

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **036004**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.09.11

(21) Номер заявки
201990013

(22) Дата подачи заявки
2017.07.12

(51) Int. Cl. *C21D 8/02* (2006.01)
C21D 8/10 (2006.01)
C21D 9/08 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01)
C22C 38/10 (2006.01)
C22C 38/12 (2006.01)
C22C 38/14 (2006.01)
C22C 38/18 (2006.01)
C22C 38/44 (2006.01)
C22C 38/46 (2006.01)
C22C 38/48 (2006.01)
C22C 38/50 (2006.01)
C22C 38/52 (2006.01)
C22C 38/54 (2006.01)

**(54) ВЫСОКОХРОМИСТАЯ МАРТЕНСИТНАЯ ЖАРОПРОЧНАЯ СТАЛЬ,
ХАРАКТЕРИЗУЮЩАЯСЯ ВЫСОКОЙ ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОЧНОСТЬЮ И
СОПРОТИВЛЕНИЕМ ОКИСЛЕНИЮ**

(31) 16179114.0

(32) 2016.07.12

(33) EP

(43) 2019.05.31

(86) PCT/EP2017/067613

(87) WO 2018/011301 2018.01.18

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ВАЛЛУРЕК ТЬЮБС ФРАНС (FR);
ВАЛЛУРЕК ДОЙЧЛАНД ГМБХ (DE)

(72) Изобретатель:
Фуксман Арно (FR), Кошлиг
Бернхард, Субанович Марко, Бендик
Вальтер (DE)

(74) Представитель:
Носырева Е.Л. (RU)

(56) US-A1-2004109784
DE-A1-19941411
US-A1-2012160376
WO-A1-9408063
JP-A-H1192881

(57) Раскрыта мартенситная жаропрочная сталь для использования в котлоагрегатах, характеризующаяся исключительным сочетанием повышенной длительной прочности и превосходного сопротивления окислению при воздействии высоких температур в паросодержащих средах, имеющая следующий химический состав, определенный с помощью расплавления (вес.): C: от 0,10 до 0,16%, Si от 0,20 до 0,60%, Mn от 0,30 до 0,80%, P≤0,020%, S≤0,010%, Al≤0,020%, Cr от 10,5 до 12,00%, Mo от 0,10 до 0,60%, V от 0,15 до 0,30%, Ni от 0,10 до 0,40%, B от 0,008 до 0,015%, N от 0,002 до 0,020%, Co от 1,50 до 3,00%, W от 1,50 до 2,50%, Nb от 0,02 до 0,07%, Ti 0,001-0,020%. Остальная часть стали состоит из железа и неизбежных примесей. Сталь нормализуют в течение периода от приблизительно 10 до приблизительно 120 мин в температурном диапазоне от 1050 до 1170°C, охлаждают на воздухе или в воде до комнатной температуры и затем отпускают в течение по меньшей мере 1 ч в температурном диапазоне от 750 до 820°C. Она демонстрирует мартенситную микроструктуру со средним содержанием δ-феррита менее 5% по объему.

036004 B1

036004 B1

Настоящее изобретение относится к мартенситным высокохромистым жаропрочным маркам стали для компонентов, функционирующих при повышенных температурах, например, от 550 до 750°C, и при высоких напряжениях. Сталь согласно настоящему изобретению может быть использована в отрасли производства энергии, химической и нефтегазохимической отрасли.

Уровень техники

Материалы на основе ферритной/мартенситной высокохромистой стали широко используются на современных электростанциях в качестве материалов для труб промежуточного пароперегревателя/пароперегревателя и паропроводящих труб. Для дополнительного улучшения общего коэффициента полезного действия теплоэлектростанций необходимо повысить параметры пара, давление и температуру. Следовательно, осуществление более эффективных циклов электростанции будет требовать более прочных материалов с улучшенным сопротивлением окислению со стороны пара. Известные попытки создать новую мартенситную высокохромистую сталь, которая сочетает в себе отличные свойства длительной прочности и превосходное сопротивление окислению, до сих пор не имели успеха в результате образования так называемой Z-фазы. Z-фаза представляет собой комплексный нитрид, который быстро укрупняется, тем самым поглощая окружающие упрочняющие осадки MX, M представляет собой: Nb, V, а X представляет собой C, N.

