуглецю у матеріал труби, який лежить нижче. При температурах понад 1050°C, однак, Cr_2O_3 стає летким, і, отже, захисна дія цього поверхневого шару швидко втрачається.

В умовах крекінгу неминуче відбувається також утворення відкладів вуглецю (нагару) на внутрішній стінці труби і/або на захисному шарі Cr_2O_3 і, при температурах понад 1050°C у присутності вуглецю і водяної пари, перетворення оксиду хрому у карбід хрому.

Щоб зменшувати пов'язаний з цим поганий вплив на опір науглецюванню, вуглецеві відклади у трубі повинні час від часу спалюватися за допомогою пароповітряної суміші, а робочі температури загалом повинні підтримуватися нижчими 1050°C.

Додаткова небезпека для опору науглецюванню і окисненню випливає з обмежених опорів повзучості і в'язкості хромонікелевих сплавів, що звичайно застосовуються, які призводять до формування тріщин повзучості у захисному поверхневому шарі оксиду хрому і до проникнення вуглецю і кисню у матеріал труби через ці тріщини. Зокрема, при циклічному температурному навантаженні це може призвести до виникнення тріщин у захисному поверхневому шарі, а також до часткового відшарування цього захисного поверхневого шару.

Дослідження показали, що, очевидно, мікроструктурні фазові реакції, особливо - при більш високих вмістах кремнію, наприклад, більше 2,5%, призводять до втрати в'язкості і до зменшення короткочасної міцності.

Виходячи з цього, даний винахід переслідує мету перешкодити такому механізму пошкодження, який полягає у науглецюванні - зниженні опору повзучості і/або тривалої міцності - внутрішньому окисненню, з подальшим посиленням науглецювання і окиснення внаслідок цього, і створити ливарний сплав, який навіть при надзвичайно високих робочих температурах у науглецювальній і/або окиснювальній атмосфері все ще має розумний термін служби.

Винахід досягає цієї мети за допомогою ливарного хромонікелевого сплаву з певними вмістами алюмінію та ітрію. Зокрема, винахід полягає у ливарному сплаві, який містить:

- до 0,8% вуглецю
- до 1% кремнію
- до 0,2% марганцю
- від 15 до 40% хрому
- від 0,5 до 13% заліза
- від 1,5 до 7% алюмінію
- до 2,5% ніобію
- до 1,5% титану
- від 0,01 до 0,4% цирконію
- до 0,06% азоту
- до 12% кобальту
- до 5% молібдену
- до 6% вольфраму
- від 0,01 до 0,1% ітрію
- решта - нікель.

Сумарний вміст нікелю, хрому та алюмінію у сплаві повинен становити від 80 до 90%.

Переважно, сплав, індивідуально або у комбінації один з одним, містить щонайбільше 0,7% вуглецю, до 30% хрому, до 12% заліза, від 2,2 до 6% алюмінію, від 0,1 до 2,0% ніобію, від 0,01 до 1,0% титану, до 0,15% цирконію і - для більш високого опору повзучості - до 10% кобальту, щонайменше 3% молібдену і до 5% вольфраму, наприклад, від 4 до 8% кобальту, до 4% молібдену і від 2 до 4% вольфраму, якщо досягнення високого опору окисненню не є обов'язковим. Тому, залежно від навантажень у кожному конкретному випадку

ку, вмісти кобальту, молібдену і вольфраму потрібно підбирати у межах їх діапазонів, вказаних у даному винаході.

Особливо прийнятним є сплав, який містить щонайбільше 0,7% вуглецю, щонайбільше 0,2, більш переважно - щонайбільше 0,1% кремнію, до 0,2% марганцю, від 18 до 30% хрому, від 0,5 до 12% заліза, від 2,2 до 5% алюмінію, від 0,4 до 1,6% ніобію, від 0,01 до 0,6% титану, від 0,01 до 0,15% цирконію, щонайбільше 0,06% азоту, щонайбільше 10% кобальту і щонайбільше 5% вольфраму.

Оптимальні результати можуть бути досягнуті, якщо у кожному випадку, індивідуально або у комбінації один з одним, вміст хрому становить щонайбільше 26,5%, вміст заліза становить щонайбільше 11%, вміст алюмінію становить від 3 до 6%, вміст титану становить більше 0,15%, вміст цирконію становить більше 0,05%, вміст кобальту становить щонайменше 0,2%, вміст вольфраму становить більше 0,05%, і вміст ітрію становить від 0,019 до 0,089%.

