



(12) 发明专利申请审定说明书

(11) C N 87 1 00246 B

CN 87 1 00246 B

(44) 审定公告日 1988年11月2日

(21) 申请号 87 1 00246

(22) 申请日 87.3.13

(71) 申请人 中国科学院上海冶金研究所

地 址 上海市长宁区长宁路865号

(72) 发明人 黄元伟 孙兰祥 徐之强

(74) 专利代理机构 中国科学院上海专利事务所

代理人 季良超 沈德新

(54) 发明名称 抗渗碳耐热合金

(57) 摘要

本发明是每种成份都低于50%的以Cr、Ni、Fe为基体的、含Si、Mn等元素的抗渗碳耐热合金，其特征是含有稀土金属，大大提高了合金的耐高温氧化、硫化性能。本发明的合金可以铸造成型、锻造加工，具有良好的可焊性和机械加工性能，其抗渗碳性能比目前常用的HP-40合金提高6倍，可广泛用于石油裂解、煤的气化等低氧势、高碳势的高温腐蚀环境中，作为设备、炉管用材料。

881B01456/24-50

权 利 要 求 书

1. 一种以Cr、Ni、Fe为基体的抗渗碳耐热合金, 其特征在于含有(重量%) 39-41 Ni、29-31 Cr、0.35-0.45 C、1.8-2.2 Si、1.0-1.5 Mn、0.3-0.6 Mo、0.2-0.3 Ti、0.4-0.6 Al、0.2-0.3 稀土金属(Ce、Y、La或混合稀土)、余量Fe。

抗 渗 碳 耐 热 合 金

本发明是以Cr、Ni、Fe为基体的抗渗碳耐热合金，属于每一种成份都低于50%的合金领域。

石油化学、煤化学等化学工业环境是低氧势下复杂混合气体的高温腐蚀环境，对设备、炉管具有很强的腐蚀性，而工业生产却要求这些设备、炉管长期连续安全运行。石油裂解和煤的气化工业中面临的是低氧势、高碳势的高温环境，最易发生的事故是设备及炉管的渗碳开裂，影响正常生产。目前在这些工业中应用最多的是304不锈钢、HP-40合金及Crolloy 800合金炉管。我国引进的石油裂解设备就采用了后二种合金，其主要成份是Cr、Ni、Fe，还有Si和Mn。但用这些合金制成的炉管曾多次发生渗碳开裂。对高温炉管及设备的渗碳和抗渗碳材料的研究已引起材料和腐蚀科学界的普遍重视。近年来，日本公开特许公报公布了一系列耐热抗渗碳合金专利。例如：久保田铁工株式会社申请的特开昭60-59051、60-165344、60-165345及在英国申请的GB2091295，GB2090864等，这些专利申请都是适用于石油裂解工业使用的有优良抗渗碳性能的耐热铸钢，基本成份也是Cr、Ni、Fe，但都含有较高含量的W（达0.3~5%），而W的价格昂贵，另外，还有N、B等非金属元素，冶炼时难以控制。这些专利所报导的都是铸造合金。其中特开昭60-59051报导的材料在实际使用时，还说明要经铝扩散渗透处理，否则其抗渗碳性能将降低 $\frac{1}{2}$ 到 $\frac{2}{3}$ 。又如三菱重工申请的特开昭56-150169、56-158848、56-158849及特开昭58-73741，其基本成份仍是Cr、Ni、Fe，但有较高含量

的Cu (1-5%)或Nb、Zr等。与久保田铁工的申请相比,提高了压延性。上述专利文献中的耐热抗渗碳合金基体的重量百分比基本上是Cr: 20-30, Ni: 30-40, 其实际合金基体的Cr、Ni分别为25和35左右, 其性能HP-40相近。

为了满足我国石油裂解和煤的气化工业的迫切需要, 解决生产中出现的高温渗碳开裂等问题, 本发明的目的是: 在研究了合金元素对Cr、Ni、Fe基合金高温渗碳、高温氧化、硫化及高温强度的影响的基础上, 寻求合金元素的种类和含量的最佳组合, 以得到有优良的抗高温渗碳性能、抗高温氧化、硫化性能及有良好高温强度的抗渗碳耐热合金, 这种合金要满足铸造和变形、焊接、机械加工的基本性能要求。