Выражение "материал на основе высокохромистой стали" обычно означает марки стали, содержащие более 9% хрома по весу. Тем не менее, повышенное содержание хрома, т.е. содержание хрома более 9% по весу, которое является необходимым для надлежащего сопротивления окислению в парах воды, ускоряет образование Z-фазы и также повышает скорость укрупнения осадков карбида хрома. Вместе с потерей эффекта стабилизации микроструктуры осадков MX и карбида хрома они в результате приводят к снижению долговременной длительной прочности марок мартенситной высокохромистой жаропрочной стали. Следовательно, основной задачей для дальнейших разработок стали является решение очевидного противоречия между длительной прочностью и сопротивлением окислению.

В настоящее время для использования в условиях высокой температуры, т.е. использования в условиях рабочих температур выше 550°C, широко используются марки 91 и 92 по ASTM, содержащие 9% хрома по весу, с длительной прочностью более 10^5 ч. при 600°C при 90 и 114 МПа соответственно. Основным отличием между двумя марками стали является то, что марка 92 содержит W в пределах 1,8 вес.% и меньшее количество Mo в пределах 0,4 вес.% по сравнению с 1%-ным содержанием в случае марки 91. Кроме того, марка 92 содержит небольшие количества V, составляющие менее 0,005 вес.%.

Обе марки стали характеризуются недостаточным сопротивлением окислению в атмосферах пара при температурах выше 600°C, что значительно ограничивает диапазон температур применения. Особенно в компонентах котлоагрегата с теплопередачей окалина выполняет функцию теплоизоляционного материала, тем самым увеличивая температуру металла и в результате уменьшая срок службы соответствующих компонентов. Кроме того, откалывание окалины во время работы или ее попадание в паровую турбину на лопасти турбины и направляющие лопатки приведет к эрозионному разрушению последующих компонентов переноса пара. Отколотая окалина может привести к закупориванию трубы, особенно в области сгибов, препятствуя потоку пара, часто приводя в результате к локальному перегреванию и катастрофическому разрушению.

X20CrMoV11-1 представляет собой надежную высокохромистую ферритную/мартенситную сталь для использования в условиях высокой температуры, содержащую 0,20% C по весу, 10,5-12% Cr по весу, 1% Mo по весу и 0,2% V по весу. Данная сталь демонстрирует лучшие свойства окисления, чем у марок стали 91 и 92 по ASTM, вследствие более высокого содержания Cr, но худшую длительную прочность (длительная прочность более 10^5 ч. при 600°C составляет приблизительно 59 МПа). Кроме того, обрабатываемость в горячем состоянии и свариваемость ухудшаются вследствие высокого содержания C, составляющего 0,20% по весу. Марка 122 по ASTM содержит 10-12% Cr, 1,8% W, 1% Cu, а также добавления V, Nb и N, чтобы вызвать осаждение упрочняющих частиц MX. Длительная прочность значительно ниже, чем у марки 92 по ASTM, которая демонстрирует длительную прочность 98 МПа при более 10^5 ч. при 600°C.

Обрабатываемость в горячем состоянии также является спорной вследствие повышенного содержания Cu.

Существует другая сталь с содержанием Cr 11-12% по весу. Она в основном используется для тонкостенной трубы и называется сталью VM12-SHC, которая сочетает в себе надлежащее сопротивление окислению со стороны пара и длительную прочность на уровне марки 91 по ASTM. Понятие такой стали известно из заявки на патент WO 02081766, в которой раскрыта сталь для использования при высоких температурах, содержащая по весу: от 0,06 до 0,20% C, от 0,10 до 1,00% Si, от 0,10 до 1,00% Mn, не более 0,010% S, от 10,00 до 13,00% Cr, не более 1,00% Ni, от 1,00 до 1,80% W, Mo таким образом, что (W/2+Mo) составляет не более 1,50%, от 0,50 до 2,00% Co, от 0,15 до 0,35% V, от 0,040 до 0,150% Nb, от 0,030 до 0,12% N, от 0,0010 до 0,0100% B и необязательно вплоть до 0,0100% Ca, остальная часть химической композиции состоит из железа и примесей или остатков, полученных после подготовительных процессов или стального литья или необходимых для них. Содержание химических компонентов предпочтительно подтверждает взаимосвязь, что сталь после нормализации термообработки в диапазоне от

1050 до 1080°C и отпуска имеет структуру отпущенного мартенсита, не содержащую или практически не содержащую дельта-феррита. По сравнению с этой сталью длительная прочность может еще быть улучшена при условии сохранения нетронутыми других свойств, таких как коррозионная стойкость и механические свойства.