Високий опір повзучості сплаву згідно з винаходом, наприклад, термін служби у 2000 годин під навантаженням від 4 до 6 МПа і при температурі 1200°C, гарантує наявність безперервного, надійно зчепленого оксидного бар'єрного шару у вигляді зумовленого високим вмістом алюмінію у сплаві шару Al_2O_3 , який самооновлюється або повторно нарощується і протидіє науглецюванню та окисненню. Як показали дослідження, цей шар складається з $\alpha-Al_2O_3$ і містить переважно ізолювані плями змішаних оксидів, які не змінюють характер шару $\alpha-Al_2O_3$; цей шар є відповідальним при більш високих температурах, зокрема, вищих 1050°C, беручи до уваги стабільність шару Cr_2O_3 , яка швидко зменшується, матеріалів, що звичайно застосовуються, при цих температурах, за зростаючий

ступінь захисту сплаву згідно з винаходом від науглецювання і окиснення. На бар'єрному шарі Al_2O_3 може також знаходитися - щонайменше частково - ще один захисний шар з оксиду нікелю (NiO) і змішаних оксидів ($Ni(Cr,Al)_2O_4$), стан (власності) і протяжність якого, однак, не мають великого значення, оскільки бар'єрний шар Al_2O_3 , який лежить під ним, забезпечує захист сплаву від окиснення і науглецювання. Тому тріщини у захисному поверхневому шарі і його відшарування (часткове), яке виникає при більш високих температурах, є безпечними.

Щоб гарантувати утворення як можна більш чистого шару α -оксиду алюмінію, по суті вільного від змішаних оксидів, повинна бути виконана наступна умова:

$$9 [\% Al] \geq [\% Cr]$$

Внаслідок високого вмісту алюмінію у ньому, мікроструктура сплаву згідно з винаходом при вмісті понад 4% алюмінію неминує містити γ' фазу, яка при низьких і середніх температурах має зміцнювальну дію, однак також зменшує в'язкість або відносно подовження при розриві. Тому в окремих випадках може виявитися необхідним досягати орієнтованого на цільове застосування компромісу між в'язкістю і опором окисненню/науглецюванню.

Бар'єрний шар згідно з винаходом з $\alpha-Al_2O_3$, найбільш стійкої модифікації Al_2O_3 , спроможний витримувати усі концентрації кисню.

Винахід пояснюється нижче більш детально на основі ілюстративних варіантів втілення і перерахованих у нижченаведеній таблиці семи порівняльних сплавів 1-7 і дев'ятнадцяти сплавів 8-26 згідно з винаходом, а також діаграм, показаних на фіг.1-16.

