

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **040457**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента	(51) Int. Cl.	<i>C21D 6/00</i> (2006.01)
<b>2022.06.06</b>		<i>C22C 30/00</i> (2006.01)
(21) Номер заявки		<i>C22C 38/00</i> (2006.01)
<b>202190631</b>		<i>C22C 38/02</i> (2006.01)
(22) Дата подачи заявки		<i>C22C 38/58</i> (2006.01)
<b>2019.08.23</b>		<i>C22F 1/16</i> (2006.01)
		<i>C21D 8/00</i> (2006.01)
		<i>C22C 27/06</i> (2006.01)
		<i>C22F 1/11</i> (2006.01)

---

(54) **АУСТЕНИТНЫЙ НЕРЖАВЕЮЩИЙ СПЛАВ С ПРЕВОСХОДНОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ**

---

(31) <b>62/724,572</b>	(56) US-A-5695716
(32) <b>2018.08.29</b>	US-A-5151248
(33) <b>US</b>	US-A1-2002141897
(43) <b>2021.06.30</b>	US-A-3947266
(86) <b>PCT/US2019/047849</b>	US-A-4278465
(87) <b>WO 2020/046735 2020.03.05</b>	DE-A1-3508532
(71)(73) Заявитель и патентовладелец: <b>КЕМЕТИКС ИНК. (СА)</b>	
(72) Изобретатель: <b>Хардинг Грант (СА)</b>	
(74) Представитель: <b>Медведев В.Н. (RU)</b>	

---

(57) В изобретении были раскрыты аустенитные нержавеющие сплавы, которые проявляют неожиданно превосходную коррозионную стойкость, особенно к воздействию растворов серной кислоты, по сравнению с таковой, которую проявляют традиционные сплавы с родственными составами. Эти сплавы предпочтительно являются коррозионностойкими в относительно широком диапазоне концентраций и температур серной кислоты и, таким образом, являются особенно подходящими для использования в промышленном производстве серной кислоты.

**040457**

**B1**

**040457**  
**B1**

### Область техники

Настоящее изобретение относится к аустенитным нержавеющей сплавам и способам их получения для использования в вариантах применения, требующих высокой коррозионной стойкости. Нержавеющие сплавы являются особенно подходящими для вариантов применения, включающих воздействие концентрированной серной кислоты с высокой температурой, таких как промышленное производство серной кислоты.

### Предпосылки создания изобретения

Виды нержавеющей стали представляют собой сплавы стали и значительного количества хрома (например, более 10% по весу Cr). Как правило, они обеспечивают значительно лучшую стойкость к коррозии, чем другие типы стали в обычно встречающихся коррозионных средах. Сплавы нержавеющей стали, таким образом, часто используются в вариантах применения, где важна коррозионная стойкость. В данной области техники было разработано большое количество различных сплавов, при этом все они имеют определенные преимущества и недостатки в конкретных предполагаемых вариантах применения. Эти сплавы могут содержать ряд легирующих элементов, отличных от хрома и предусмотренных во множестве комбинаций. Сплавы нержавеющей стали, как правило, относятся к одной из нескольких групп в зависимости от их кристаллической структуры. Эти группы включают аустенитные, ферритные, мартенситные и дуплексные типы нержавеющей сталей. Структура аустенитной нержавеющей стали является гранцентрированной кубической.

Серная кислота является одним из наиболее производимых товарных химических веществ в мире и широко используется в химической промышленности и коммерческих продуктах. Как правило, способы получения включают прежде всего превращение диоксида серы в триоксид серы, который затем превращают в серную кислоту. В 1831 г. Р. Phillips разработал контактный способ, который используется для получения большей части запасов серной кислоты в настоящее время. Хотя он является эффективным и рентабельным, существуют проблемы при конструировании подходящих установок для промышленного производства из-за присутствующих высококоррозионных условий.

Основные положения контактного способа включают получение запаса диоксида серы (например, обычно получаемого путем сжигания серы или серосодержащих соединений или путем сбора отходящих газов в металлургии), а затем окисления диоксида серы кислородом в присутствии катализатора (обычно оксида ванадия) для ускорения реакции с получением триоксида серы. Реакция является обратимой и экзотермической, и важно надлежащим образом контролировать температуру газов, проходящих через катализатор, чтобы достигать желаемой степени превращения без повреждения контактного устройства, которое содержит катализатор.

Затем полученный триоксид серы абсорбируется в концентрированном растворе серной кислоты с получением более крепкой серной кислоты или олеума, который затем разбавляют с получением другого концентрированного раствора серной кислоты. Это предотвращает последствия непосредственного растворения триоксида серы в воде, что является сильно экзотермической реакцией.

Хотя принципы контактного способа относительно просты, желательно максимизировать степень превращения диоксида серы в серную кислоту. Таким образом, современные установки для получения серной кислоты зачастую предусматривают более одной стадии абсорбции для улучшения степени превращения и абсорбции. Обычно используется способ с двойной абсорбцией, в котором технологические газы подвергают двум последовательным стадиям контакта и абсорбции (т.е. первому каталитическому превращению и затем стадии абсорбции, за которыми следуют второе каталитическое превращение и стадия абсорбции). Подробная информация касательно традиционных доступных вариантов и предпочтений для получения серной кислоты и контактного способа хорошо известна и ее можно найти, например, в "Handbook of Sulfuric Acid Manufacturing", Douglas Louie, ISBN 0-9738992-0-4, 2005, опубликованной DKL Engineering, Inc., Онтарио, Канада.

Для работы при высоких концентрациях и температурах, характерных для обычного процесса получения серной кислоты, в технологическом оборудовании необходимо использовать специальные коррозионностойкие сплавы. Несмотря на свою превосходную коррозионную стойкость, даже эти специальные сплавы в некоторых ситуациях могут быть непригодными. Причина заключается в том, что даже относительно небольшие видимые изменения концентрации и температуры при этих тяжелых условиях могут заметно повышать скорость коррозии. В частности, небольшие снижения концентрации серной кислоты и/или небольшие увеличения температуры серной кислоты за пределами нормальных требуемых рабочих условий могут приводить к значительно большей скорости коррозии. Это очень узкие рабочие диапазоны (например, концентрация и температура находятся в диапазоне 99,2-99,6% и 210-225°C соответственно), и может быть сложно постоянно их регулировать. В прошлом многие установки разрушались, когда происходила потеря управления (известная как "нарушения в работе установок"). Кроме того, установки также сильно повреждались и/или подвергались коррозии либо из-за сбоев, неисправности, либо просто работы установок при небезопасных рабочих условиях. Таким образом, стойкость к таким перепадам концентрации и температуры была бы очень полезной.