Цель настоящего изобретения и решение технической задачи

Таким образом, целью настоящего изобретения является обеспечение бесшовного трубчатого изделия из мартенситной жаропрочной стали с существенно лучшей длительной прочностью, чем у марки стали 92 по ASTM, для патрубков и труб, и с характеристиками высокотемпературной коррозии и окисления в парах воды, сравнимыми или лучше, чем у сталей X20CrMoV11-1 и VM12-SHC, описанных в уровне техники.

Дополнительной целью настоящего изобретения является получение стали, демонстрирующей мартенситную микроструктуру с ограничением содержания дельта-феррита, также известного как 8-феррит, до 5% по объему в среднем.

Другой целью настоящего изобретения является обеспечение стали, которая подходит для изготовления бесшовных трубчатых изделий малого или большого диаметра, таких как бесшовные трубы или бесшовные патрубки, и стали, пригодной для изготовления сварных труб и патрубков, штампованных изделий и плит с использованием известных и надежных производственных процессов.

Сталь подходит в качестве производственного материала для целого ряда компонентов, работающих под напряжением при повышенных температурах, в частности, таких как бесшовные и сварные трубы/патрубки, штампованные изделия и плиты в отрасли производства энергии, химической и нефтегазохимической отрасли. Кроме того, сталь согласно настоящему изобретению является стойкой против отпуска, после длительного отпуска вплоть до 30 ч при 800°C предел текучести превышает или равен 440 МПа, напряжение при растяжении превышает или равно 620 МПа и ударная вязкость при 20°C превышает или равна 40 Дж при испытании в продольном направлении и 27 Дж при испытании в поперечном направлении.

В соответствии с настоящим изобретением цель может быть достигнута с помощью бесшовного трубчатого изделия для использования в условиях высокой температуры из стали, имеющей следующий химический состав, вес.-%: C от 0,10 до 0,16%, Si от 0,20 до 0,60%, Mn от 0,30 до 0,80%, P ≤ 0,020%, S ≤ 0,010%, Al ≤ 0,020%, Cr от 10,50 до 12,00%, Mo от 0,10 до 0,60%, V от 0,15 до 0,30%, Ni от 0,10 до 0,40%, B от 0,008 до 0,015%, N от 0,002 до 0,020%, Co от 1,50 до 3,00%, W от 1,50 до 2,50%, Nb от 0,02 до 0,07%, Ti: от 0,001 до 0,020%, остальную часть указанной стали составляют железо и неизбежные примеси.

Предпочтительно соотношение бора и азота является таким

$$B/N \leq 1,5$$

Для достижения обрабатываемости в горячем состоянии. Предпочтительно следующее уравнение удовлетворено (вес.%)

$$1,00\% \leq Mo + 0,5W \leq 1,50\%$$

В другом предпочтительном варианте осуществления следующее уравнение удовлетворено (вес.%):

$$B - (11/14)(N - 10^{-(1/2,45) \cdot (\log B + 6,81)}) - (14/48) \cdot Ti \geq 0,007.$$

В другом предпочтительном варианте осуществления следующее уравнение удовлетворено (вес.%):

$$2,6 \leq 4 \cdot (Ni + Co + 0,5 \cdot Mn) - 20 \cdot (C + N) \leq 11,2.$$

В предпочтительном варианте осуществления содержание углерода составляет от 0,13 до 0,16%.

В другом предпочтительном варианте осуществления содержание Мо составляет от 0,20 до 0,60%.

Предпочтительно содержание В составляет от 0,0095 до 0,013%.

В предпочтительном варианте осуществления содержание Ti составляет от 0,001 до 0,005%.

В другом предпочтительном варианте осуществления микроструктура содержит в среднем по меньшей мере 95% отпущенного мартенсита, остальную часть составляет дельта-феррит.

В еще более предпочтительном варианте осуществления микроструктура содержит в среднем по меньшей мере 98% отпущенного мартенсита, остальную часть составляет дельта-феррит.

В наиболее предпочтительном варианте осуществления микроструктура является мартенситной и не содержит дельта-феррита.

Настоящее изобретение также относится к способу получения, включающему следующие этапы:

литье стали с химическим составом согласно настоящему изобретению,

горячее формование указанной стали,

нагревание указанной стали и выдерживание указанной стали в течение периода времени, составляющего от 10 до 120 мин, в температурном диапазоне от 1050 до 1170°C,

охлаждение указанной стали до комнатной температуры,

повторное нагревание указанной стали до температуры отпуска ТТ и выдерживание указанной стали при данной температуре, которая составляет от 750 до 820°C, в течение по меньшей мере одного часа, охлаждение указанной стали до комнатной температуры.