Сплав	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe	V	W	Cu	Co	Nb	Ti	Zr	Y	Al	B	N
1	0,44	1,72	1,23	0,014	0,005	34,4	25,02	0,01	35,91	0,03	0,04	0,03	0,01	0,84	0,10	0,02	н.о.	0,13	0,0003	0,039
2	0,38	0,57	0,54	0,009	0,001	32,2	19,9	<0,0	Решт.	0,03	<0,01	0,01	н.о.	0,51	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	н.о.	0,018
	0,52	2,20	1,64	0,025	0,013	36	26,52	1		0,12	0,82	0,09		1,28	0,26	0,20		0,03		0,115
3	0,53	205	0,29	0,014	0,004	30,4	29,94	0,02	35,32	0,04	0,04	0,03	0,01	1,02	0,06	0,05	н.о.	0,07	0,0004	0,072
4	0,46	2,03	1,26	0,018	0,004	45,7	34,35	0,01	14,85	0,04	0,01	0,02	0,05	0,96	0,10	0,03	н.о.	0,00	0,0018	0,107
5	0,03	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	76,5	н.о.	н.о.	3,0	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	4,5	н.о.	н.о.
6	0,09	2,13	1,14	0,017	0,004	36,1	26,02	0,01	33,25	0,03	0,04	0,03	0,01	0,98	0,02	0,01	н.о.	0,01	0,0054	0,084
7	0,20	0,25	0,05	н.о.	н.о.	Решт.	25,00	н.о.	9,50	н.о.	н.о.	0,05	н.о.	н.о.	0,15	0,05	0,085	2,1	н.о.	н.о.
8	0,42	0,09	0,06	0,004	0,001	Решт.	25,70	0,01	9,70	0,01	0,13	0,01	0,06	1,06	0,15	0,08	0,019	2,3	н.о.	н.о.
9	0,42	0,10	0,06	0,005	0,001	Решт.	25,35	0,01	9,95	0,01	0,12	0,02	0,06	0,99	0,13	0,06	0,055	2,5	н.о.	0,055
10	0,42	0,01	0,16	0,010	0,001	Решт.	25,85	0,07	9,02	0,02	0,06	0,05	0,10	0,03	0,13	0,05	0,028	2,5	0,0033	0,052
11	0,44	0,05	0,19	0,010	0,002	Решт.	30,40	0,07	10,71	0,02	0,05	0,05	0,09	0,10	0,14	0,05	0,024	2,4	0,0034	0,060
12	0,45	0,03	0,16	0,010	0,001	Решт.	25,60	0,07	9,23	0,02	0,06	0,05	0,09	0,53	0,12	0,05	0,029	2,3	0,0033	0,049
13	0,45	0,06	0,16	0,010	0,001	Решт.	26,70	0,08	9,25	0,02	0,06	0,05	0,09	1,00	0,14	0,05	0,028	2,4	0,0041	0,050
14	0,40	0,04	0,16	0,010	0,001	Решт.	25,10	0,08	9,15	0,02	0,06	0,06	0,10	0,03	0,15	0,05	0,025	3,6	0,0038	0,039
15	0,41	0,08	0,14	0,010	0,010	Решт.	25,85	0,08	9,01	0,04	0,06	0,03	0,05	1,10	0,19	0,07	0,070	3,8	0,0023	0,034
16	0,41	0,06	0,13	0,011	0,001	Решт.	25,40	0,08	9,15	0,04	0,07	0,03	0,03	2,07	0,17	0,06	0,066	3,7	0,0008	0,043
17	0,48	0,06	0,13	0,010	0,001	Решт.	25,80	0,08	8,95	0,04	0,07	0,03	0,04	1,15	0,18	0,06	0,061	3,9	0,0005	0,042
18	0,44	0,05	0,13	0,010	0,001	Решт.	25,65	0,08	8,95	0,04	0,82	0,03	0,05	1,09	0,18	0,06	0,066	3,7	0,0005	0,038
19	0,42	0,05	0,13	0,010	0,001	Решт.	25,80	0,07	8,90	0,04	0,06	0,03	0,04	1,11	0,18	0,05	0,061	3,3	0,0004	0,047
20	0,43	0,06	0,13	0,010	0,001	Решт.	25,40	0,09	8,75	0,04	0,06	0,02	0,05	1,05	0,16	0,06	0,055	4,8	0,0020	0,034
21	0,51	0,08	0,13	0,010	0,001	Решт.	26,15	0,07	9,05	0,04	0,08	0,03	0,05	1,10	0,16	0,07	0,047	3,0	0,0004	0,047
22	0,64	0,07	0,14	0,009	0,001	Решт.	25,70	0,07	8,45	0,04	0,06	0,02	0,04	1,00	0,18	0,06	0,046	3,1	0,0004	0,033
23	0,44	0,06	0,04	0,004	0,001	Решт.	26,40	0,07	0,95	0,02	0,03	0,01	0,04	1,06	0,16	0,08	0,049	3,4	0,0004	0,052
24	0,42	0,05	0,03	0,004	0,001	Решт.	26,10	3,92	0,39	0,03	0,04	0,01	6,35	1,00	0,16	0,01	0,045	3,7	0,0011	0,048
25	0,47	0,06	0,04	0,005	0,001	Решт.	22,30	0,11	4,30	0,02	4,50	0,01	8,20	1,00	0,22	0,05	0,047	3,6	0,0010	0,031
26	0,39	0,01	0,05	0,005	0,001	Решт.	26,05	3,56	7,20	0,03	1,26	0,01	0,61	0,09	0,17	0,01	0,044	2,6	0,0012	0,058

Таблиця містить, як приклад двох деформівних сплавів, які не підпадають під об'єм винаходу, з порівняно низьким вмістом вуглецю і дуже дрібнозернистою мікроструктурою з розміром зерен ≤ 10 мкм, порівняльні сплави 5 і 7, тоді як всі інші випробувані сплави є ливарними сплавами.