Также желательно минимизировать потребность в энергии при промышленном получении серной кислоты. В многочисленных задействованных процессах имеются значительные источники тепла и тре-

бования в отношении его обеспечения. Энергоэффективность может быть желательна повышена за счет использования сложных конфигураций теплообменников для максимального повышения рекуперации энергии. Желание обеспечить это, однако, приводит к потребности в более высоких рабочих температурах и соответствующей большей потребности в коррозионностойких материалах.

Например, в документе US 4576813 были раскрыты способ и устройство для значительного повышения эффективности установок, в которых используется способ с двойной абсорбцией. Была раскрыта система рекуперации тепла, которая обеспечивает повышение температуры, при которой на промежуточной стадии абсорбции происходит абсорбция триоксида серы. С обеспечением работы при этих более высоких температурах тепло абсорбции и разбавления можно использовать для генерирования полезного пара вместо отвода тепла в охлаждающую башню. Таким образом, можно значительно повысить общую эффективность. Однако при этих более высоких температурах материалы конструкции из уровня техники подвергались коррозии со значительно большей скоростью. Для обеспечения коммерческого способа необходимо было использовать как более высокие концентрации серной кислоты, так и другие специально выбранные сплавы, чтобы устройство обладало надлежащей стойкостью к коррозии при этих больших температурах.

Сплав нержавеющей стали 310S представляет собой аустенитную нержавеющую сталь с высоким содержанием хрома и никеля, которая имеет превосходную коррозионную стойкость к воздействию серной кислоты при таких условиях по сравнению с нержавеющей сталью марок 304 или 316. Он нашел широкое коммерческое применение в промышленном производстве кислоты. Однако он не так устойчив к коррозии, если концентрация серной кислоты падает ниже 99%. Многие установки из сплава 310S разрушались из-за нарушений в работе установок и потери управления.

Некоторые виды нержавеющей стали с высоким содержанием кремния считаются желательными для использования в промышленном производстве серной кислоты. Ряд таких сплавов нержавеющей стали был раскрыт, например, в документах US 4543244 и US 5028396. Сплав SARAMET® представляет собой аустенитную нержавеющую сталь с высоким содержанием кремния, которая поступила в продажу в 1982 г. для использования с горячей серной кислотой. Высокое содержание кремния обеспечивает сплавам хорошую стойкость к воздействию концентрированной серной кислоты при высоких скоростях потока. Однако такие сплавы, как правило, менее стойкие к коррозии в олеуме по сравнению с нержавеющей сталью 310S.

Другие коррозионностойкие сплавы аустенитной нержавеющей стали с высоким содержанием кремния, которые особенно хорошо подходят для использования в кислой среде, например, концентрированной серной кислоте, были раскрыты в документе US 6036917. Сплавы из этого документа имели состав, содержащий по весу приблизительно 0,025% или меньше углерода, от приблизительно 0,5 до приблизительно 4,1% марганца, от приблизительно 5,5 до приблизительно 6,2% кремния, от приблизительно 11 до приблизительно 15% хрома, от приблизительно 9,0 до приблизительно 15,5% никеля, от приблизительно 0,8 до приблизительно 1,2% молибдена и от приблизительно 0,8 до приблизительно 2% меди, и остальная часть по сути представляла собой железо с незначительными примесями. Данный состав в результате обеспечивает низкое содержание легирующих элементов в аустенитной нержавеющей стали с высоким содержанием кремния для работы с концентрированной серной кислотой при сохранении скорости коррозии, подобной и конкурентной таковой в существующих сплавах для такой работы. Приемлемые характеристики были обнаружены, когда проводилась горячая обработка в диапазоне от приблизительно 2100°F до приблизительно 2200°F. Отжиг в диапазоне от приблизительно 1925°F до приблизительно 2025°F является предпочтительным, как и быстрая закалка в воде после отжига.

В документе US 5695716 раскрыт широкий диапазон различных аустенитных нержавеющих сплавов с высоким содержанием хрома для обеспечения улучшенной стойкости к коррозии. Хотя эти сплавы имеют высокое содержание хрома, тем не менее, было обнаружено, что они легко поддаются обработке. Они характеризуются исключительно низким содержанием молибдена или не содержат его, а также неожиданно характеризуются высокой коррозионной стойкостью в горячих кислотах-окислителях. Кроме того, сплавы с 0,5-2 мас.% Mo и 0,3-1 мас.% Cu были раскрыты как предпочтительные. Также предпочтительными являлись различные аустенитные сплавы, содержание Ni в которых составляло 32,0 мас.% или ниже и содержание Mn в которых составляло 1,0 мас.% или ниже.

Коммерчески доступный специальный сплав, который можно рассматривать для использования в промышленном производстве серной кислоты, представляет собой Nicrofer® 3033, сплав 33. Это содержащий молибден и медь аустенитный сплав с высоким содержанием хрома и никеля, и он обеспечивает высокую стойкость к коррозии в сильно окислительных средах.

Еще одним коммерчески доступным специальным сплавом, который можно рассматривать для использования в промышленном производстве кислоты и, в частности, для подсистем рекуперации тепла с улучшенной эффективностью, является Zeron® 100 (UNS S32760). Это супердуплексный нержавеющий сплав, предназначенный для использования в вариантах применения для получения серной кислоты при повышенных температурах до 200°C.

Список известных сплавов нержавеющей стали и нержавеющих сплавов является довольно разно-

образным и перспективным. При этом требования к коммерческому получению серной кислоты были давно известны. Тем не менее, остается потребность в материалах с еще большей коррозионной стойкостью для обеспечения расширенных рабочих диапазонов и для получения более надежного технологического оборудования.

