

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043339**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.05.16

(51) Int. Cl. **C22C 19/05 (2006.01)**

(21) Номер заявки
201992733

(22) Дата подачи заявки
2017.12.29

(54) КОРРОЗИОННОСТОЙКИЙ СПЛАВ(31) **2017127607**(32) **2017.08.01**(33) **RU**(43) **2021.04.20**(86) **PCT/RU2017/001014**(87) **WO 2019/027347 2019.02.07**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
"ЧЕПЕЦКИЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ
ЗАВОД"; АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО "НАУКА И
ИННОВАЦИИ" (АО "НАУКА И
ИННОВАЦИИ") (RU)**

**Владимирович, Крицкий Александр
Александрович, Митюков Рашид
Амирович, Пантюхин Александр
Павлович, Половов Илья Борисович,
Скиба Константин Владимирович,
Харин Пётр Алексеевич, Чинейкин
Сергей Владимирович, Шевакин
Александр Фёдорович, Шипулин
Сергей Александрович (RU)**

(74) Представитель:
Снегов К.Г. (RU)

(72) Изобретатель:
**Асеев Михаил Анатольевич, Беликов
Сергей Владимирович, Дедов Кирилл**

(56) **US-A1-20030049155
US-A-5855699
US-A1-4906437
GB-A-2405643
RU-C1-2440876**

(57) Изобретение относится к металлургии, к сплавам на никелевой основе, предназначенным для эксплуатации в агрессивных окислительных средах. Технический результат изобретения заключается в получении сплава с повышенным уровнем пластических свойств при эксплуатации в диапазоне температур от 550 до 625°C и повышенной стойкостью против коррозионного растрескивания в расплавах хлоридов KCl, AlCl₃ + (ZrCl₄ HfCl₄), при температуре до 650°C. Указанный технический результат достигается тем, что сплав, содержащий углерод, кремний, марганец, хром, молибден, фосфор, серу, железо, никель и неизбежные примеси, согласно изобретению дополнительно содержит титан, алюминий, ниобий, магний в следующем соотношении компонентов, мас. %: углерод ≤0,006, кремний ≤0,1, марганец ≤1,0, хром 22,8-24,0, железо ≤0,75, молибден 12,0-14,0, ниобий 0,01-0,03, титан 0,01-0,06, алюминий 0,1-0,2, магний 0,005-0,01, фосфор ≤0,015, сера ≤0,012, никель и неизбежные примеси - остальное, при этом содержание хрома, молибдена и железа связано соотношением $\frac{[Cr] + [Mo]}{[Fe]} \geq 46,4$, а содержание ниобия и углерода соотношением $\frac{[Nb]}{[C]} \geq 1,66$.

B1**043339****043339****B1**

Изобретение относится к металлургии, к сплавам на никелевой основе, предназначенным для эксплуатации в агрессивных окислительных средах.

Известен коррозионностойкий сплав Nicrofer 6616 hMo сплав С-4 (№2.4610), содержащий, мас. %: 14,5-17,5 Cr, 14,0-17,0 Mo, $\leq 3,0$ Fe, $\leq 0,009$ C, $\leq 1,0$ Mn, $\leq 0,05$ Si, $\leq 2,0$ Co, $\leq 0,7$ Ti, $\leq 0,020$ P, $\leq 0,010$ S, никель и неизбежные примеси остальное (Справочник "Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы", М., Прометей-Сплав, 2008 г., с. 304-306).

Сплав применяется для изготовления оборудования, эксплуатируемого в широком диапазоне химических сред, при комнатной и повышенной температурах. В частности для адсорберов при десульфурации дымовых газов; ванн травления и установок регенерации кислот; установок для производства уксусной кислоты и агрохимикатов.

Наиболее близким аналогом настоящего изобретения является сплав ХН65МВУ (ЭП760), содержащий, мас. %: $\leq 0,02$ C, $\leq 0,1$ Si, $\leq 1,0$ Mn, 14,5-16,5 Cr, 15,0-17,0 Mo, 3,0-4,5 W, $\leq 0,5$ Fe, $\leq 0,012$ S, $\leq 0,015$ P, никель и неизбежные примеси остальное (ГОСТ 5632-2014 - прототип).

Сплав применяется для изготовления сварных конструкций (колонны, теплообменники, реакторы), работающих при повышенных температурах в агрессивных средах окислительно-восстановительного характера, в химической, нефтехимической промышленности (производство уксусной кислоты, эпоксидных смол, винилацетата, меламина, сложных органических соединений) и других отраслях в интервале температур от -70 до 500°C.

