



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108517453 A

(43)申请公布日 2018.09.11

(21)申请号 201810378579.3

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2013.01.16

C22C 30/02(2006.01)

(30)优先权数据

12151566.2 2012.01.18 EP

(62)分案原申请数据

201380006041.5 2013.01.16

(71)申请人 山特维克知识产权股份有限公司

地址 瑞典桑德维肯

(72)发明人 柴国才 扬·赫格贝里

索菲亚·阿克松

乌尔班·福斯伯格

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 王潜 郭国清

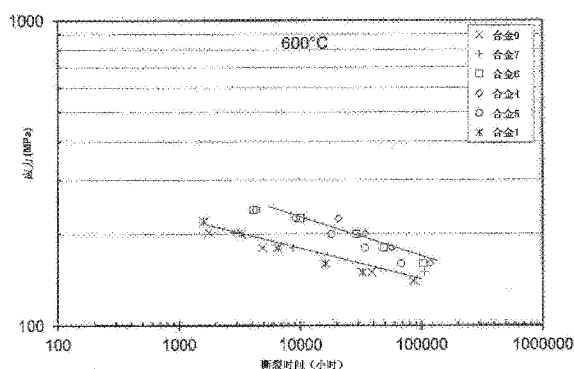
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

奥氏体合金

(57)摘要

本发明涉及一种奥氏体合金。具体地，本发明涉及一种奥氏体合金，其包含(以重量%计)：C:0.01-0.05Si:0.05-0.80Mn:1.5-2Cr:26-34.5Ni:30-35Mo:3-4Cu:0.5-1.5N:0.05-0.15V:≤0.15余量为Fe和不可避免的杂质，其特征在于 $40 \leq \%Ni + 100 \times \%N \leq 50$ 。



1. 一种奥氏体合金,其包含(以重量%计):

C:0.01-0.05

Si:0.05-0.80

Mn:1.5-2

Cr:26-34.5

Ni:30-35

Mo:3-4

Cu:0.5-1.5

N:0.05-0.15

V: ≤ 0.15

余量为Fe和不可避免的杂质,其特征在于

$40 \leq \%Ni + 100 \times \%N \leq 50$ 。

2. 根据权利要求1所述的奥氏体合金,其中

$40 \leq \%Ni + 100 \times \%N \leq 45$ 。

3. 根据任一权前述利要求所述的奥氏体合金,其中

Si:0.3-0.55。

4. 根据任一权前述利要求所述的奥氏体合金,其中

C:0.01-0.018。

5. 一种燃烧设备的组件,其特征在于所述组件包含根据权利要求1-4中的任一项所述的奥氏体合金。

6. 根据权利要求5所述的燃烧设备的组件,其中所述组件是过热器或再热器或蒸发器。

奥氏体合金

[0001] 本申请是申请日为2013年1月16日、申请号为201380006041.5、发明名称为“奥氏体合金”的中国发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种奥氏体合金。具体地,本发明涉及一种奥氏体合金,其包含(以重量%计):C:0.01-0.05;Si:0.05-0.80;Mn:1.5-2;Cr:26-34.5;Ni:30-35;Mo:3-4;Cu:0.5-1.5;N:0.05-0.15;V:≤0.15;余量为Fe和不可避免的杂质。本发明还涉及一种包含本发明奥氏体合金的燃烧设备的组件。

背景技术

[0003] 基于生物质燃烧的发电被认为是可持续的和碳平衡的,并且正变成日益重要的能源。

[0004] 生物质燃烧的一个问题是,所用的广泛生物质燃料的燃烧产物是腐蚀性的,并且可能造成生物质发电设备中组件上的沉积。生物质发电设备和常规蒸汽锅炉中特别暴露的是过热器、再热器和蒸发器。在生物质发电设备中的另一个问题是,组件中的材料由于发电设备中的高温和高压而开始蠕变。现在,生物质设置在150-200巴的压力下和在500-550℃的温度下操作。未来,生物质发电设备温度预计会比现在还要高,600-650℃。这将会对发电设备的结构部件的耐热腐蚀性和抗蠕变强度产生更高的要求。