#### Краткое описание

Настоящее изобретение решает эти потребности путем обеспечения нержавеющей составов и способов их получения, которые неожиданно являются более стойкими к коррозии, чем родственные составы. Аустенитные нержавеющие сплавы в определенном узком диапазоне составов показали неожиданно превосходную коррозионную стойкость, в частности, к горячим концентрированным растворам серной кислоты. Таким образом, такие сплавы являются особенно пригодными для промышленного производства серной кислоты.

В частности, улучшенные аустенитные нержавеющие сплавы характеризуются следующим составом, мас. %:

36-40 хрома,  
32,5-36 никеля,  
1,5-2,0 марганца,  
0,35-0,6 азота,  
<0,3 кремния,  
<0,02 углерода,  
<0,02 фосфора,  
<0,04 молибдена,  
<0,02 меди,  
<0,005 серы,

остальная часть состоит главным образом из железа.

В частности, нержавеющие сплавы, характеризующиеся составами в диапазонах 36-37% хрома, 32,5-34% никеля, 1,65-1,75% марганца и 0,37-0,47% азота, являются примерно такими же, как в варианте осуществления в примерах ниже, что показывает неожиданно превосходную коррозионную стойкость в очень жестких условиях воздействия серной кислоты. Кроме того, нержавеющие сплавы, характеризующиеся составами в диапазонах 38-40% хрома, 34,5-36% никеля, 1,55-1,65% марганца и 0,38-0,48% азота, являются приблизительно такими же, как в другом варианте осуществления в примерах ниже, что показывает аналогичную превосходную коррозионную стойкость в очень жестких условиях воздействия серной кислоты. А именно, нержавеющие сплавы, составы которых характеризуются содержанием Cr и Ni в диапазоне плюс или минус 1% и содержанием Mn и N в диапазоне плюс или минус 0,05% согласно этим вариантам осуществления, рассматриваются как приблизительно одинаковые по своему составу. Кроме того, ожидается, что нержавеющие сплавы, характеризующиеся составами в пределах этих вариантов осуществления (т.е. 36-40% хрома, 32,5-36% никеля, 1,55-1,75% марганца и 0,37-0,48% азота), также характеризуются подобной превосходной коррозионной стойкостью в очень жестких условиях воздействия серной кислоты. Сплавы по настоящему изобретению дополнительно характеризуются признаками, по существу, возникающими как результат обработки в горячем состоянии, аустенизирующего отжига и закалки.

Способ получения вышеуказанных аустенитных нержавеющих сплавов включает следующие общие стадии: получение источников хрома, никеля, марганца, азота и железа в выбранном соотношении; вакуумная индукционная плавка источников металлов с образованием тем самым расплавленной смеси; литье расплавленной смеси с получением тем самым твердого сплава-предшественника; горячая обработка твердого сплава-предшественника; аустенизирующий отжиг и закалка твердого сплава-предшественника с получением тем самым закаленного сплава и удаление тяжелой окалины из закаленного сплава с получением тем самым аустенитного нержавеющего сплава.

В иллюстративных вариантах осуществления способа стадию литья можно проводить на воздухе. Кроме того, стадию аустенизирующего отжига можно проводить при 1150°C или больше. Кроме того, способ может необязательно включать холодную обработку твердого сплава-предшественника (например, после горячей обработки, отжига и закалки). А также стадия удаления тяжелой окалины может предпочтительно включать травление закаленного сплава.

Аустенитные нержавеющие сплавы по настоящему изобретению можно использовать для получения преимуществ в ряде вариантов применения. Однако сплавы являются особенно подходящими для использования в компонентах, подверженных воздействию концентрированного раствора серной кислоты с высокой температурой, в частности температура которого составляет 175°C или больше и средняя концентрация серной кислоты в растворе составляет 98% или больше (включая олеум или дымящую серную кислоту, в которых концентрация составляет >100%). Иллюстративные сплавы по настоящему изобретению показали превосходную стойкость к коррозии в растворе серной кислоты, температура которого находится в диапазоне от 175 до 265°C и/или концентрация которого находится в диапазоне от 98 до 99,5%. Следовательно, такие сплавы предпочтительно можно использовать в качестве компонентов в частях установки для промышленного производства серной кислоты и, в частности, в частях парогенера-

торной системы в такой производственной установке. Компоненты могут, например, быть коваными или литыми продуктами из аустенитных нержавеющей сплавов.

#### **Краткое описание графических материалов**

На фиг. 1 показано сравнение скорости коррозии образца 1 по настоящему изобретению и коммерческой 310S при воздействии 99,5%  $H_2SO_4$  при температуре в диапазоне от 175 до 265°C.

На фиг. 2 показано сравнение скорости коррозии образца 1 по настоящему изобретению и 310S при воздействии 99%  $H_2SO_4$  при температуре в диапазоне от 175 до 265°C.

На фиг. 3 показано сравнение скорости коррозии образца 1 по настоящему изобретению и 310S при воздействии 98,5%  $H_2SO_4$  при температуре в диапазоне от 175 до 265°C.

На фиг. 4 показано сравнение скорости коррозии образца 1 по настоящему изобретению и 310S при воздействии 98%  $H_2SO_4$  при температуре в диапазоне от 175 до 265°C.

#### **Подробное описание изобретения**

Если контекст не предусматривает иного, по всему данному описанию и формуле изобретения слова "содержать", "содержащий" и т.п. следует толковать в открытом, включающем смысле. Формы слов в единственном числе следует рассматривать как означающие по меньшей мере один и не ограничивающиеся только одним.

"Нержавеющий сплав" относится к сплаву, содержащему по меньшей мере хром, никель и железо, с содержанием хрома минимум 10,5% по весу.

В настоящем документе "аустенитный нержавеющей сплав" представляет собой нержавеющей сплав, главным образом характеризующийся как имеющий кристаллическую структуру аустенита (т.е. гранецентрированную кубическую). Хотя общеизвестные аустенитные виды нержавеющей стали содержат от приблизительно 16 до 25% хрома, аустенитные нержавеющей сплавы согласно настоящему документу могут содержать большие количества хрома (например, до 40%).