Ітрій є сильним оксидоутворювачем, дія якого у сплаві згідно з винаходом полягає у тому, що значно покращуються умови утворення і зчіплюваність (адгезійна здатність) шару $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Вміст алюмінію у сплаві згідно з винаходом має дуже важливе значення, оскільки алюміній веде до утворення γ' фази виділення, яка призводить до значного збільшення межі міцності при розтягу. Як видно з діаграм, представлених на Фіг.1 і Фіг.2, межа текучості і межа міцності при розтягу трьох сплавів 13, 19, 20 згідно з винаходом до 900°C знаходяться значно вище відповідних значень для чотирьох порівняльних сплавів. Відносно подовження сплавів згідно з винаходом по суті відповідає відносним подовженням порівняльних сплавів; воно сильно збільшується вище приблизно 900°C , як виходить з діаграми, представленої на Фіг.3, у той час як міцність досягає рівня порівняльних сплавів (Фіг.1, 2). Це можна пояснити тим, що вище приблизно 900°C γ' фаза переходить у розчин і вище приблизно 1000°C розчиняється повністю.

Тривала міцність сплавів згідно з винаходом з різними вмістами по алюмінію представлена у вигляді діаграми Ларсона-Міллера, показаної на Фіг.4. Абсолютні температури (T у $^\circ\text{K}$) і термін служби до руйнування (t_b у годинах) пов'язані один з одним параметром Ларсона-Міллера (LMP):

$$\text{LMP} = T \cdot (\text{C} + \log_{10}(t_b))$$

Згідно з ілюстрацією, представленою на Фіг.4, різні вмісти алюмінію призводять до різних термінів служби до руйнування. Сплави згідно з винаходом за своєю тривалою міцністю лежать набагато вище, ніж стійкі до окиснення деформівні сплави, які звичайно застосовуються (Фіг.5). При порівнянні сплавів згідно з винаходом зі звичайними одержаними відцентровим литтям (відцентрово-литими) матеріалами спостерігаються схожі терміни служби до руйнування у діапазоні температур біля 1100°C .

У діапазоні близько 1200°C , тобто при великих параметрах Ларсона-Міллера, для відцентроволитих матеріалів, які звичайно застосовуються, немає ніяких відомих даних щодо термінів служби, тоді як для сплавів згідно з винаходом залежно від складу все ще спостерігаються значення тривалої міцності на розрив від 5,8 до 8,5 МПа для термінів служби у 1000 годин.

Додаткові випробування, в яких виявляли опір науглецюванню різних зразків у трохі окиснювальній атмосфері водню і 5 об. % CH_4 , показали перевагу сплаву згідно з винаходом порівняно з чотирма стандартними сплавами при температурі 1100°C . Довготривалі характеристики міцності мають особливе значення. Результати випробувань графічно представлені на діаграмі, показаній на Фіг.7. З неї випливає, що обидва сплави 8 і 14 згідно з винаходом мають постійний у часі опір науглецюванню, і що у випадку сплаву 14 з 3,55%

алюмінію він ще кращий, ніж у випадку сплаву 8 із вмістом алюмінію лише 2,30%. На діаграмі, представленій на Фіг.8, показане науглецювання із бігом часу у вигляді збільшення маси для сплаву 11 згідно з винаходом з 2,40% алюмінію порівняно з чотирма стандартними сплавами 1, 3, 4, 6 з набагато більш низькими вмістами алюмінію. З цієї фігури також випливає перевага сплаву згідно з винаходом.

Щоб змоделювати практичні умови, були здійснені циклічні випробування по науглецюванню, у ході яких зразки поперемінно витримували при температурі 1100°C протягом 45 хвилин і потім при кімнатній температурі протягом 15 хвилин в атмосфері водню з 4,7 об. % CH_4 і 6 об. % водяної пари. Результати цих випробувань, кожне з яких включало в себе 500 циклів, показані на діаграмі, представленій на Фіг.9. У той час як зразки 8, 14 згідно з винаходом не зазнавали або зазнавали лише невеликої зміни маси, у випадку порівняльних зразків 1, 3, 4, 6, а також у випадку порівняльного зразка 1 після лише приблизно 300 циклів, це призводило до утворення окалини і відшарування цієї окалини зі значними втратами маси. Крім того, сплав 14 згідно з винаходом, з його більш високим вмістом алюмінію, показує, у свою чергу, кращі корозійні властивості, ніж у сплав 8, який також підпадає під об'єм винаходу.