Сплав марки ХН65МВУ и его сварные соединения могут применяться в средах KCl-AlCl₃-ZrCl₄ только до 500°C, т.к. при температуре выше указанного значения у сплава помимо межкристаллитной коррозии и коррозионного растрескивания происходит резкое снижение относительного удлинения с 48% до 7,3-13% при 550°C и до 2,5% при 625°C и проявляется охрупчивание металла при приложении деформации.

Задачей, на решение которой направлено изобретение, является создание сплава обладающего высоким уровнем коррозионных свойств при температуре до T=650°C в рабочих средах хлоридных установок (KCl-AlCl₃-ZrCl₄).

Технический результат изобретения заключается в получении сплава с повышенным уровнем пластических свойств при эксплуатации в диапазоне температур от 550°C до 625°C и повышенной стойкостью против коррозионного растрескивания в расплавах хлоридов KCl, AlCl₃ + (ZrCl₄ HfCl₄), при температуре до 650°C.

Указанный технический результат достигается тем, что сплав, содержащий углерод, кремний, марганец, хром, молибден, фосфор, серу, железо, никель и неизбежные примеси, согласно изобретению дополнительно содержит титан, алюминий, ниобий, магний в следующем соотношении компонентов, мас. %:

Углерод	$\leq 0,006$
Кремний	$\leq 0,1$
Марганец	$\leq 1,0$
Хром	22,8-24,0
Железо	$\leq 0,75$
Молибден	12,0-14,0
Ниобий	0,01-0,03
Титан	0,01-0,06
Алюминий	0,1-0,2
Магний	0,005-0,01
Фосфор	$\leq 0,015$
Сера	$\leq 0,012$
Никель и неизбежные примеси	остальное

Для получения стабильной структуры и пластических свойств предпочтительно, чтобы содержание хрома, молибдена и железа было связано соотношением

$$\frac{[Cr]+[Mo]}{[Fe]} \geq 46,4 \quad (1)$$

(отношение суммарного массового процентного содержания хрома и молибдена к процентному содержанию железа не менее 46,4).

Для получения стабильной структуры и высоких коррозионных свойств предпочтительно, чтобы содержание ниобия и углерода было связано соотношением

$$\frac{[Nb]}{[C]} \geq 1,66 \quad (2)$$

(отношение массового процентного содержания ниобия к массовому процентному содержанию углерода не менее 1,66).

Оптимально, чтобы содержание хрома, молибдена, железа, ниобия и углерода было связано соотношениями

$$\frac{[Cr]+[Mo]}{[Fe]} \geq 46,4 \quad (1)$$

$$\text{при } \frac{[Nb]}{[C]} \geq 1,66 \text{ (2).}$$

Сопоставительный анализ с прототипом позволяет сделать вывод, что заявляемый сплав отличается от известного пониженным содержанием углерода ($\leq 0,006\%$ вместо $\leq 0,02$), молибдена (12,0-14,0% вместо 15,0-17,0%), повышенным содержанием хрома (23,0-24,0% вместо 14,5-16,5%), железа ($\leq 0,75\%$ вместо $\leq 0,5\%$) не содержит вольфрам, а также дополнительным введением таких элементов, как ниобий в количестве 0,01-0,03%, титан в количестве 0,01-0,06%, алюминий в количестве 0,1-0,2% и магний в количестве 0,005-0,01%.

При этом в частных случаях осуществления изобретения выполняются заявленные соотношения элементов

$$\frac{[Cr]+[Mo]}{[Fe]} \geq 46,4;$$

или

$$\frac{[Nb]}{[C]} \geq 1,66$$

или

$$\frac{[Cr]+[Mo]}{[Fe]} \geq 46,4 \text{ при } \frac{[Nb]}{[C]} \geq 1,66.$$

Пределы содержания легирующих элементов в заявляемом сплаве установлены в результате исследования свойств сплавов с различными вариантами состава.

Превышение содержания углерода более 0,006% приводит к снижению коррозионной стойкости в растворах солей циркония и гафния за счет увеличения процесса карбидообразования при высоких температурах (появления нежелательных карбидных фаз).

Содержание хрома установлено 22,8-24,0% для обеспечения требуемой жаростойкости в средах оксидов гафния и циркония. При введении в сплав хрома менее 22,8% не обеспечивается требуемая жаростойкость, а превышение содержания свыше 24,0% ухудшает жаропрочность сплава.

Введение молибдена в никелевые сплавы повышает температуру рекристаллизации твердых растворов, тормозит их разупрочнение, повышает жаропрочность и приводит к увеличению пластичности при кратковременных и длительных испытаниях.