Также в настоящем документе термин "раствор серной кислоты" относится к таким растворам или композициям, которые обычно известны в промышленности как растворы серной кислоты. Таким образом, вместе с растворами с концентрацией  $H_2SO_4$  до 100%, подразумевается, что термин также включает олеум и/или дымящую серную кислоту, которые считаются композициями с концентрацией более 100%. В промышленности растворы серной кислоты можно рассматривать как растворы триоксида серы или  $SO_3$  в воде и можно описывать как, например,  $уSO_3 \cdot H_2O$ . Олеум или дымящая серная кислота относится к композициям, в которых у составляет более 1 (например, присутствует избыток триоксида серы). Такие композиции также можно выражать в пересчете на проценты крепости серной кислоты, т.е. в виде раствора серной кислоты, концентрация которой превышает 100%. Такие композиции обычно применяются в промышленном производстве серной кислоты.

Сплавы по настоящему изобретению представляют собой аустенитные нержавеющей сплавы, содержащие хром, никель, марганец, азот и железо в специально выбранных соотношениях, что обеспечивает неожиданно превосходные характеристики в отношении коррозионной стойкости. В частности, состав этих нержавеющей сплавов выбирают для обеспечения превосходной коррозионной стойкости в сильно окислительных кислотных жидких химических средах, таких как высококонцентрированная горячая серная кислота. Однако сплавы также характеризуются потенциальной хорошей работой в окислительном дымовом газе с высокой температурой.

Элементарный состав аустенитных нержавеющей сплавов представляет собой следующее, мас. %:

36-40 хрома,  
32,5-36 никеля,  
1,5-2,0 марганца,  
0,35-0,6 азота,  
<0,3 кремния,  
<0,02 углерода,  
<0,02 фосфора,  
<0,04 молибдена,  
<0,02 меди,  
<0,005 серы,

при этом остальная часть состоит главным образом из железа.

Как показано в примерах ниже, образцы сплавов, содержащие хром, никель, марганец и железо при нижних значениях этих диапазонов, явно демонстрируют заметно улучшенную коррозионную стойкость в жестких условиях воздействия серной кислоты по сравнению с предпочтительными обычными нержавеющей материалами. Кроме того, в целом ожидается, что поддающиеся обработке нержавеющей сплавы можно получать с немного большими количествами этих элементов (например, приблизительно на 10% больше основных элементов Cr и Ni и даже немного больше второстепенных элементов Mn и N) и что, как правило, увеличенное количество этих элементов обеспечит дополнительное улучшение. Об этом свидетельствует образец сплава из примеров, содержащий хром и никель при верхних значениях этих диапазонов и который также, по-видимому, демонстрирует аналогичную улучшенную коррозионную стойкость.

Без ограничения какой-либо теорией предполагается, что присутствие высоких уровней содержания хрома в сплаве при поддержании с другой стороны высокого уровня чистоты сплава, чтобы предотвратить разрушение вследствие влияния хрома, обеспечивает стойкость сплава к воздействию окислительных химических веществ. Считается, что такие уровни хрома в сочетании с определенным содержанием никеля являются одними из самых высоких применимых для получения поддающегося обработке и сварке ковкого нержавеющей сплава. Высокое содержание Cr придает сплавам по настоящему изобретению улучшенную стойкость к коррозии под воздействием горячей кислоты по сравнению с известными и традиционно используемыми материалами, а также придает им рентабельность по сравнению с традиционными сплавами с большим содержанием никеля. Кроме того, чем выше уровень Cr в сплаве по настоящему изобретению, тем выше будет ожидаемая коррозионная стойкость.

Содержание никеля в сплаве увеличивает стабильность аустенитной структуры и вместе с количеством внедренного азота обеспечивает включение требуемого большого количества хрома в сплав без потери других важных характеристик сплава, таких как прочность, свариваемость и обрабатываемость. Увеличение содержания Ni стабилизирует структуру сплава с увеличенным содержанием Cr и способствует предотвращению сегрегаций и внутренних осадений внутри материала и сварных швов материала, тем самым способствуя производству, изготовлению и повышению коррозионной стойкости. (Сегрегация уменьшает крошечные локализованные области ключевых химических активных элементов, например Cr, со снижением тем самым коррозионной стойкости). Ожидается, что разумное увеличение содержания Ni обеспечит более лучшие результаты. Однако слишком большое количество Ni может оказывать негативное воздействие, поскольку Ni имеет высокую аффинность к сере и в средах с горячей агрессивной серной кислотой это может стимулировать нежелательную коррозию. Таким образом, является желательным только количество Ni, достаточное для достижения включения желаемых высоких количеств Cr. Преимуществом сниженного содержания Ni является лучшая рентабельность.

В способе получения сплава требуется марганец, и присутствие Mn способствует снижению требуемого количества Ni, стабилизирует структуру сплава, обеспечивает однородность материала, уменьшает сегрегацию и осаждение и контролирует количество примесей. Mn также способствует термической обработке и удалению примесей. Присутствие азота в сплаве также способствует снижению требуемого количества Ni. Кроме того, азот замедляет прохождение нежелательных химических реакций в материале при получении и изготовлении. Mn и азот действуют независимо и синергично с Ni для поддержания стабильной и однородной структуры сплава и предотвращают сегрегацию и осаждение внутри материала и его сварных швов, способствуя производству, изготовлению и повышению коррозионной стойкости. Mn, Ni и N в достаточных количествах также могут действовать синергично с обеспечением однородности и задержки сегрегации с улучшением тем самым коррозионной стойкости аналогичным образом.

Mo и Cu являются синергическими, важными добавками сплава, которые, как известно, улучшают коррозионную стойкость сплава в восстанавливающих химических веществах/средах. Известно, что даже по отдельности или в комбинации Mo и Cu улучшают коррозионную стойкость сплава к воздействию серной кислоты. Коррозионная стойкость сплавов по настоящему изобретению является неожиданной, поскольку было обнаружено, что включение Mo и Cu оказывает негативное воздействие на коррозионные характеристики. Сплавы по настоящему изобретению содержат очень небольшое количество Mo и Cu или по сути не содержат их, и в то же время они обладают превосходной коррозионной стойкостью в сильно окислительных условиях при воздействии высококонцентрированной серной кислоты с высокой температурой. Неожиданно, что, таким образом, желательно поддерживать очень низкие уровни Mo и Cu.