[0005] 已经尝试增加钢的耐腐蚀性。例如,US 4876065和WO 0190432描述了在油和天然气行业中被设计用于在腐蚀性环境中使用的钢。

[0006] 研究进一步表明,Mo含量高的奥氏体不锈钢显示良好的耐高温腐蚀性:James R.Keisler,Oak ridge National laboratory (橡树岭国家实验室),NACE Corrosion (美国防腐蚀工程师协会腐蚀) 2010,第10081期。

[0007] 然而,这些钢没有表现出在生物质发电设备中适用的所必需的抗蠕变强度。

发明内容

[0008] 因此,本发明的目的在于获得一种如下的奥氏体合金,所述合金表现出高耐腐蚀性和高抗蠕变强度。本发明的另一个目的在于获得包含本发明合金的蒸汽锅炉设备的组件。

[0009] 根据本发明,通过一种如下的奥氏体合金来实现所述目的,所述奥氏体合金包含(以重量%计):

[0010] C:0.01-0.05

[0011] Si:0.05-0.80

[0012] Mn:1.5-2

[0013] Cr:26-34.5

[0014] Ni:30-35

[0015] Mo:3-4

[0016] Cu:0.5-1.5

[0017] N:0.05-0.15

[0018] V: ≤ 0.15

[0019] 余量为Fe和不可避免的杂质,其特征在于

[0020] $40 \leq \%Ni + 100 \times \%N \leq 50$ 。

[0021] 本发明的奥氏体合金具有良好的耐高温腐蚀性,特别是良好的耐火侧腐蚀性。通过平衡合金中镍和氮的添加以满足条件 $40 \leq \%Ni + 100 \times \%N \leq 50$,在合金中进一步实现高抗蠕变强度和高延性。良好的耐高温腐蚀性与高抗蠕变强度相结合使得本发明的奥氏体合金非常适合作为蒸汽锅炉结构部件的材料。本发明的合金特别适用于在高温高压下在腐蚀条件下操作的生物质发电设备。

[0022] 优选地,所述奥氏体合金满足了要求: $40 \leq \%Ni + 100 \times \%N \leq 50$ 。则所述合金表现出非常好的抗蠕变强度和高延性。当所述材料用于蒸汽锅炉中时,这将是有益的,因为其允许所述材料在锅炉开启和关闭过程中高热塑性地膨胀和收缩。因此,所述材料能够经受循环加热和冷却而不开裂。

[0023] 优选地,所述奥氏体合金中二氧化硅(Si)的含量为0.3-0.55重量%。因为最低限度地形成脆的 σ 相且最低限度地形成含氧夹杂物,从而在合金中实现非常高的抗蠕变强度。

[0024] 优选地,所述奥氏体合金中碳(C)的含量为0.01-0.018重量%,以优化耐腐蚀性。

[0025] 本发明还涉及一种包含本发明奥氏体合金的用于燃烧设备的组件,所述燃烧设备优选地是生物质发电设备或生物质蒸汽锅炉。

[0026] 所述组件可以例如是过热器或再热器或蒸发器,优选地是此类过热器、再热器或蒸发器的管,并且其中所述组件当处于操作位置时经受烟道气和高温。作为可选方案,本发明因此可以被限定为燃烧设备,优选地,生物质发电设备,其包括锅炉,优选地生物质蒸汽锅炉,其包括布置在锅炉中并在其操作过程中经受所述锅炉所产生的烟道气和热量的组件,优选过热器管、再热器管或蒸发器管,其中所述组件包含本发明的合金。

[0027] 本发明的奥氏体合金包含以下合金元素:

[0028] 碳(C)

[0029] 碳是奥氏体稳定化元素,并且因此在本发明合金中的含量应为至少0.01重量%。碳因形成碳氮化物而对增加材料的抗蠕变强度来说更重要。然而,在存在铬的情况下,碳形成碳化铬,碳化铬增加了晶间腐蚀的风险。高碳含量还降低焊接性。为了最小化碳化铬的形成并确保良好的焊接性,碳含量应不超过0.05重量%。为了进一步抑制碳化铬的形成,碳含量应优选在0.01-0.018重量%的范围。

[0030] 硅(Si)