Предпочтительно этап охлаждения осуществляют посредством охлаждения воздухом или охлаждения водой.

Этап охлаждения после этапа повторного нагревания может быть осуществлен посредством охлаждения водой.

Этап охлаждения после этапа нагревания может быть осуществлен посредством охлаждения водой.

Настоящее изобретение также может относиться к изготовлению сварной трубы, патрубка или плиты с использованием такой же стали, как сталь для бесшовного трубчатого изделия согласно настоящему изобретению или в способе согласно настоящему изобретению.

На чертеже показана схема прироста массы вследствие окисления, нанесенного на график в зависимости от содержания хрома.

Сущность настоящего изобретения

В соответствии с настоящим изобретением мартенситную высокохромистую жаропрочную сталь создают со следующим химическим составом:

(1) C: от 0,10 до 0,16%,

необходимо добавить C до по меньшей мере 0,10% для получения достаточного выделения карбидов. Кроме того, C также является аустенитным стабилизирующим элементом. Содержание C ниже 0,10% подразумевает большее количество δ -феррита в микроструктуре. Верхний предел для углерода составляет 0,16%, поскольку избыточное добавление C ограничивает свойства ударной вязкости и свариваемости.

(2) Si: от 0,20 до 0,60%,

Si используется для раскисления в ходе способа получения стали. Кроме того, это один из ключевых элементов, который определяет характеристики окисления в сталях. Для достижения эффекта улучшения полного окисления добавок Si необходимо количество по меньшей мере 0,20%. Верхний уровень Si следует предпочтительно ограничить до 0,60%, поскольку чрезмерное добавление Si ускоряет укрупнение осадков и снижает ударную вязкость. Предпочтительно нижний предел составляет 0,25%.

(3) Mn: от 0,30 до 0,80%,

Mn является эффективным элементом для раскисления. Он связывает серу и снижает образование δ -феррита. Можно добавить по меньшей мере 0,30% Mn. Верхний предел должен составлять 0,8%, поскольку чрезмерные добавки снижают длительную прочность сталей при повышенных температурах.

(4) P $\leq$ 0,020%,

P является активным элементом границы зерна, который снижает свойства ударной вязкости сталей. Содержание следует ограничить до 0,020% для избежания негативного влияния P на свойства ударной вязкости. P может присутствовать в количестве, равном или превышающем 0,00%, поскольку он может быть неизбежной примесью.

(5) S $\leq$ 0,010%,

S образует сульфиды и снижает свойства ударной вязкости и обрабатываемости в горячем состоянии сталей. Ограничение верхнего предела содержания S до 0,010 предотвращает образование дефектов в ходе горячей обработки и негативное влияние на ударную вязкость. S может присутствовать в количестве, равном или превышающем 0,00%, поскольку она может быть неизбежной примесью.

(6) Al $\leq$ 0,020%,

Al является эффективным элементом для раскисления, используемым в ходе способа получения стали. Чрезмерное добавление Al выше 0,02% может вызвать образование AlN, тем самым снижая количество упрочняющих нитридных осадков MX (M представляет собой Nb, V, а X представляет собой C, N) в стали и в результате свойства длительной прочности. Al может присутствовать в количестве, равном или превышающем 0,00%, поскольку он может быть неизбежной примесью.

(7) Cr: от 10,5 до 12,00%,

Cr образует карбиды, которые образуются на границах мартенситной микроструктуры. Карбиды хрома являются важными для стабилизации мартенситной микроструктуры во время воздействия повышенных температур. Cr улучшает характеристики высокотемпературного окисления сталей. Необходимо содержание по меньшей мере 10,5% для раскрытия улучшающего эффекта полного окисления добавок Cr. Содержание Cr выше 12% приводит к увеличенному образованию δ -феррита.

(8) Mo: от 0,10 до 0,60%,

Mo является важным элементом для улучшения длительной прочности, который также отвечает за упрочнение твердого раствора. Этот элемент также содержится в карбидах и интерметаллических фазах. Содержание Mo может составлять 0,10%. Добавки Mo выше 0,60% будут ухудшать ударную вязкость и вызывать увеличение содержания δ -феррита. Следует отметить, что содержание M и W должно удовлетворять отношению (вес.%) $1 \leq Mo + 0,5 \times W \leq 1,5$, чтобы гарантировать достаточное выделение карбидов и интерметаллических фаз.