Что касается других указанных элементов, т.е. Si, C, P и S, они рассматриваются как примеси и присутствуют в очень небольших количествах. Для обеспечения желаемой чистоты сплава они могут содержаться в минимальном практически возможном количестве в диапазоне контролируемых пределов/вариаций, кроме тех случаев, когда это требуется для способа получения сплава.

Общий способ получения аустенитных нержавеющей сплавов по настоящему изобретению изначально включает получение соответствующих источников хрома, никеля, марганца, азота и железа в соотношении, выбранном для соответствия желаемому в конечном составе сплава. Эти источники могут представлять собой чистые металлы, комбинации металлов или оксидов; является предпочтительным более высокое процентное содержание сырьевого материала или чистый металл. Азот может быть включен в виде газа, в виде впрыскиваемого сжиженного газа и/или в виде комплексов с другими добавками легирующих элементов. Источники затем объединяют и плавят путем вакуумной индукционной плавки с получением расплавленной смеси. Расплавленную смесь затем лют с получением тем самым твердого сплава-предшественника. Литье можно проводить либо на воздухе, либо в вакууме и либо в виде разлива в слитки, либо в виде непрерывного литья, хотя предпочтительной является разлива в слитки. Необязательно сплав-предшественник можно очищать переплавкой посредством ESR (электрошлакового переплава) или VAR (вакуумно-дуговой переплава) в качестве дополнительной возможной стадии получения.

После литья сплав-предшественник обрабатывают в горячем состоянии, например, с помощью прокатки,ковки или экструзии. Сплав можно также необязательно подвергать холодной обработке для более

точной подгонки размеров готовых деталей и/или для получения дополнительных форм изделия путем прокатки и вытяжки в сочетании с промежуточным отжигом. После горячей обработки и необязательно холодной обработки сплава-предшественника следуют стадии аустенизирующего отжига и закалки с получением тем самым закаленного сплава. На стадии отжига температура выше обычной температуры отжига (например, 1150°C) способствует гомогенизации материала и помещению всех эффективных легирующих элементов в твердый раствор, где они должны быть для предотвращения коррозии. Для целей закалки предпочтительна стадия закалки в воде. Наконец, тяжелую окалину, полученную на закаленном сплаве, удаляют с получением тем самым аустенитного нержавеющей сплава. Для больших деталей тяжелую окалину предпочтительно удаляют с помощью процедуры травления (процедуры очистки поверхности кислотой, например, с использованием смесей азотной и фтористоводородной кислот при повышенных температурах). Для небольших деталей окалину можно в качестве альтернативы удалять путем пескоструйной обработки или "светлого" отжига/отжига в атмосфере водорода.

Сплавы по настоящему изобретению характеризуются близкой к самой высокой концентрацией хрома и наибольшим уровнем общей чистоты, доступным в формах изделий из ковкого сплава. Они предпочтительны для использования в сосудах высокого давления и оборудовании химических установок. Такие сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью к воздействию концентрированной азотной кислоты, окислительных газов с высокой температурой и, в частности, концентрированной серной кислоты с высокой температурой. Таким образом, они являются особенно подходящими для использования в получении серной кислоты, но могут также находить применение при работе с азотной кислотой и дымовыми газами с высокой температурой.

Сплавы по настоящему изобретению обеспечивают более длительный срок службы, большую надежность, потенциал для улучшенной рекуперации энергии/эффективности и большую универсальность при работе химической установки. Например, как обсуждалось ранее, при температурах и концентрациях, применяемых при получении серной кислоты, даже относительно небольшие изменения концентрации и температуры могут заметно повышать скорость коррозии. В частности, небольшие снижения концентрации и/или небольшие увеличения температуры за пределами нормальных требуемых рабочих условий могут приводить к значительно большим скоростям коррозии. Таким образом, применение сплавов по настоящему изобретению может обеспечивать использование кислоты при температурах 250°C или выше для получения пара более высокого давления/качества (данный предел составляет приблизительно 210-225°C). Также сниженные концентрации кислоты могут рассматриваться для обеспечения более эффективной абсорбции SO<sub>3</sub>, что может приводить к уменьшению размера технологического оборудования. Возможности обеспечения большей технологической гибкости и регулирования рабочего диапазона для заданной конструкции системы создаются путем обеспечения работы в более широких диапазонах температуры и концентрации кислоты. Помимо преимуществ снижения коррозии, также можно ожидать некоторые преимущества для технологического процесса и рентабельности за счет увеличения приемлемого диапазона рабочих режимов для крепости и температуры кислоты выше тех, что традиционно используются.

Особым преимуществом в получении серной кислоты является потенциальное улучшение защиты от перепадов температуры и/или концентрации в установках и потери управления. Как упоминалось ранее, многие установки, использующие 310SS, разрушались из-за нарушения в работе установки и последующей обширной коррозии. Чтобы избежать этого, такие установки должны работать в очень узких диапазонах рабочих условий (например, при значениях концентрации серной кислоты от приблизительно 99,2 до 99,6% и значениях температуры от приблизительно 210 до 225°C). Однако регулирование в этих диапазонах может быть сложно постоянно выполнять с доступными приборами и эксплуатационными погрешностями. Как показано в примерах ниже, коррозионная стойкость нержавеющей сплавов по настоящему изобретению в несколько раз лучше, чем у 310SS, а в некоторых крайних случаях более чем в 30 раз лучше. Сплавы по настоящему изобретению могут, таким образом, быть приемлемыми для использования в условиях, представляющих серьезные нарушения в работе установок, или в условиях, которые до сих пор считались невозможными (например, при значениях концентрации и температуры 98,5% и 250°C соответственно или 98,5-99,5% и до 265°C соответственно).

Следующие примеры включены для иллюстрации определенных аспектов настоящего изобретения, но их не следует рассматривать как ограничивающие каким-либо образом.

#### Примеры

Далее получали аустенитные нержавеющей сплавы по настоящему изобретению и их характеристики коррозионной стойкости сравнивали с характеристиками некоторых коммерческих сплавов и сплавов предшествующего уровня техники, специально предназначенных для использования в вариантах применения, включающих воздействие серной кислоты при высоких концентрациях и температурах (например, в установках для промышленного производства серной кислоты).