[0031] 硅在钢生产中被用作脱氧元素。然而,高硅含量对焊接性不利。为了确保钢中的氧含量低并因而夹杂物少,硅含量应为至少0.05重量%。然而,硅含量应不超过0.80重量%以确保钢的焊接性。已经发现,当硅含量在0.30-0.55重量%范围内时,本发明的合金实现非常高的抗蠕变强度。据认为,当硅含量超过0.55重量%时, σ 相的形成增加。 σ 相降低本发明合金的延性,因此也降低抗蠕变强度。低于0.30重量%的情况下,抗蠕变强度因含氧夹杂物的形成增加而减少。

[0032] 锰 (Mn)

[0033] 锰,同Si一样,是脱氧元素,而且它也可有效改进热加工性。需要限制锰的最大含量以控制本发明合金在室温下的延性和韧性。因此,锰含量应在1.50-2.0重量%范围内。

[0034] 铬 (Cr)

[0035] 铬是改进耐火侧腐蚀性和抗蒸汽氧化性的有效元素。为了实现足够的耐热腐蚀性以用作例如生物质燃烧发电设备中的锅炉管,需要至少26%的铬含量。但是,如果铬高于34.5%,那么镍含量必须进一步增加,因为较高的Cr含量可以增加金属间相,例如 σ 相的形成的风险。因此,铬含量应处于26.0重量%-34.5重量%的区间。在本发明的情况下,铬含量在26.0-29.0重量%范围内时获得非常好的材料性能,因此所述范围被视为优选范围或至少更有限的范围,在此范围内,实现本发明的技术效果。

[0036] 镍 (Ni)

[0037] 镍是用于如下的目的的必要元素:在本发明合金中确保稳定的奥氏体结构,以使得如 σ 相的金属间相的形成被抑制。 σ 相是具有铬和钼的硬而脆的金属间相,其在高温下形成。 σ 相对钢的延性和伸长率具有负面影响。通过稳定合金中的奥氏体相, σ 相的形成被最小化。因此,镍对于确保钢的充分的延性的伸长率是重要的。镍还对本发明合金的耐蚀性具有正面影响,因为它促进钝化Cr氧化膜的形成,该钝化Cr氧化膜抑制进一步氧化物生长、s c. 结垢。在本发明的合金中,镍的含量应至少为30重量%,以保证结构稳定性、耐腐蚀性和延性。然而,镍是相对昂贵的合金元素,为了保持低的生产成本,应限制镍的含量。镍还降低氮在合金中的溶解度,因此,镍的含量应不超过35重量%。

[0038] 钼 (Mo)

[0039] 在本发明合金中包含钼以改进锅炉管火侧的耐热腐蚀性。添加Mo还改进了本发明合金对一般腐蚀的耐性。然而,Mo是昂贵的元素并促进 σ 相析出,从而导致钢的韧性劣化。为了确保良好的耐热腐蚀性,在所述钢材中钼的含量应为至少3重量%。钼的上限为4重量%,以避免 σ 相的析出。

[0040] 铜 (Cu)

[0041] 添加铜可以通过析出在基质中精细而均匀地析出的富铜相而改进抗蠕变强度。然而,过量的铜导致加工性降低。高量的铜也可能导致延性和韧性降低。因此,本发明合金中铜的含量应处于0.5-1.5重量%的区间中。在本发明的情况下,铜含量在0.8-1.2重量%范围内时,获得特别好的结果,因此,至少出于这个原因,所述范围被认为是优选的范围或至少更有限的范围,在所述范围内,实现本发明的技术效果。

[0042] 氮 (N)

[0043] 氮对奥氏体结构具有很强的稳定作用,因此降低了 σ 相的形成。这对钢的延性具有积极作用。在本发明合金中,氮的主要作用是,它与碳一起形成呈碳氮化物形式的析出物。小的碳氮化物粒子通常在钢的晶界处析出并且阻止位错在钢晶粒内扩展。这极大地增加了钢的抗蠕变性。本发明合金中氮的含量应为至少0.05重量%,以确保稳定的奥氏体结构,并且形成足量的碳氮化物。然而,如果氮以高含量存在,那么可能出现氮化物的大的初级析出物,这些析出物降低本发明合金的延性和韧性。因此,在本发明合金中的氮含量应限制至0.15重量%。

[0044] 钒 (V)

[0045] 添加钒、钛或铌有助于通过MX相的析出而改进蠕变断裂强度。然而,过量钒可降低焊接性和热加工性。因此本发明合金中钒含量可允许为 ≤ 0.15 重量%。

[0046] 磷(P)和硫(S)