Результати подальших випробувань, при яких зразки були піддані циклічному тепловому навантаженню при 1150°C у сухому повітрі, представлені на діаграмі, показаній на Фіг.10. Криві показують перевагу випробуваних сплавів згідно з винаходом (верхній набір кривих) порівняно зі сплавами, що звичайно застосовуються (нижній набір кривих), які зазнавали значної втрати маси вже після декількох циклів. Ці результати говорять про стійкий, надійно зчеплений оксидний шар у випадку сплавів згідно з винаходом. Щоб встановити вплив попереднього окиснення на характеристики науглецювання, десять зразків сплаву згідно з винаходом протягом 24 годин при 1240°C піддавали впливу атмосфери аргону з низьким вмістом кисню, а потім науглецювали протягом 16 годин при температурі 1100°C в атмосфері водню з 5 об. % CH_4 . Результати випробувань графічно представлені на діаграмі, показаній на Фіг.11, яка також відображає відповідні вмісти алюмінію. Відповідно, децю окиснювальна обробка відпалом зменшує опір науглецюванню зразків згідно з винаходом аж до вмісту алюмінію у 3,25% (зразок 14); при подальшому підвищенні вмісту алюмінію опір науглецюванню відпаленого сплаву згідно з винаходом покращується (зразки 16-19), і у той же самий час діаграма ясно показує погані характеристики науглецювання порівняльних зразків 1 (0,128% алюмінію) і 4 (0,003% алюмінію). Погіршення опору науглецюванню при більш низькому вмісті алюмінію можна пояснити тим, що захисний за своєю природою оксидний шар покривається тріщинами або (частково) відшаровується при охолодженні після обробки відпалом, так що у ділянці тріщин і відшарування відбувається науглецювання. При більш високих вмістах алюмінію під оксидним шаром (захисним поверхневим шаром) утворюється ви-

щезазначений бар'єрний шар Al_2O_3 .

У ході близького до практичних умов випробування множина зразків була піддана циклічному науглецюванню і знеуглецюванню відповідно до стандарту Національної асоціації інженерів-корозіоністів США (NACE). Кожний цикл складався з трьохсотгодинного науглецювання в атмосфері з водню і 20об.% CH_4 і подальшого двадцятичотирьохгодинного знеуглецювання в атмосфері з повітря і 20об.% водяної пари при $770^\circ C$. Випробування складалося з чотирьох циклів. З діаграми на Фіг.12 випливає, що зразок 14 згідно з винаходом практично не зазнав ніякої зміни маси, тоді як у випадку порівняльних зразків 1, 3, 4, 6 відбулося значне збільшення маси або науглецювання, і воно не зникало навіть у ході знеуглецювання.

Діаграма, представлена на Фіг.13, показує, що вмісти у сплаві згідно з винаходом повинні бути підібрані один до одного таким чином, що виконується наступна умова:

$$9 [\% Al] \geq [\% Cr].$$

Пряма лінія на діаграмі за Фіг.13 відділяє ділянку сплавів з шаром α -оксиду алюмінію, який достатньо захищає, вище цієї прямої лінії від ділянки сплавів з погіршеним за рахунок змішаних оксидів опором науглецюванню або каталітичному закоксовуванню.

Діаграма, наведена на Фіг.14, показує перевагу сталевих сплавів згідно з винаходом у вигляді шести його варіантів втілення 21-26 порівняно з порівняльними сплавами 1, 3, 4, 6 і 7, які звичайно застосовуються. Склади випробуваних сплавів 21-26 подані у таблиці.

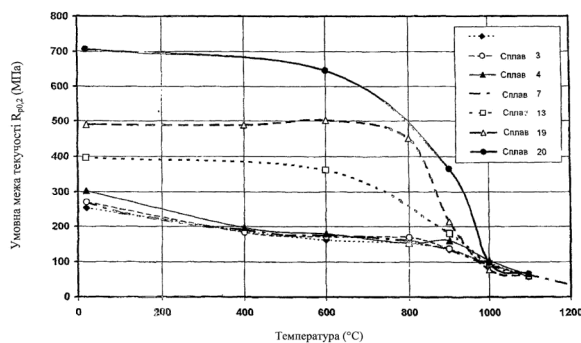
Щоб проілюструвати вплив алюмінію в межах діапазону його вмістів згідно з винаходом, на діаграмах, представлених на Фіг.15 і 16, порівнюються один з одним термін служби сплаву 13 згідно з винаходом з 2,4% алюмінію, як еталонна величина з терміном служби, що дорівнює 1 у кожному випадку при $1100^\circ C$ (Фіг.15) і $1200^\circ C$ (Фіг.16) для трьох ситуацій навантаження (15,9МПа; 13,5МПа; 10,5МПа), з приведеними до нього термінами служби сплавів 19 (3,3% алюмінію) і 20 (4,8% алюмі-

нію) згідно з винаходом.

