

一种抗氧化耐热合金及制备方法

技术领域

本申请涉及合金技术领域，尤其涉及一种抗氧化耐热合金及制备方法。

背景技术

随着航空、石化等领域的发展，对在 1000~1200℃ 具有优异高温抗氧化性能的材料需求迫切，如航空发动机燃烧室和尾喷管用高温部件、乙烯裂解炉管等，此外，为了实现部件的连接，还要求材料具有良好的焊接性。这些部件的现役材料大多为变形高温合金和耐热钢，焊接性良好，但合金的高温抗氧化主要通过添加高含量的 Cr 来实现，其高温下形成的氧化膜主要为 Cr_2O_3 ， Cr_2O_3 在 1000℃ 以下很稳定，具有良好的保护作用，但在 1000℃ 以上不稳定，容易气化，形成孔洞，对合金基体失去保护作用。 Al_2O_3 可在 1000℃ 以上的高温环境下保持稳定，因此，要使得合金在 1000℃ 以上具有优异的抗氧化性能，须形成致密的 Al_2O_3 膜，且合金表面形成的氧化膜中 Al_2O_3 面积越大，氧化膜越不容易剥落，合金的抗氧化性越好。

在耐热钢中添加一定量的铝，可以形成 Al_2O_3 膜，明显改善合金高温抗氧化性能，石化领域乙烯裂解管已开始采用含铝耐热合金替代传统的耐热钢，其中性能最优、最具代表性的就是德国 Schmidt-Clemens 公司开发的 HTE 合金（ZL102187003B），由该合金制备的乙烯裂解炉管具有良好的抗氧化和抗结焦性能，炉管寿命和清焦周期都较之传统的耐热钢有较大提高。但是，该合金的高温力学性能、抗氧化性和氧化膜稳定性还有进一步提升空间。

另外，铝含量高时，可以生成充分厚度的 Al_2O_3 层，从而防止生成的 Al_2O_3 层在高温使用时剥离，但铝含量太高，合金的韧性差。因此，高温使用时，合金良好的抗氧化性和良好的韧性无法兼得。

与耐热钢不同，铝、钛等活泼元素的加入，容易和合金中的氧和氮

形成氧化物和氮化物夹杂，影响合金的力学性能，并消耗铝、钛等主元素，影响氧化铝膜的形成，因此，含铝合金要实现高质量的制备并保证优良的服役性能，必须严格控制氧、氮含量，此外，硫对氧化膜和合金基体的黏着力影响巨大，为了保证氧化膜能稳定地黏着于合金基体表面起到保护作用，须严格控制合金中的硫含量。但受制于制备工艺，现有含铝合金的制备过程中对有害元素氮的控制范围过宽，且未对氧、硫等有害元素进行控制，严重影响了该合金炉管的性能和质量稳定性。

对于合金领域来说，要提高合金在 1050℃ 以下的综合性能相对容易，而要提高合金服役温度在 1050℃ 以上的性能，尤其是接近 1200℃ 时的综合性能，是本领域的一大难题，正因为提高合金在高温服役温度下的性能如此困难，所以，在 1050℃ 以上，哪怕将合金的使用温度仅提高 50℃，其困难程度将是指数级别的，所需要付出的劳动也将是常人难以想象的，区区 50℃ 的提高，其成果不容小觑，可以得到业内人士的认可和普遍尊重。

发明内容

鉴于上述的分析，本申请旨在提供一种抗氧化耐热合金及制备方法，至少可以解决以下技术问题之一：

(1) 服役温度为 1100℃ 以上时，合金良好的抗氧化性能和力学性能无法兼得；

(2) 未对氧、硫、氮等有害元素进行有效控制，导致该合金的综合性能差、且质量不稳定；

(3) 合金在 1100℃ 以上的高温环境下表面形成的氧化膜中 Al_2O_3 膜的比例低，并且 Al_2O_3 膜易剥落，导致合金抗氧化性差。

本申请的目的主要是通过以下技术方案实现的：

一方面，本申请提供了一种抗氧化耐热合金，按质量百分含量计，该合金包含：Al、2.5%-6%，Ni、30%-50%，W、2%-8%，Hf、0.01%-0.4%。

在上述方案的基础上，本申请还做了如下改进：

进一步，该合金包含：Al、2.5%-6%，Cr、24%-30%，C、0.3%-0.55%，Ni、30%-50%，W、2%-8%，Ti、0.01%-0.2%，Zr、0.01%-0.2%，Hf、