[0047] 磷和硫通常在本发明合金的原材料中以杂质形式包括在内,并可能造成大量焊接裂纹。因此,磷应不超过0.035%。硫应不超过0.005%。

[0048] 要求: $40 \leq \%Ni + 100 \times \%N \leq 50$

[0049] 在本发明合金中,镍含量和氮含量应该被平衡以满足要求: $40 \leq \%Ni + 100 \times \%N \leq 50$ 。已经表明,在此区间内,实现非常好的抗蠕变强度和延性。据信,良好的抗蠕变强度是镍与氮的协同效应的结果。优选地,镍含量和氮含量应该被平衡以满足要求: $40 \leq \%Ni + 100 \times \%N \leq 45$ 。

[0050] 如上所述,氮形成碳氮化物,所述碳氮化物通过增加合金中的蠕变应变而提升抗蠕变强度。然而,抗蠕变强度受任何脆性相,例如 σ 相的负面影响。添加镍和氮二者抑制了钢中 σ 相的形成,从而增加合金的断裂伸长率或延性。这将降低应力集中和可能的裂纹萌生和扩展。因此,这导致抗蠕变强度增加。

附图说明

[0051] 图1:合金组成表。

[0052] 图2:显示本发明合金和对比合金在600℃下蠕变试验的结果的图。

[0053] 图3:显示本发明合金和对比合金在650℃下蠕变试验的结果的图。

具体实施方式

[0054] 实施例

[0055] 以下将参照具体的实施例描述本发明合金。

[0056] 通过常规炼钢方法制备十炉钢(steel heat)。各炉钢的组成列于表1中。制备所述十炉钢所根据的常规冶金工艺如下:

[0057] 利用AOD法熔炼-热轧-挤压-冷轧(cold pilgring)(冷变形)-固溶退火-水淬。空心棒材在热挤压后随后进行冷轧(cold pilgred),冷变形在40%至80%之间,随后视尺寸在1050至1180℃的温度下进行固溶退火。下表列示详细信息。

[0058]

合金	装炉	冷变形	退火	冷却
		(%)		
1	763554	40-80	1050-1180℃/5-25分钟	水淬
2	462269	40-80	1050-1180℃/5-25分钟	水淬
3	477353	40-80	1050-1180℃/5-25分钟	水淬
4	469837	40-80	1050-1180℃/5-25分钟	水淬
5	471988	40-80	1050-1180℃/5-25分钟	水淬
6	469718	40-80	1050-1180℃/5-25分钟	水淬
7	477217	40-80	1050-1180℃/5-25分钟	水淬
8	477203	40-80	1050-1180℃/5-25分钟	水淬

9	460335	40-80	1050-1180℃/5-25分钟	水淬
10	463024	40-80	1050-1180℃/5-25分钟	水淬

[0059] 合金1、7-9是对比样品并含有相对低浓度的氮。合金2、3和10是对比样品并包含相对高的氮浓度。合金4-6是满足要求 $40 \leq \%Ni + 100 \times \%N \leq 50$ 的本发明样品。合金1和10的硅含量低。

[0060] 制备每炉钢的试验样品。对样品进行蠕变测试,以确定它们的抗蠕变性能。在两个不同温度下进行蠕变试验:600℃和650℃,通过对每种样品施加恒定应力,并确定每种样品的断裂时间和断裂伸长率。断裂伸长率是直至断裂前的长度增加,其表示为每种样品标称长度的百分比。所施加的应力等于合金的蠕变断裂强度。蠕变断裂强度被定义为给定温度下将导致材料在给定的时间内断裂的应力。

[0061] 根据常规测试方法进行蠕变试验,并且使用常规数学模型推算结果。

[0062] 图2显示与对比合金1、7和9的抗蠕变强度相比,本发明合金4-6在600℃下的抗蠕变强度。图3显示与对比合金1、8、9相比,本发明合金4-6在650℃下的抗蠕变强度。从图1和图2清楚可知,本发明合金对于给定的蠕变应力下显示对比合金长的断裂时间。

[0063] 蠕变试验的一些其它结果列于表2和3中。

[0064]