(9) V: от 0,15 до 0,30%,

V в сочетании с N образует когерентные нитриды MX (M представляет собой: Nb, V, а X представляет собой C, N), что способствует улучшению свойств долговременной длительной прочности. Содер-

жания ниже 0,15% не достаточно для достижения данного эффекта улучшения свойства долговременной длительной прочности, тогда как содержание 0,30% снижает ударную вязкость и увеличивает риск содержания δ -феррита выше 5% в среднем объеме.

(10) Ni: от 0,10 до 0,40%,

Ni является важным элементом, улучшающим ударную вязкость. Таким образом, необходимо минимальное содержание 0,10%. Тем не менее, он снижает температуру A_{c1} и имеет тенденцию к снижению длительной прочности при добавлении в содержание более 0,40%.

(11) V: от 0,008 до 0,015%,

V является решающим элементом, отвечающим за стабилизацию карбидов $M_{23}C_6$ и отсрочку восстановления мартенситной микроструктуры. Он упрочняет границы зерен и улучшает долговременную стабильность длительной прочности. Кроме того, V отвечает за существенное улучшение деформируемости при длительной прочности. Для достижения максимального эффекта упрочнения необходимы добавки в количестве по меньшей мере 0,008%. Содержание выше 0,015%, однако, существенно снижает максимальную температуру обработки сталей и рассматривается как убыточное. Добавки V и N удовлетворяют соотношению $V/N < 1,5$ для обеспечения преобразования посредством известных способов горячей обработки. Более того, это соотношение V/N позволяет изготавливать бесшовные и сварные трубы, патрубки и плиты малого или большого диаметра с помощью способа получения согласно настоящему изобретению. Предпочтительно содержание V должно быть в диапазоне от 0,0095 до 0,0130 (вес.%).

(12) N: от 0,002 до 0,020%.

Азот необходим для образования нитридов и карбонитридов MX (M представляет собой: Nb, V, а X представляет собой C, N), отвечающих за достижение длительной прочности. По меньшей мере 0,002% может быть добавлено. Однако чрезмерные добавки N, т.е. выше 0,020%, приводят к повышенному образованию BN, тем самым уменьшая эффект упрочнения добавок V.

Предпочтительно содержание V и N (вес.%) удовлетворяет следующему соотношению:

$$B - \left(\frac{11}{14} \right) \left(N - 10^{-(1/2,45) \cdot (\log B + 6,81)} - \left(\frac{14}{48} \right) \cdot Ti \right) \geq 0,007.$$

(13) Co: от 1,50 до 3,00%,

Co является очень эффективным аустенитообразующим элементом и используется для ограничения образования δ -феррита. Более того, он лишь слабо влияет на температуру A_{c1} . Кроме того, именно этот элемент улучшает свойства длительной прочности путем уменьшения размера начальных осадков после термообработки. Следовательно, следует добавить минимальное количество 1,50%. Предпочтительно минимальное содержание составляет 1,75%. Тем не менее, чрезмерные добавки Co могут вызвать охрупчивание в результате повышенного выделения интерметаллических фаз во время работы при высоких температурах. В это же время Co очень дорогой. Следовательно, ограничение добавок до 3,00%, предпочтительно до 2,50% является необходимым.

Предпочтительно, чтобы содержание Ni, Co, Mn, C и N (вес.%) соответствовало следующему уравнению: $2,6 \leq 4 \times (Ni + Co + 0,5 \times Mn) - 20 \times (C + N) \leq 11,2$.

(14) W: от 1,50 до 2,50%,

W известен как эффективное средство для повышения концентрации раствора. В это же время он содержится в карбидах и образует фазу Лавеса C_{14} , который также может способствовать повышению длительной прочности. Таким образом, необходимо минимальное содержание 1,50%. Тем не менее, этот элемент дорогостоящий, сильно расслаивается во время процесса получения и литья стали и образует интерметаллические фазы, которые приводят к значительному охрупчиванию. Следовательно, верхний предел для добавок W может быть установлен до 2,50%. Следует отметить, что содержание Mo и W (вес.%) должно удовлетворять соотношению $1,00 \leq Mo + 0,5W \leq 1,50$, чтобы гарантировать достаточное выделение карбидов и интерметаллических фаз.

(15) Nb: от 0,02 до 0,07%.

Nb образует стабильные карбонитриды MX, важные не только для свойств длительной прочности, а также для контроля размера аустенитного зерна. Может быть добавлено минимальное количество 0,02%. Содержание Nb выше 0,07% приводит к образованию укрупненных карбидов Nb, которые могут снизить свойства длительной прочности. Следовательно, верхний предел установлен до 0,07%.