Диапазон содержания молибдена 12,0-14,0% выбран для обеспечения требуемых механических свойств как при кратковременных, так и при длительных нагрузках и высоких температурах. При введении менее 12,0% молибдена не обеспечиваются требования по механическим свойствам. При содержании свыше 14,0% происходит уменьшение пластичности и соответственно ухудшение технологичности сплава при металлургических переделах.

Ниобий в количестве 0,01-0,03%, связывает остаточный углерод и азот в карбиды, нитриды и карбонитриды, препятствует образованию по границам зерен карбидов и карбонитридов хрома. Добавка ниобия в количестве, в 6-10 раз превышающем содержание углерода в сплаве, устраняет межкристаллитную коррозию сплавов и предохраняет сварные швы от разрушения. При содержании ниобия менее 0,01% его взаимодействие с остаточным углеродом малоэффективно, а содержание ниобия свыше 0,03 % не рационально для карбидообразования.

Превышение содержания кремния свыше 0,1% негативно сказывается на технологичности сплава, а также приводит к охрупчиванию сплава из-за увеличения содержания в нём включений силикатов кремния.

Повышение содержания марганца более 1,0% приводит к появлению легкоплавкой эвтектики, которая приводит к разрушению слитка при обработке давлением и снижает жаропрочность сплава, а также приводит к снижению стойкости против локальной коррозии.

Никель устойчив в HCl даже при температуре кипения. Однако, в присутствии хлоридов, ионов Fe(III) и других окислителей коррозия никеля и никельхром молибденовых сплавов усиливается, с этим связано ограничение содержания железа не более 0,75%.

Введение титана в количестве 0,01-0,06% повышает коррозионную стойкость в расплавах солей циркония и гафния, связывает остаточный углерод в карбиды и приводит к образованию достаточного количества интерметаллида типа Ni_3Ti , который при температуре эксплуатации 500-700°C положительно влияет на жаропрочность сплава. При содержании титана менее 0,01% не обеспечиваются требования по коррозионной стойкости, а превышение содержания титана выше 0,06% приводит к снижению технологичности сплава и образованию нежелательных фаз в силу реакционной способности титана.

Алюминий и магний в количестве 0,1-0,2% и 0,005-0,01% вводятся в сплав для выведения остаточного кислорода, а также, что касается алюминия, для образования интерметаллида типа Ni_3Al , который положительно влияет на жаропрочность сплава. При введении данных элементов в количествах, менее указанных, не достигается необходимое удаление остаточного кислорода. При превышении содержания данных элементов происходит образование грубых неметаллических включений.

При превышении содержания серы более 0,012% и фосфора более 0,015% происходит образование грубых неметаллических включений, которые отрицательно влияют на пластичность сплава.

В условии $\frac{[Cr]+[Mo]}{[Fe]} \geq 46,4$ при уменьшении отношения ниже 46,4 структура сплава становится менее стабильной (происходит выделение сигма-фазы), что оказывает негативное влияние на пластические характеристики и коррозионную стойкость.

В условии $\frac{[Nb]}{[C]} \geq 1,66$ при отношении менее 1,66 происходит снижение коррозионной стойкости сплава.

Предлагаемые соотношения элементов в сплаве были найдены экспериментальным путем и являются оптимальными, поскольку позволяют получить заявленный комплексный технический результат. При нарушении соотношений элементов ухудшаются свойства сплава, наблюдается их нестабильность и комплексный эффект не достигается.

Примеры реализации изобретения.

Слитки сплавов выплавляли в вакуумных индукционных печах. Контроль изменения пластических свойств исследуемых сплавов под воздействием температур 550°C и 625°C после длительных выдержек в печи более 1000 ч проводили методом изгиба образцов до угла 90° и более по ГОСТ 14019-2003. Промышленные испытания сплавов на стойкость против коррозионного растрескивания проводили в расплавах хлоридов KCl, AlCl₃ + (ZrCl₄ HfCl₄)

В табл. 1 приведен химический состав слитков сплавов с различными вариантами состава, а также сплава-прототипа. В табл. 2 приведены результаты определения пластических свойств сплавов, указанных в табл. 1, путем изгиба на угол 90° по ГОСТ 14019-2003. В табл. 3 представлены результаты промышленных испытаний сплавов, указанных в табл. 1, на стойкость против коррозионного растрескивания в расплавах хлоридов KCl, AlCl₃ + (ZrCl₄ HfCl₄), 100 ч, при T=650°C.

Как видно из табл. 1, 2 пластические свойства при 550 и 625°C сплава, удовлетворяющего заявляемому составу (сплавы 1, 2), выше свойств сплава - прототипа, сплав 3, не удовлетворяющий заявляемому составу, имеет более низкие пластические характеристики, чем сплавы 1, 2, что приводит к образованию трещин в результате испытаний на изгиб по ГОСТ 14019-2003.