合金	装炉	断裂时间(小时)	应力(MPa)	断裂伸长率(%)
1	763554	32621	150	55
2	462269	49738	170	71
3	477353	50986	170	72
4	469837	117561	160	71
5	471988	67644	160	79
6	469718	102321	160	90
7	477217	104958	150	38
8	477203	105889	150	46
9	460335	85940	140	63
10	463024	7629	165	65

[0065] 表2:600℃下的蠕变试验

[0066] 表2示出了在600℃下每种合金的断裂时间和抗蠕变强度或施加应力。表2还示出了断裂伸长率,即直至断裂前的长度增加,其表示为每种样品标称长度的百分比。

[0067] 从所述试验结果可以得出,当考虑抗蠕变强度即所施加应力的大小时,本发明合金4-6示出最高断裂时间。合金4在施加的160MPa应力下示出117561小时的峰值。合金4-6进一步示出非常高的断裂伸长率。

[0068] 合金4-6的高断裂时间结果被认为是取决于于所添加氮与镍的协同效应。添加氮通过间质固溶强化和因形成碳氮化物所致的析出强化而增加断裂时间。材料中析出的致密的小碳氮化物通过合金材料的晶粒有效地阻止位错运动,从而增加抗变形性。添加镍和氮抑制了不利影响延性的金属间相,例如 σ 相的形成,因此改进了材料的延性。改进的延性降低应力集中、裂纹萌生和裂纹扩展。这些性能的协同效应产生非常高的抗蠕变强度。

[0069] 当所述材料用于蒸汽锅炉中时,在表2和3中表示为断裂伸长率的高延性是进一步

有利的,因为其允许材料在锅炉开启和关闭过程中高热塑性膨胀和收缩。因此,所述材料能够经受循环加热和冷却而不开裂。

[0070] 对比合金1-3、9和10具有相对高的断裂伸长率,参见例如对比合金2和3,它们分别显示出71%和72%的断裂伸长率。然而,这些合金比本发明合金表现出更短的断裂时间。据信,合金1-3、9和10的断裂时间较短是因为,这些合金含有相对少量的氮。低氮含量导致在这些材料中比在本发明合金中析出更少的碳氮化物。因为合金1-3、9和10包含极少碳氮化物,位错可以更容易地移动通过这些材料。这又将在材料中产生更高的应变速率,即材料变形更快。

[0071] 对比合金7和8表现出相当高的抗蠕变性,其表示为给定的施加应力下断裂时间较长。然而,应指出,在较低应力即150MPa下,测定这些合金比本发明合金的断裂时间长,其中本发明合金的断裂时间是在160MPa应力下评估的。因此,对比合金7和8的断裂时间比本发明合金4和6的断裂时间短。合金7和8的低断裂时间被认为是由金属间相析出物诱导的脆性所造成的。如表2所示,合金7和8分别具有仅38%和46%的断裂伸长率。

[0072] 表3示出了在650℃温度下在一些施加负荷下蠕变试验的结果。

[0073]

合金	装炉	断裂时间(小时)	应力(MPa)	断裂伸长率(%)
1	763554	32621	95	45
4	469837	116711	95	70
5	471988	106165	95	52
6	469718	95883	105	45
6	469718	188609	95	31
8	477203	32665	120	62
9	460335	44168	105	50

[0074] 表3:650℃下的蠕变试验

[0075] 表3示出了本发明合金4-6对比合金具有更好的抗蠕变性能,其被表示为断裂时间、抗蠕变强度和断裂伸长率。与600℃下的延性相比,所有合金在650℃下的延性,即断裂伸长率较低。延性的降低是由在较高温度下形成更多析出物和在较高的温度下晶粒生长更快所造成的。

合金	装炉	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Cu	N	$40 \leq \%Ni + 100\%N \leq 50$
1	763554	0,015	0,18	1,75	0,011	0,003	27,01	31,01	3,51	-	1	0,039	34,91
2	462269	0,014	0,4	1,64	0,021	0,001	26,67	30,48	3,31	0,075	0,95	0,06	36,48
3	477353	0,009	0,49	1,71	0,020	0,001	26,89	30,81	3,46	0,083	0,97	0,049	35,71
4	469837	0,014	0,44	1,73	0,018	0,0003	27,11	33,21	3,44	-	0,95	0,11	44,21
5	471988	0,014	0,52	1,71	0,020	<0,0005	27,25	33,36	3,42	0,088	0,96	0,093	42,66
6	469718	0,009	0,40	1,70	0,017	0,0006	27,29	33,45	3,43	-	0,98	0,096	43,05
7	477217	0,012	0,47	1,70	0,020	0,001	26,82	30,85	3,44	0,077	1	0,032	34,05
8	477203	0,010	0,38	1,78	0,021	0,001	26,85	30,98	3,47	0,14	1,06	0,037	34,68
9	460335	0,010	0,49	1,78	0,022	0,001	26,72	30,44	3,32	0,071	0,99	0,035	33,94
10	463024	0,013	0,08	1,72	0,015	0,003	26,88	30,87	3,52	-	1	0,047	35,57