(16) Ti: 0,001-0,020%

Ti является сильным нитридообразующим элементом. Он способствует защите V в свободной форме посредством образования нитридов. Для этой цели необходимо минимальное содержание 0,001%. Однако чрезмерное содержание Ti выше 0,020% может снизить свойства ударной вязкости в результате образования крупных блокирующих осадков TiN.

Остальная часть стали содержит железо и обычные остаточные элементы, полученные из процесса получения и литья стали. Только используемые технологии литья известны специалисту в данной области техники. Под примесями имеются ввиду элементы, такие как тантал, цирконий и любые другие элементы, которых невозможно избежать. Следует отметить, что тантал и цирконий ненамеренно добавля-

ют в сталь, однако могут присутствовать в количестве менее 50 ppm в целом в качестве неизбежных примесей.

В одном варианте осуществления стали неизбежные примеси могут включать в себя одно или более из меди (Cu), мышьяка (As), олова (Sn), сурьмы (Sb) и свинца (Pb).

Cu может присутствовать в количестве, равном или меньше 0,20%.

Элемент As может присутствовать в количестве, равном или меньше 150 ppm; Sn может присутствовать в количестве, равном или меньше 150 ppm; Sb может присутствовать в количестве, равном или меньше 50 ppm; Pb может присутствовать в количестве, равном или меньше 50 ppm, и общее содержание As+Sn+Sb+Pb равно или меньше 0,04 мас. %.

Сталь нормализуют в течение периода от приблизительно 10 до приблизительно 120 мин в температурном диапазоне от 1050 до 1170°C и охлаждают на воздухе или в воде до комнатной температуры, и затем отпускают в течение по меньшей мере одного часа в температурном диапазоне от 750 до 820°C.

Было обнаружено, что полученная в результате сталь характеризуется значимой и абсолютно превосходной прочностью при повышенной температуре и превосходным сопротивлением окислению в парах воды. Более того, было обнаружено, что при соотношении $Cr_{экр.}/Ni_{экр.}$ менее 2,3 среднее содержание δ -феррита может быть ограничено до менее 5% по объему для избежания проблем с ударной вязкостью, при этом $Cr_{экр.}$ и $Ni_{экр.}$ определены как $Cr+6Si+4Mo+1,5W+11V+5Nb+8Ti$ и $40C+30N+2Mn+4Ni+2Co+Cu$ соответственно. Неожиданно было обнаружено, что соотношение B/N, равное или меньше 1,5, необходимо поддерживать для обеспечения горячей обработки посредством известных способов преобразования.

Содержание дельта-феррита не должно превышать 5% по объему, поскольку содержание выше 5% по объему ухудшит свойства ударной вязкости.

Под способами горячего формования подразумевают горячую прокатку, пилигримовую прокатку, горячее волочение, штамповку, прокатку труб на оправке, способ проталкивания на речных станах, где прошивной шток толкает удлиненное углубление через несколько расположенных в линию рабочих клеток для получения полой непрерывной прокатки, также известны другие способы прокатки. Из стали согласно настоящему изобретению могут быть сформованы трубы и патрубки. Многочисленные попытки предпринимались для получения марок стали, демонстрирующих удовлетворительные свойства, такие как характеристики окисления, длительная прочность, но на основе этих марок стали не удалось создать удовлетворительное изделие посредством этих способов горячего формования. В частности, иногда даже было невозможно получить бесшовные трубы или патрубки. Сталь согласно настоящему изобретению обеспечивает получение бесшовных трубчатых изделий с удовлетворительными свойствами и возможность получения бесшовных трубчатых изделий или плит посредством способов горячего формования, причем эти изделия соответствуют требованиям соблюдения размеров.

Примеры

Преимущества стали по настоящему изобретению будут объяснены более детально на основе следующих примеров. Стали в соответствии с настоящим изобретением (сталь 1, сталь 2, сталь 3) и также сравнительные иллюстративные стали (сталь 4, сталь 5), имеющие химический состав, указанный в табл. 1, отливали в 100-кг литейных формах посредством вакуумной индукционной плавильной печи, затем подвергали горячей прокатке с получением плит (толщиной 13-25 мм) и затем нормализовали и отпускали. Нормализующую термообработку осуществляли в температурном диапазоне от 1060 до 1100°C в течение 30 мин с последующим охлаждением воздухом до комнатной температуры. Отпуск осуществляли при 780°C в течение 120 мин снова с последующим охлаждением воздухом.