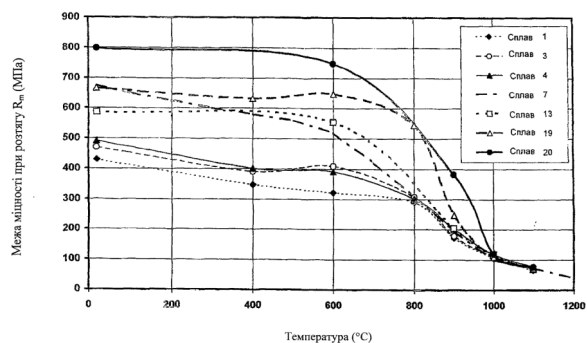
Діаграма, представлена на Фіг.15, показує, що у випадку сплаву 19 із середнім вмістом алюмінію у 3,3% скорочення терміну служби посилюється зі збільшенням навантаження, тоді як у випадку сплаву 20 з його високим вмістом алюмінію у 4,8% відбувається сильне, але приблизно рівне зменшення відносного терміну служби для усіх ситуацій навантаження. Діаграма для $1200^\circ C$ показує скорочення терміну служби при підвищенні вмісту алюмінію з 2,4% (сплав 13) до 3,3% (сплав 19) для усіх трьох ситуацій навантаження, з падінням відносного терміну служби до приблизно двох третин. Подальше збільшення вмісту алюмінію до 4,8% (сплав 20), у свою чергу, виявляє залежне від навантаження скорочення відносного терміну служби.

Загалом, ці дві діаграми показують, що в міру збільшення вмісту алюмінію термін служби до руйнування у ході випробування на довготривалу міцність зменшується. Крім того, в міру зростання температури і збільшення тривалості навантаження і/або зменшення рівня навантаження, негативний вплив алюмінію на тривалість терміну служби при тривалому навантаженні знижується. Іншими словами: сплави з високим вмістом алюмінію є особливо прийнятними для довгострокового використання при температурах, для яких до цього часу було неможливо використовувати литі або відцентрово-литі матеріали.

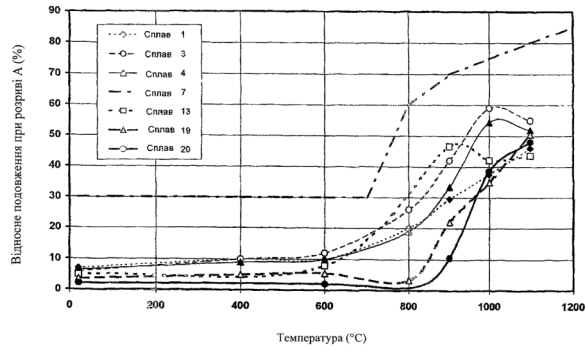
З огляду на свої чудові міцнісні властивості, а також свій прекрасний опір науглецюванню і окисненню, ливарний сплав згідно з винаходом є особливо прийнятним для застосування як матеріал для деталей печей, радіаційних труб для нагрівальних печей, роликів лежаків для відпалювальних печей, деталей установок безперервного розливу і стрічкового лиття, ковпаків і муфелів для відпалювальних печей, деталей великих дизельних двигунів, формованих тіл (носіїв) для заповнення каталізаторами, а також для труб крекінгу і риформінгу.