表1: 合金的化学组成

图1

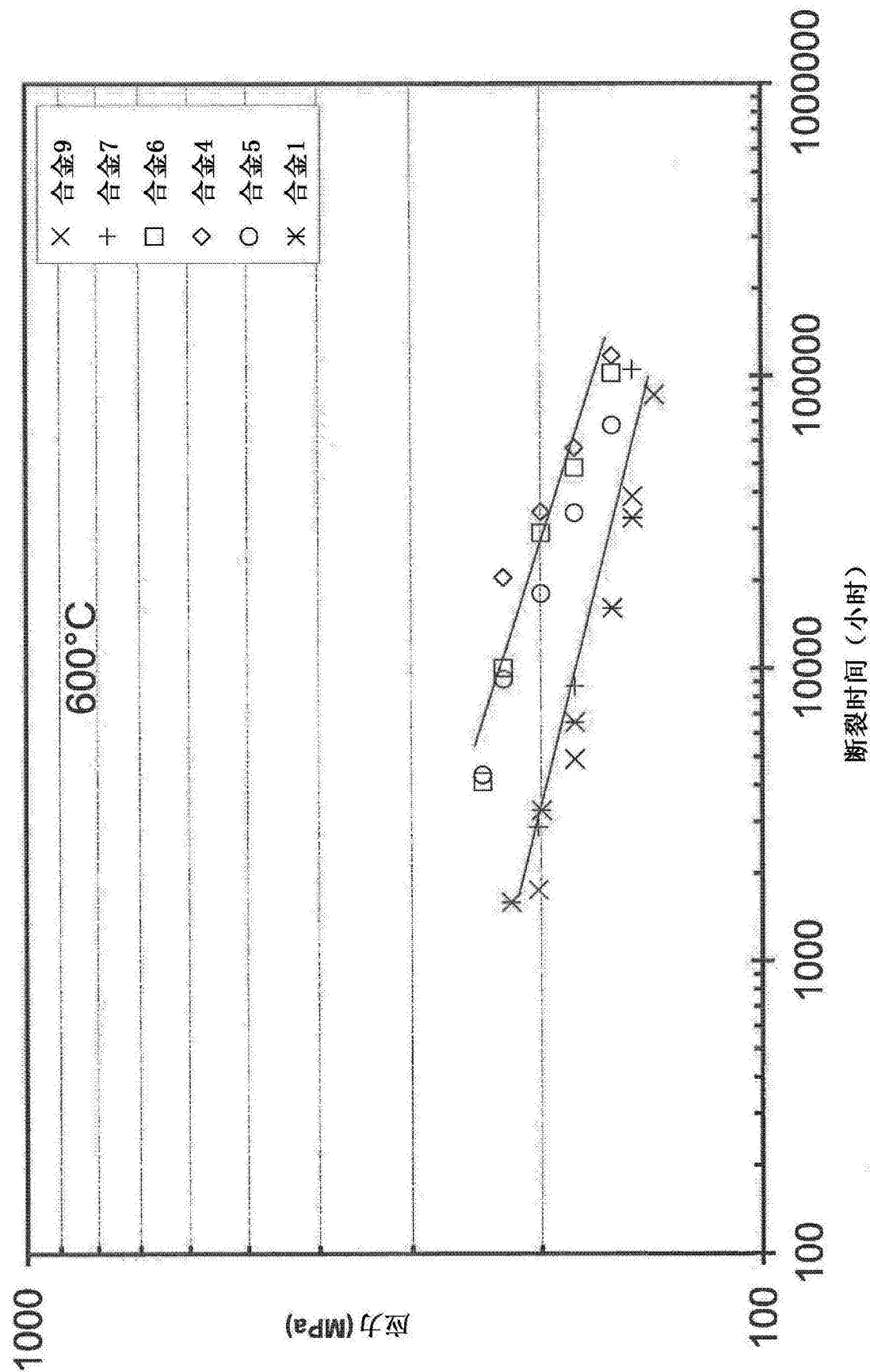