为提高合金的抗渗碳性能, 本发明利用Cr、Ni对渗碳的阻碍作用, 将合金基体的Cr与Ni含量提高到29-31%及39-41%。提高Si含量能增强CrNiFe合金的抗渗碳能力, 本发明将合金中Si含量提高到能保证其加工和焊接性能的最大值, 即1.8-2.2%。另外加入适量的Nb、Ti、Mo, 以与渗入的碳形成碳化物, 阻止碳向合金内部扩散。还加入Mn及Al以提高合金组织稳定性和高温强度。为提高合金的抗氧化、硫化能力, 进一步提高合金的耐高温腐蚀性能, 本发明添加了有显著增强合金氧化膜的保护性和结合力的稀土金属。稀土金属的加入还使合金中Si的抗高温氧化能力得到充分发挥, 有效地提高了使用寿命。添加的稀土金属可以是Ce、Y、La或混合稀土, 加入量为0.2-0.3%。从降低成本出发, 最好选用市售的总稀土含量不小于98%的Ce 45-1混合稀土。

表1列出了本发明实施例的合金成份。同时列出目前使用的HP-40、Crolong-800及日本专利特开昭60-59051、66-150169

所提出的合金成份，以资比较。

表2与表3列出了本发明合金的室温机械性能和高温持久性能，也列出了目前通用合金H P - 40的性能作为比较。

表4列出了本发明和H P - 40合金在同样的渗碳条件下(603渗碳剂在900℃下，液体渗碳8小时)合金的渗碳深度。

表5表示本发明和H P - 40合金的抗高温硫化—氧化性能。试验条件是在硫—空气混合气体下，600℃、50小时进行高温腐蚀。表中列出了不同硫蒸气压下的腐蚀厚度损失。

由表可见，本发明的合金其抗渗碳性能比H P - 40合金提高6倍，抗高温氧化、硫化性能及高温强度也比H P - 40好得多。

本发明的合金具有良好的组织稳定性、可焊性和热加工性能，可以铸造成型、锻造加工。其浇注温度一般为1400—1500℃，锻造温度1100~1300℃，终锻温度800—900℃。合金也可以进行各种切削加工。本发明可广泛用于石油裂解和煤的气化工业等低氧势、高碳势的高温腐蚀环境中。实际试用证明，本发明的合金作为炉管、设备用材料，可大大提高设备及炉管的使用寿命，减少事故，保证生产正常进行。

表 1: 合金的化学成份 (重量%)

合金	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Nb	Al	S	W	P	Cu	B	N	+ RE	Fe
本发明	0.35 0.45	1.8 2.2	1.0 1.5	29.0 31.0	39.0 41.0	0.3 0.6	0.2 0.3	0.4 0.6	0.2 0.3							0.2 0.3	余量
1	0.34 0.75	<2.0	<2.0	24 28	33 37	<0.5				<0.04		<0.04					余量
2	<0.10	<1.0	<1.5	19.0 23.0	30.0 35.0		0.15 0.60		0.15 0.60	<0.015			0.75				余量
3	0.3 0.6	<2.0	<2.0	20.0 30.0	30.0 40.0	0.2 0.8	0.04 0.5	0.3 1.5	0.02 0.5		0.5 3.0			0.002 0.004	0.004 0.015		余量
4	0.10 0.25	0.15 2.5	0.5 2.0	24 30	30 40	1.0 3.0	0.5 1.5						1.0 5.0		0.08 0.3		余量

* 1: HP-40 合金

2: Croglog800 合金

3: 特开昭 60-69061 提出的合金

4: 特开昭 56-160169 提出的合金

+ RE: Ce、Y、La 或混合稀土。

表 2：合金的室温机械性能

合 金	状态	抗拉强度 σ_{bL} (MPa)	延伸率 δ %	截面收缩率 ψ %
本发明	铸态	539.5—569.0	9.0—12.0	12.0—23.0
HP-40	铸态	431.6—490.5	4.5—11.5	12.0

表 3：合金的高温持久性能

合 金	760℃持久试验断裂时间 (98.1 MPa)	760℃下十万小时持久强度
本发明	> 3000 小时	78.5 MPa
HP-40	1539—2692 小时	58.9 MPa

表 4：合金的高温抗渗碳性能 (603 渗碳剂
900℃液体渗碳 8 小时后的渗碳深度)

合 金	渗碳厚度 (mm)
本发明	4.1—5.3
HP-40	5.0—6.2

表 5：合金的抗高温硫化、氧化性能 (在硫—
空气混合气体中, 600℃、50 小时高温腐蚀厚度损失)

合金的腐蚀厚度损失 (mm)	硫蒸气压 (大气压)			
	25	0.335	0.25	0
本发明的厚度损失 (mm)	0.062	0.041	0.023	0.003
HP-40 的厚度损失 (mm)	0.115	0.079	0.075	0.013