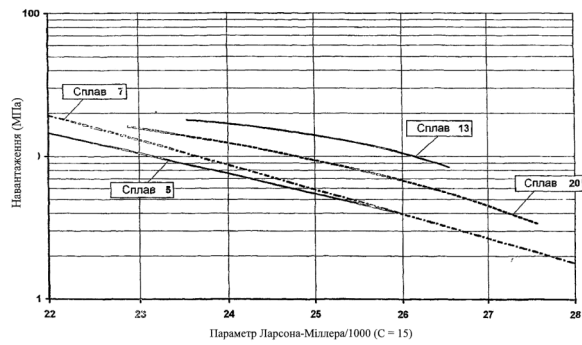
Фіг. 1



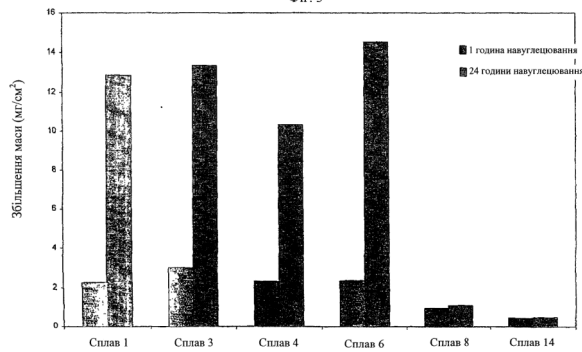
Фіг. 2



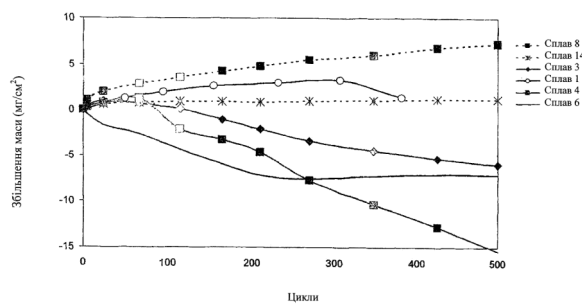
Фіг. 3



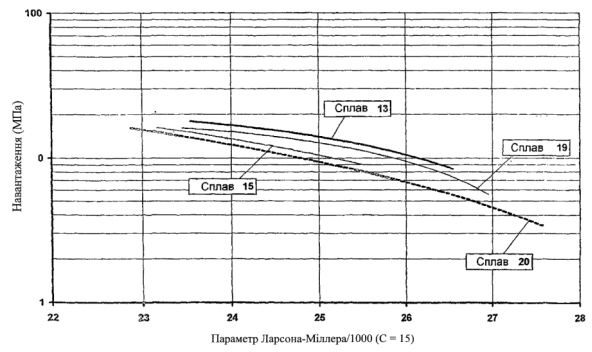
Фіг. 5



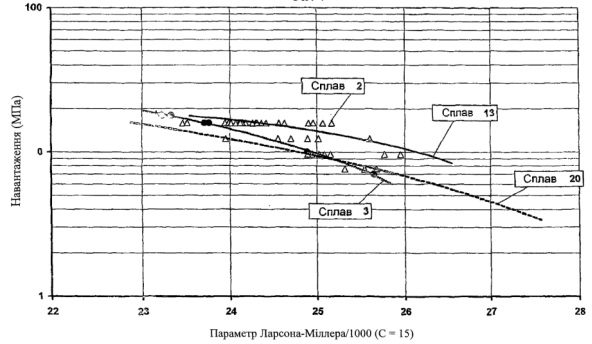
Фіг. 7



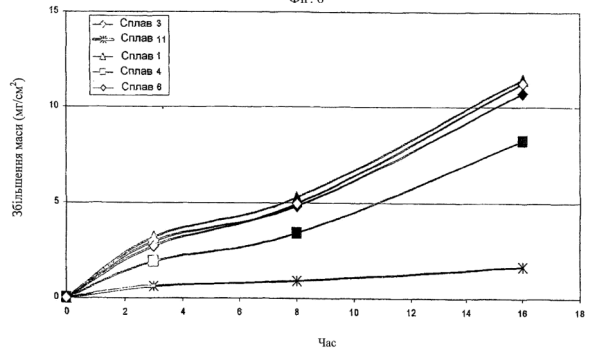
Фіг. 9



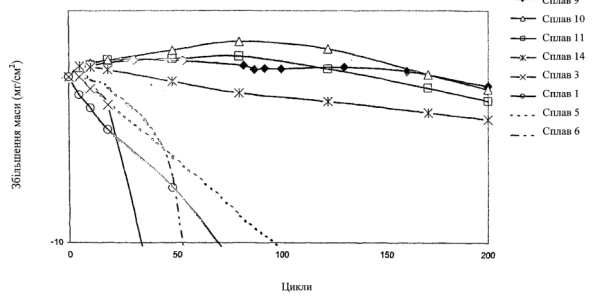
Фіг. 4