Партия образца (обозначенная как образец 1 по настоящему изобретению) аустенитного нержавеющей сплава по настоящему изобретению была получена с помощью получения источников хрома, никеля, марганца, азота и железа в соотношении, выбранном таким образом, чтобы значения мас.% Cr, Ni, Mn и N в готовом изделии находились на нижних границах диапазонов составов по настоящему изобретению.

бретению. Источники затем плавил с помощью методики вакуумного индукционного плавления и полученную расплавленную смесь отливали на воздухе с получением твердого сплава-предшественника. Сплав-предшественник затем обрабатывали в горячем состоянии, обрабатывали в холодном состоянии, проводили аустенизирующий отжиг (при температуре свыше 1150°C), а затем закаливали в воде. Наконец, окалину на закаленном сплаве удаляли травлением.

Элементный состав образца по настоящему изобретению определяли с помощью оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ASTM D1976 и E1086) и/или рентгено-флуоресцентного анализа (JIS G 1256), спектрографического искрового анализа (JIS G 1253) и методик сжигания и плавления в инертном газе (ASTM E1019). Полученные результаты показаны в таблице 1 ниже.

Также получали образцы двух коммерчески доступных нержавеющей сплавов, обычно используемых в современных установках для получения серной кислоты. Эти два сплава представляли собой нержавеющую сталь Premium 310S (UNS S31008) и специальную нержавеющую сталь VDM®, сплав 33 (Nicrofer 3033). Составы этих коммерческих сплавов также показаны в табл. 1.

С целью дополнительного сравнения коррозионная стойкость некоторых нержавеющей сплавов, указанных в документе US 5695716, рассматривается ниже. Эти сплавы близки по составу к сплавам по настоящему изобретению и также специально предназначались для использования в вариантах применения, включающих воздействие серной кислоты при высоких концентрациях и температурах. Составы этих сплавов, как указано в документе US5695716, также показаны в табл. 1.

Таблица 1. Составы различных образцов

Элемент	Образец 1 по настоящему изобретению (%)	Коммерческий Premium 310S* (%)	Коммерческий сплав 33** (%)	Сравнительный образец 4' *** (%)	Сравнительный образец 5' *** (%)
Cr	36,01	25,49	31,0-35,0	35,46	36,4
Ni	32,95	19,32	30,0-33,0	31,65	31,7
Mn	1,70	1,36	≤ 2,0	0,74	0,73
N	0,4210	0,04	0,35-0,5	0,51	0,58
Si	0,20	0,43	≤ 0,5	0,03	0,04
C	0,017	0,04	≤ 0,015	0,012	0,012
P	0,009	0,022	≤ 0,020	0,004	0,002
Mo	< 0,02	0,15	0,5-2,0	0,11	0,1
Cu	< 0,02	0,19	0,3-1,2	0,01	0,01
S	0,0007	0,001	≤ 0,010	0,002	0,002
Al	Не получали	0,019	Не сообщалось	0,099	0,072
Fe	Оставшаяся часть	Оставшаяся часть*	Оставшаяся часть	Оставшаяся часть	Оставшаяся часть

\* источник: сертификат качества материалов; также присутствовали Co 0,38, Сb 0,013, Ti 0,004, Sn 0,008, Ta 0,007, Pb 0,001.

\*\* источник: спецификация VDM Metals GmbH от марта 2000 г.

\*\*\* источник: US5695716.

Затем определяли коррозионные характеристики этих образцов при воздействии горячих концентрированных растворов серной кислоты при различных концентрациях и температурах, типичных для используемых в промышленном производстве серной кислоты. В некоторых следующих случаях данные были получены из литературных источников. В противном случае данные получали путем отбора контрольных образцов площадью приблизительно 8-10 см и толщиной приблизительно 6 мм, а затем воздействия на них указанных растворов в течение 14 дней или в соответствии с иными указаниями. Затем определяли скорости коррозии на основе потери толщины образцом в результате этого воздействия. Скорости коррозии выражали как милы (тысячная часть дюйма) в год или мил/год.

Сравнения с 310S.

На фиг. 1 показано сравнение скорости коррозии образца 1 по настоящему изобретению со скоростью для 310S (текущий промышленный стандарт для такого технологического оборудования) при воздействии 99,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температурах в диапазоне от 175 до 265°C. На фиг. 2 показано сравнение скорости коррозии образца 1 по настоящему изобретению с скоростью для 310S при воздействии 99% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температуре в таком же диапазоне. На фиг. 3 показано сравнение скорости коррозии образца 1 по настоящему изобретению и 310S при воздействии 98,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температурах в таком же диапазоне. На фиг. 4 показано сравнение скорости коррозии образца 1 по настоящему изобретению и 310S при воздействии 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при температурах в таком же диапазоне.



Как видно из приведенных выше фигур, образец 1 по настоящему изобретению демонстрирует улучшенную стойкость к коррозии относительно коммерческого 310S во всем испытанном диапазоне температур. Однако это, в частности, является таковым в случае более слабой крепости кислоты и более высоких температур, которые испытывали, где коррозионные характеристики образца 1 по настоящему изобретению заметно лучше, иногда более чем на порядок лучше. Следует отметить, что это диапазоны, где коррозионные условия являются наиболее агрессивными (т.е. при более слабой крепости кислоты и/или более высоких температурах).

Сравнения со сплавом 33.

В табл. 2 ниже сравниваются скорости коррозии образца 1 по настоящему изобретению и сплава 33 при воздействии 99% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при определенных температурах в диапазоне от 155 до 265°C.

Таблица 2. Скорости коррозии в 99% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в мил/год)

Образец	Температура							
	150°C	175°C	200°C	215°C	225°C	240°C	255°C	265°C
Образец 1 по настоящему изобретению		0,18	0,29	0,35	1,56	2,53	2,73	1,21
Сплав 33*	4,00	4,00	4,00					

\* данные для сплава 33 получали из Corrosion 53, 893-897 (2002).

Были получены некоторые дополнительные сравнительные данные, как показано в табл. 3 ниже. В данном случае скорости коррозии для образца 1 по настоящему изобретению определяли после воздействия горячей концентрированной кислоты в течение 14 дней. В случае сплава 33 скорости определяли из среднего значения двух результатов после воздействия кислоты в течение 30 дней.