Как видно из табл. 3, скорость коррозии сплавов (сплавов 1, 2), удовлетворяющих заявленному составу, ниже скорости коррозии сплава-прототипа, визуальный осмотр трещин не выявил, в отличие от сплава-прототипа. Скорость коррозии сплава 3, не удовлетворяющего заявленному составу, превышает скорость коррозии сплавов 1, 2 (однако ниже скорости коррозии сплава-прототипа), визуальный осмотр выявил трещину в образце.

Таблица 1

Химический состав исследованных сплавов

Сплав	C	Mn	Si	Mo	Cr	Nb	S	P	Fe	Ti	Al	W	Ni и незначительные примеси	Соотношение (1)	Соотношение (2)
Сплав 1	0,0011	0,55	0,07	13,0	23,3	0,03	0,0028	0,01	0,54	≤0,01	0,1	-	ост.	67,2	27,27
Сплав 2	0,0058	0,31	0,10	13,1	22,9	0,02	0,005	0,005	0,75	0,05	0,1	-	ост.	48,0	3,45
Сплав 3	0,009	0,65	0,10	12,5	23,6	0,01	0,008	0,009	0,84	0,04	0,1	-	ост.	42,98	1,11
Сплав по прототипу	0,017	0,63	0,08	16,2	15,6	-	0,006	0,009	0,45	-	-	3,7	ост.	-	-

Таблица 2

Результаты определения пластических свойств путем изгиба на угол 90° по ГОСТ 14019-2003

Сплав	Температура выдержки, °C			
	550°C		625°C	
	Время выдержки, ч.	Результат загиба образцов	Время выдержки, ч.	Результат загиба образцов
Сплав по прототипу	720	Образец разрушился	720	Образец разрушился
	1000	Трещин нет	1000	Трещина
	2065	Трещина	2065	Трещина
Сплав 1	720	Трещин нет	720	Трещин нет
	1000	Трещин нет	1000	Трещин нет
	2065	Трещин нет	2065	Трещин нет
Сплав 2	720	Трещин нет	720	Трещин нет
	1000	Трещин нет	1000	Трещин нет
	2065	Трещин нет	2065	Трещин нет
Сплав 3	720	Трещин нет	720	Трещин нет
	1000	Трещин нет	1000	Трещина
	2065	Трещина	2065	Трещина

Таблица 3
 Результаты промышленных испытаний сплавов на стойкость
 против коррозионного растрескивания в расплавах
 хлоридов KCl, AlCl₃ + (ZrCl₄ HfCl₄), 100 ч, при T=650°C

Сплав	Визуальный осмотр. Наличие трещин по- сле испытаний	Скорость коррозии, мм/год
Сплав по прототипу	Трещина в образце. Язвенная коррозия в образце глубиной до 0,1-0,2 мм	0,50
Сплав 1	Нет трещин Язвенная коррозия в образце металле глубиной до 0,1-0,2 мм	0,16
Сплав 2	Нет трещин Язвенная коррозия в образце глубиной до 0,1-0,2 мм	0,21
Сплав 3	Трещина в образце. Язвенная коррозия в образце глубиной до 0,1-0,2 мм	0,45

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Коррозионностойкий сплав на никелевой основе, содержащий углерод, кремний, марганец, хром, молибден, фосфор, серу, железо, никель и неизбежные примеси, отличающийся тем, что он дополнительно содержит титан, алюминий, ниобий, магний в следующем соотношении компонентов, мас. %: углерод ≤0,006, кремний ≤0,1, марганец ≤1,0, хром 22,8-24,0, железо ≤0,75, молибден 12,0-14,0, ниобий 0,01-0,03, титан 0,01-0,06, алюминий 0,1-0,2, магний 0,005-0,01, фосфор ≤0,015, сера ≤0,012, никель и неизбежные примеси - остальное.

2. Сплав по п.1, отличающийся тем, что содержание хрома, молибдена и железа связано соотношением

$$\frac{[Cr]+[Mo]}{[Fe]} \geq 46,4.$$

3. Сплав по п.1, отличающийся тем, что содержание ниобия и углерода связано соотношением

$$\frac{[Nb]}{[C]} \geq 1,66.$$

4. Сплав по п.1, отличающийся тем, что содержание хрома, молибдена и железа связано соотношением

$$\frac{[Cr]+[Mo]}{[Fe]} \geq 46,4$$

а содержание ниобия и углерода соотношением

$$\frac{[Nb]}{[C]} \geq 1,66.$$