图2

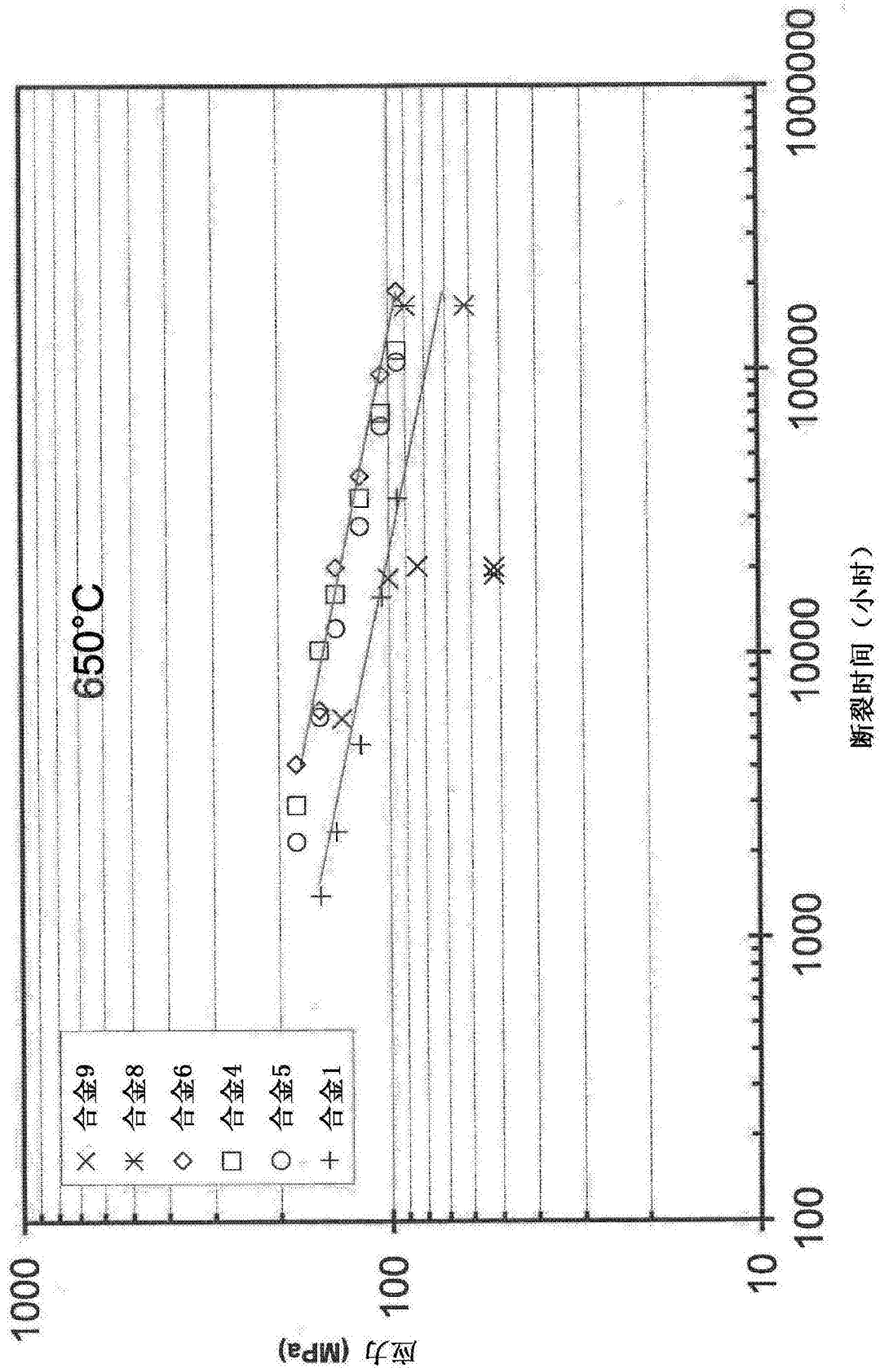


图3