Таблица 3. Дополнительные скорости коррозии в горячей концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в мил/год)

Образец	Концентрация и температура		
	98,5% и 200°C	98,5% и 215°C	99% и 200°C
Образец 1 по настоящему изобретению		1,42	0,29
Сплав 33	5,30		

Доступные данные в таблицах выше показали, что образец 1 по настоящему изобретению обладал улучшенной стойкостью к коррозии относительно коммерческого сплава 33, и снова предполагается, что он обладает особенно превосходными характеристиками при более слабой крепости кислоты и более высоких температурах (например, 98,5% и 215°C).

Сравнения со сплавами из документа US 5695716.

В табл. 4 ниже сравниваются скорости коррозии образца 1 по настоящему изобретению со скоростями коррозии, полученными для образцов 4' и 5' в вышеуказанном документе US 5695716 (которые близки по составу со сплавом по настоящему изобретению). Данные в данном случае приведены для близких концентраций и температур, как указано.

Таблица 4. Скорости коррозии в горячей концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в мил/год)

Образец	Концентрация и температура		
	215°C для образца 1 по настоящему изобретению и 200°C для других; все при 98,5%	99% для образца 1 по настоящему изобретению и 99,1% для других; все при 175°C	99% для образца 1 по настоящему изобретению и 99,1% для других; все при 200°C
Образец 1 по настоящему изобретению	1,4	0,18	0,29
Сравнительный образец 4'	4,7	2,4	1,2
Сравнительный образец 5'	2,4	4,3	6,3

Как можно увидеть из данных в табл. 4 выше, образец 1 по настоящему изобретению неожиданно демонстрирует заметную превосходную стойкость к коррозии по сравнению с близкими по составу об-

разцами из документа US 5695716. Опять же, следует отметить, что более слабая крепость кислоты и более высокие температуры являются более агрессивными коррозионными условиями в данном случае. Таким образом, ожидается, что уже наблюдаемые большие различия в скоростях коррозии между образцом по настоящему изобретению 1 и сравнительными образцами, были бы только больше, если бы данные были получены при точно таких же концентрациях кислоты и температурах.

Вторую партию образца (обозначенную как образец 2 по настоящему изобретению) из аустенитного нержавеющей сплава по настоящему изобретению получали таким же образом, что и образец 1 по настоящему изобретению выше, за исключением того, что источники хрома, никеля, марганца, азота и железа получали в немного другом соотношении, и, таким образом, состав второй партии образца также несколько отличался. Элементный состав образца 2 по настоящему изобретению определяли как и ранее, и полученные результаты показаны в табл. 5 ниже.

Таблица 5. Состав образца 2 по настоящему изобретению

Элемент	Образец 2 по настоящему изобретению
	(%)
Cr	38,93
Ni	35,4
Mn	1,62
N	0,4300
Si	0,23
C	0,016
P	0,011
Mo	0,03
Cu	0,01
S	0,0004
Al	Не получали
Fe	Оставшаяся часть

Как и ранее, затем определяли коррозионные характеристики этого образца при воздействии горячих концентрированных растворов серной кислоты при разных концентрациях и температурах, типичных для используемых при промышленном производстве серной кислоты. Данные получали, как описано выше, путем воздействия на контрольные образцы указанных растворов в течение периода 14 дней. Скорости коррозии снова определяли на основе потери толщины образцом в результате этого воздействия (снова в милах в год или мил/год). В табл. 6 сравниваются скорости коррозии образца по настоящему изобретению 2 и 310S при воздействии серной кислоты в двух различных концентрациях (т.е. 98,98 и 97,98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) при температуре в диапазоне от 265 до 270°C (при тестировании возникал период относительно небольшой нестабильности температуры, так что температура тестирования варьировалась в этом диапазоне) и при концентрации серной кислоты 98,50% при 265°C.

Таблица 6. Скорости коррозии в горячей концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в мил/год) при 265-270°C

Образец	Концентрация		
	98,98%	97,98%	98,50%
Образец 2 по настоящему изобретению	4,9	8,9	6,4
310S	10,7	21,6	15,3

Образец 2 по настоящему изобретению продемонстрировал улучшенные результаты стойкости к коррозии, аналогичные результатам, полученным для образца 1 по настоящему изобретению. Кроме того, это показывает, что сплавы по настоящему изобретению можно получать с различными составами в заявленном диапазоне, и что они характеризуются неожиданно превосходной коррозионной стойкостью к воздействию горячей концентрированной серной кислоты.

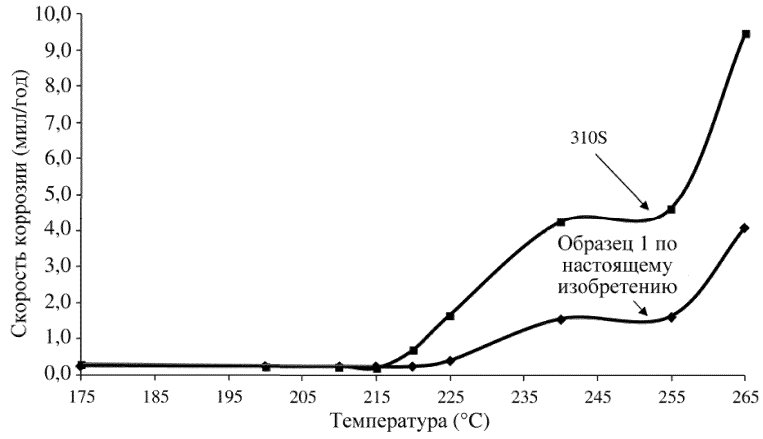
Все вышеуказанные патенты США, заявки на патенты США, иностранные патенты, иностранные патентные заявки и непатентные публикации, на которые ссылаются в данном описании, включены в данный документ посредством ссылки во всей своей полноте.