Фіг. 6

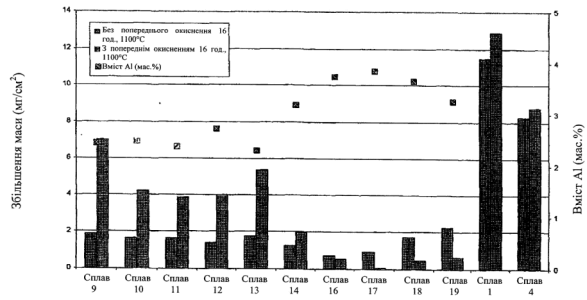


Фіг. 8



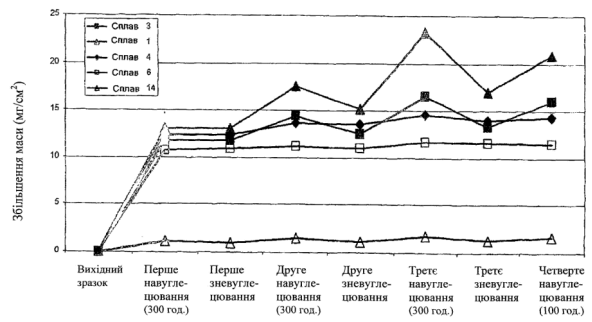
Фіг. 10

13

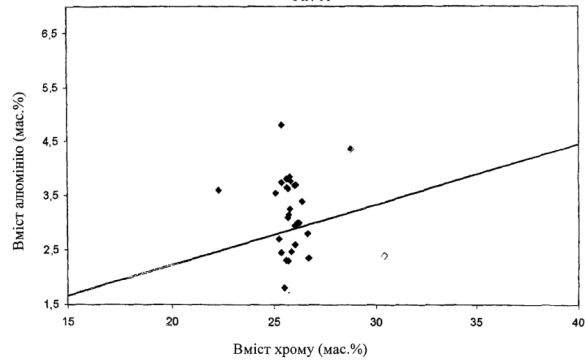


80319

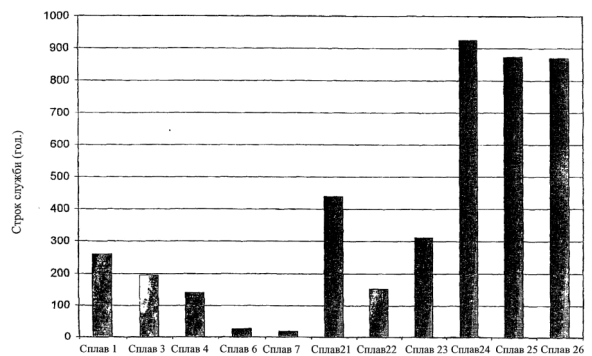
14



Фіг. 11

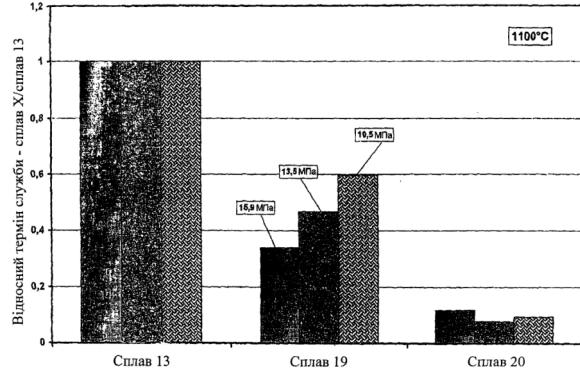


Фіг. 12

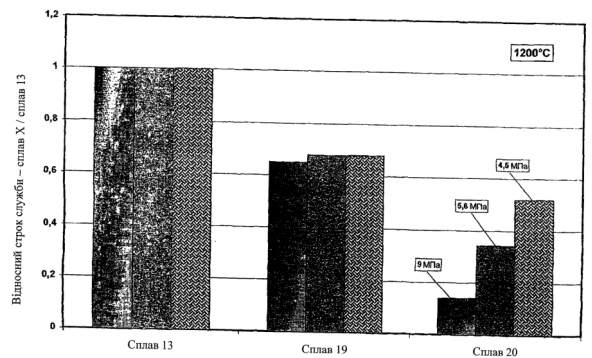


Фіг. 14

Фіг. 13



Фіг. 15



Фіг. 16