Сравнительные иллюстративные стали 4 и 5 имеют содержание B ниже 0,008 и тем самым не соответствуют настоящему изобретению.

В случае стали 4 добавки Ni, Co, Mn, C и N не удовлетворяют уравнению (вес. %).

$$2,6 \leq 4 \cdot (Ni + Co + 0,5 \cdot Mn) - 20 \cdot (C + N) \leq 11,2$$

Сталь 5 не удовлетворяет следующей формуле:

$$B - (11/14)(N - 10^{-(1/2,45) \cdot (\log B + 6,81)}) - (14/48) \cdot Ti \geq 0,007 \text{ (в \% по весу) также.}$$

Таблица 1

Элемент	Сталь 1 (% по весу)	Сталь 2 (% по весу)	Сталь 3 (% по весу)	Сталь 4* (% по весу)	Сталь 5* (% по весу)
C	0,15	0,148	0,148	0,158	0,152
Si	0,39	0,52	0,29	0,49	0,39
Mn	0,3	0,67	0,65	0,42	0,35
P	0,001	0,015	0,015	0,005	0,001

S	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002
Al	0,007	<0,002	0,007	0,007	0,006
Cr	11,19	11,4	11,3	11,36	10,85
Mo	0,49	0,46	0,25	0,31	0,49
V	0,27	0,21	0,2	0,25	0,25
Ni	0,3	0,25	0,3	0,23	0,31
B	0,0145	0,011	0,0100	0,0040	0,0052
N	0,011	0,0088	0,0103	0,042	0,015
Co	1,77	1,9	1,9	0,88	1,72
W	1,91	1,6	1,8	1,46	1,95
Nb	0,048	0,038	0,033	0,038	0,043
Ti	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001

*)Сравнительные марки стали

Для двух иллюстративных сталей (сталь 1, сталь 2, сталь 3) результаты, представленные в табл. 2, были получены при комнатной температуре для прочности на разрыв, напряжения при текучести, растяжения, относительного уменьшения поверхности и энергии разрушения образца Шарпи с V-образным надрезом.

Таблица 2

	Сталь 1	Сталь 2	Сталь 3	P92
R_{p0.2} (МПа)	653	683	682	540
R_m (МПа)	840	855,5	859,5	710
A₅ (%)	20,5	22	21	23
Z (%)	64	64	60	65
A_{viso} (J)-RT	72	52	56	140

Испытания на длительную прочность, проведенные в соответствии с ISO DIN EN 204, на образцах двух иллюстративных сталей дополнительно демонстрировали значительное улучшение длительной прочности. Это отображено во времени разрушения, которое по меньшей мере почти в два раза больше, чем время для сталей из уровня техники, таких как P91, P91, VM12-SHC, P122 и X20CrMoV11-1, в ходе длительного испытания на длительную прочность при 130 МПа и 100 МПа. Результаты показаны в табл. 3. Также сравнительные иллюстративные стали не достигли длительной прочности сталей в соответствии с настоящим изобретением.

Таблица 3

Марка стали	Время разрушения в ч. при 650°C под напряжением	
	130 МПа	100 МПа
Сталь 1	6470	23844
Сталь 2	1824	13867
Сталь 3	2194	7552
Сталь 4	не испытывали	5900
Сталь 5	526	3354
VM12-SHC	517	2828
P91*	44	498
P92*	686	4682
P122 (одна фаза)**	533	4572
X20CrMoV11-1*	55	210

*) Средние значения, рассчитанные на основе значений прочности, указаны в листе технических данных ECCC

**) К. Kimura et al. Процедура конференции по PVP ASME (PVP2012), 2012, Торонто, Канада

На чертеже показана схема прироста массы вследствие окисления в атмосфере водяного пара при повышенных температурах, нанесенного на график в зависимости от содержания хрома. Основой для построения схемы являются испытания на окисление в атмосфере водяного пара, осуществленные согласно ISO 21608:2012.

На чертеже три области, отображающие разные характеристики окисления в парах воды, определены следующим образом:

- (I) Характеристика при отсутствии защиты для прироста массы более 10 мг/см² при более 5000 ч.
- (II) Промежуточная характеристика для прироста массы в диапазоне 5-10 мг/см²
- (III) Характеристики при наличии защиты для значений прироста массы менее 5 мг/см².