Несмотря на то, что были представлены и описаны определенные элементы, варианты осуществления и применения настоящего изобретения, следует понимать, разумеется, что настоящее изобретение не ограничено ими, поскольку специалистом в данной области техники могут быть внесены изменения без отступления от сущности и объема настоящего раскрытия, в частности, в свете вышеизложенных идей. Такие изменения следует считать такими, которые находятся в пределах содержания и объема формулы

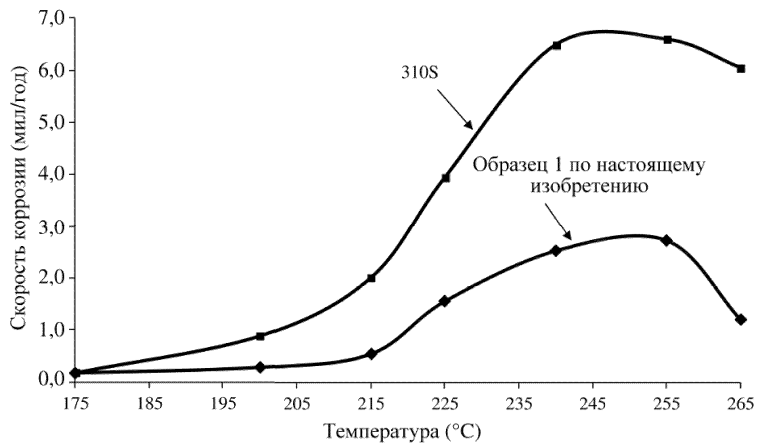
изобретения, прилагаемой к данному документу.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

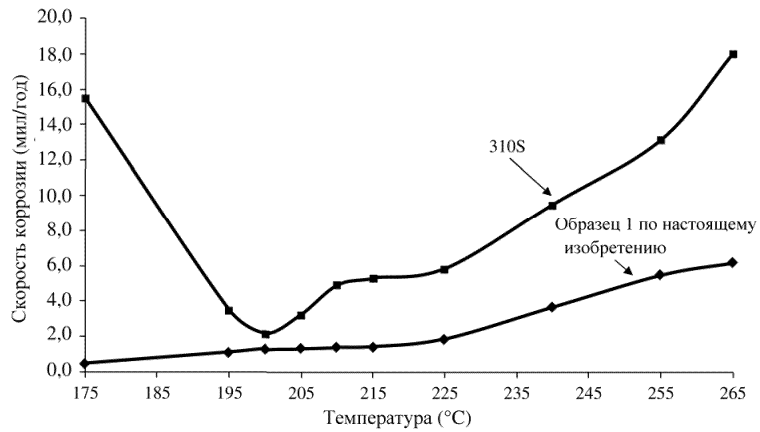
1. Аустенитный нержавеющий сплав, характеризующийся следующим составом, мас. %:  
36-40 хрома,  
32,5-36 никеля,  
1,5-2,0 марганца,  
0,35-0,6 азота,  
<0,3 кремния,  
<0,02 углерода,  
<0,02 фосфора,  
<0,04 молибдена,  
<0,02 меди,  
<0,005 серы,  
остальная часть состоит главным образом из железа.
2. Сплав по п.1, характеризующийся следующим составом, мас. %:  
36-37 хрома,  
32,5-34 никеля,  
1,65-1,75 марганца,  
0,37-0,47 азота.
3. Сплав по п.1, характеризующийся следующим составом, мас. %:  
38-40 хрома,  
34,5-36 никеля,  
1,55-1,65 марганца,  
0,38-0,48 азота.
4. Сплав по п.1, характеризующийся следующим составом, мас. %:  
36-40 хрома,  
32,5-36 никеля,  
1,55-1,75 марганца,  
0,37-0,48 азота.
5. Сплав по п.1, отличающийся тем, что сплав обработан в горячем состоянии, подвергнут аустенизирующему отжигу и закалке.
6. Способ получения аустенитного нержавеющего сплава по п.1, предусматривающий следующие стадии:
  - получение источников хрома, никеля, марганца, азота и железа в выбранном соотношении;
  - вакуумная индукционная плавка упомянутых источников с образованием тем самым расплавленной смеси;
  - литье расплавленной смеси с образованием тем самым твердого сплава-предшественника;
  - горячая обработка твердого сплава-предшественника;
  - аустенизирующий отжиг и закалка твердого сплава-предшественника с получением тем самым закаленного сплава; и
  - удаление тяжелой окалины с закаленного сплава с образованием тем самым аустенитного нержавеющего сплава.
7. Способ по п.6, где стадию литья проводят на воздухе.
8. Способ по п.6, где стадию аустенизирующего отжига проводят при 1150°C или больше.
9. Способ по п.6, предусматривающий холодную обработку твердого сплава-предшественника.
10. Способ по п.6, где стадия удаления тяжелой окалины предусматривает травление закаленного сплава.
11. Применение аустенитного нержавеющего сплава по п.1 в компоненте, подвергающемся воздействию концентрированного раствора серной кислоты с высокой температурой, где температура раствора составляет 175°C или больше и средняя концентрация серной кислоты в растворе составляет 98% или больше.
12. Применение по п.11, где температура раствора находится в диапазоне от 175 до 265°C.
13. Применение по п.11, где концентрация серной кислоты в растворе находится в диапазоне от 98 до 99,5%.
14. Применение по п.11, где компонент является частью установки для промышленного производства серной кислоты.
15. Применение по п.14, где компонент является частью парогенераторной системы в установке для промышленного производства серной кислоты.
16. Применение по п.11, где компонент представляет собой кованое или литое изделие из аустенитного нержавеющего сплава.



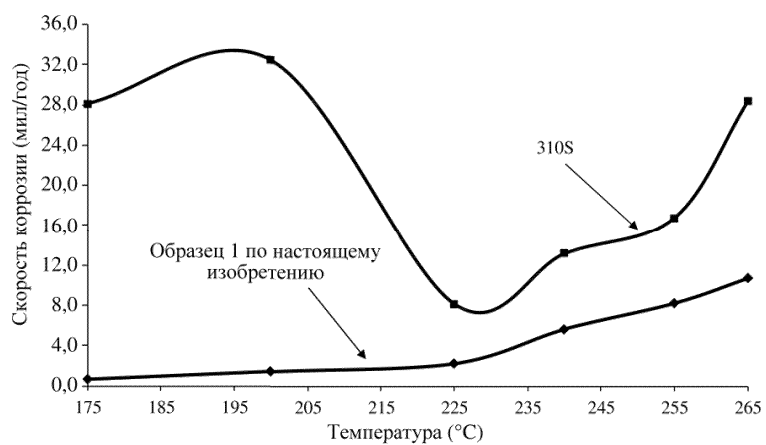
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2