Соответственно классификация различных высокохромистых мартенситных жаропрочных сталей относительно характеристик окисления выполнена в табл. 4 ниже. Области I, II и III соответствуют значениям прироста массы, как показано на фиг. 1. Две иллюстративные стали явно превосходят P91, P92, P122 и X20CrMoV11-1 относительно сопротивления окислению в парах воды. Сталь согласно настоящему изобретению демонстрирует характеристики, сравнимые с характеристиками VM12-SHC.

Таблица 4

Температура при испытании (°C)	Прирост массы (мг/см ²)	
	600°C	650°C
VM12-SHC	III	III
P92	I	I
X20CrMoV11-1	III	I
P122 (одна фаза)	III	II
Сталь согласно настоящему изобретению	III	III

Согласно настоящему изобретению возможно обеспечить высокохромистую мартенситную жаропрочную сталь с улучшенными свойствами длительной прочности и сопротивлением окислению в парах воды, которая может использоваться для изготовления труб, штампованных изделий, патрубков и плит, эксплуатируемых при высокой температуре в отрасли производства энергии, химической и нефтегазохимической отрасли.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Бесшовное трубчатое изделие для использования в условиях высокой температуры, выполненное из стали со следующим химическим составом, вес. %: C от 0,10 до 0,16%, Si от 0,20 до 0,60%, Mn от 0,30 до 0,80%, P ≤ 0,020%, S ≤ 0,010%, Al ≤ 0,020%, Cr от 10,50 до 12,00%, Mo от 0,10 до 0,60%, V от 0,15 до 0,30%, Ni от 0,10 до 0,40%, B от 0,008 до 0,015%, N от 0,002 до 0,020%, Co от 1,50 до 3,00%, W от 1,50 до 2,50%, Nb от 0,02 до 0,07%, Ti от 0,001 до 0,020%,

причем остальную часть указанной стали составляют железо и неизбежные примеси.

2. Бесшовное трубчатое изделие по п.1, где

$$B/N \leq 1,5$$

3. Бесшовное трубчатое изделие по п.1 или 2, где вес. %:

$$1,00\% \leq Mo + 0,5W \leq 1,50\%$$

4. Бесшовное трубчатое изделие по любому из пп.1-3, где вес. %:

$$B - (11/14)(N - 10^{-(1/2,45) \cdot (\log B + 6,81)} - (14/48) \cdot Ti) \geq 0,007.$$

5. Бесшовное трубчатое изделие по любому из пп.1-4, где вес. %:

$$2,6 \leq 4 \cdot (Ni + Co + 0,5 \cdot Mn) - 20 \cdot (C + N) \leq 11,2.$$

6. Бесшовное трубчатое изделие по любому из пп.1-5, где содержание углерода составляет от 0,13 до 0,16%.

7. Бесшовное трубчатое изделие по любому из пп.1-6, где содержание Mo составляет от 0,30 до 0,60%.

8. Бесшовное трубчатое изделие по любому из пп.1-7, где содержание B составляет от 0,0095 до 0,013%.

9. Бесшовное трубчатое изделие по любому из пп.1-8, где содержание Ti составляет от 0,001 до 0,005%.

10. Бесшовное трубчатое изделие по любому из пп.1-9, где микроструктура содержит по меньшей мере 95% отпущенного мартенсита, причем остальную часть составляет дельта-феррит.

11. Бесшовное трубчатое изделие по любому из пп.1-10, где микроструктура содержит по меньшей мере 98% отпущенного мартенсита, причем остальную часть составляет дельта-феррит.

12. Бесшовное трубчатое изделие по любому из пп.1-11, где микроструктура является мартенситной и не содержит дельта-феррита.

13. Бесшовное трубчатое изделие по любому из пп.1-12, причем указанное изделие представляет собой бесшовную трубу.

14. Способ получения бесшовного трубчатого изделия по любому из пп.1-12, включающий следующие этапы:

литье стали с химическим составом, указанным в любом из пп.1-12,

горячее формование указанной стали,

нагревание указанной стали и выдерживание указанной стали в течение периода времени, составляющего от 10 до 120 мин, в температурном диапазоне от 1050 до 1170°C,

охлаждение указанной стали до комнатной температуры,

повторное нагревание указанной стали до температуры отпуска ТТ и выдерживание указанной стали при данной температуре, которая составляет от 750 до 820°C, в течение по меньшей мере одного часа, охлаждение указанной стали до комнатной температуры.

15. Способ получения бесшовного трубчатого изделия из стали по п.14, где этапы охлаждения осуществляют посредством охлаждения воздухом или охлаждения водой.