0.01%-0.4%，Y、0.01%-0.2%，V、0.01%-0.2%；其中，Ti 和 V 二者包含其中之一。

进一步，所述合金含有：N<0.05%，O<0.003%，S<0.003%，Si<0.5%，余量为 Fe 及不可避免的杂质。

进一步，所述合金包含：Al、3.3%-5.5%，Ni、34%-46%。

进一步，所述合金包含：W、3%-6%。

进一步，所述合金包含：Y、0.01%-0.06%。

进一步，在 1000~1200℃的氧化气氛中，合金表面形成的氧化膜中 90%以上的面积是 Al₂O₃ 膜。

另一方面，本申请还提供了一种抗氧化耐热合金的制备方法，包括如下步骤：

步骤 1：将碳和非活泼元素熔融，完全熔化后得到钢液；

步骤 2：钢液升温，精炼；

步骤 3：加入混合稀土；

步骤 4：加入熔渣；

步骤 5：浇流槽内充惰性气体，铝、铅、钛、锆、钇等活泼元素置于浇流槽中，升温，将钢液浇注到浇流槽中，钢液引入中间包待浇铸。

进一步，步骤 2 中精炼温度为 1640℃ 以上。

进一步，步骤 1 中先加入部分碳，待步骤 2 中钢液升温至 1640℃ 以上再加入其余碳。

进一步，混合稀土的加入量为钢液质量的 0.05%-0.25%。

进一步，所述熔渣含有 CaO。

进一步，所述惰性气体为氩气，氩气的压力为 0.15-0.3MPa，流量为 1-5L/min。

进一步，所述步骤 5 之后还包括浇铸，从出钢到完成浇铸的速度为 60~100kg/分钟。

本申请有益效果如下：

(1) 通过添加适量的 Al 元素以保证能形成 Al₂O₃ 膜，并兼顾焊接性和力学性能；通过添加适量的 C 元素以保证析出碳化物强化合金；通过添加适量的 Cr 元素促进在低铝含量下能形成 Al₂O₃ 膜，并形成碳化物强

化合金；通过添加适量 Zr 元素强化晶界，提高力学性能；通过添加适量 Ti 或 V 元素细化碳化物，提高合金的蠕变性能。

(2) 通过联合调整 Ni 含量和 Al 含量，减少 Ni_3Al 相的形成，使得 Al 含量高于 4% 时，合金仍具有良好的韧性。

(3) 通过加入 Hf，并通过 Hf 和 Y 二者联合作用，在 Y 含量低于 0.06% 时，仍能够改善氧化物的形貌和化学组成以及内氧化程度，使得合金表面形成的氧化膜连续且致密，提高氧化膜和基体的黏结力，进而大幅度提高合金的高温抗氧化性能。

(4) 通过加入 W，并通过控制 W 含量，提高合金的高温强度，延长使用寿命。

(5) 因为要提高合金在 1050℃ 以上的性能，尤其是接近 1200℃ 时的性能是非常困难的，温度每提高 20℃ 或 50℃，这种困难的增加会是指数级别的，绝不是经过有限次的实验，或者根据常规选择就能得到或实现的。实际上，本申请是经过大量实验来调整合金的成分及含量，使得合金可在 1100~1200℃ 的高温环境下形成稳定的 Al_2O_3 膜，该合金具有优异的抗氧化性能、良好的高温强度和良好的焊接性能，其综合性能优于现有含铝耐热合金材料。

(6) 本申请提供的制备方法中，通过分批加入碳，实现多次、深度脱氧和脱氮，从而有效降低合金中 N 和 O 的含量，进而提高合金性能。

(7) 通过多次加入混合稀土而不是一次性加入，来减少稀土的氧化和烧损，保证稀土能够有效加入；通过控制混合稀土的加入量使得既能保证良好的脱硫效果，又不会使残留在钢液中的稀土元素与 Ni 形成低熔点相，影响合金的高温力学性能。

(8) 通过选择覆盖溶渣的种类以及控制覆盖溶渣的加入量来吸附和捕获上浮的氧化物、氮化物、硫化物和夹杂物，从而获得洁净度高的钢液。

(9) 通过控制精炼温度在 1640℃ 以上使得碳与钢液中氧化物夹杂置换反应生成 CO 的化学反应更易进行，净化效果更好。

(10) 本申请通过调整工艺步骤和工艺参数使得使用本申请的制备方法制备的合金中 N 含量低于 0.05%、O 含量低于 0.003%、S 含量低于

0.003%、Si 含量低于 0.5%。

本申请中，上述各技术方案之间还可以相互组合，以实现更多的优选组合方案。本申请的其他特征和优点将在随后的说明书中阐述，并且，部分优点可从说明书中变得显而易见，或者通过实施本申请而了解。本申请的目的和其他优点可通过说明书、权利要求书中所特别指出的内容中来实现和获得。

附图说明

附图仅用于示出具体实施例的目的，而并不认为是对本申请的限制，在整个附图中，相同的参考符号表示相同的部件。

图 1 为本申请实施例合金和对比材料 8 号合金在 1100℃循环氧化增重曲线；

图 2 为本申请实施例合金和对比材料 9 号合金在 1100℃循环氧化剥落曲线；

图 3 为本申请实施例合金和对比材料 9 号合金在 1150℃循环氧化剥落曲线；

图 4 为本申请实施例合金和对比材料 9 号合金在 1200℃循环氧化剥落曲线；

图 5 为本申请实施例 3 号合金经 1200℃循环氧化 100h 后表面氧化膜微观扫描照片；

图 6 为对比材料 9 号合金经 1200℃循环氧化 100h 后表面氧化膜微观扫描照片；

图 7 为本申请实施例 3 号合金经 1200℃循环氧化 100h 后氧化膜剖面扫描照片；

图 8 为对比材料 9 号合金经 1200℃循环氧化 100h 后氧化膜剖面扫描照片。

具体实施方式

下面结合附图来具体描述本申请的优选实施例，其中，附图构成本申请一部分，并与本申请的实施例一起用于阐释本申请的原理，并非用

于限定本申请的范围。

本申请中如无特别说明，含量均指质量百分含量。本申请的铁镍基高温抗氧化耐热合金中各元素所起的作用详细叙述如下：

Ni: Ni 可以稳定奥氏体组织，扩大奥氏体相区，使合金具有高的强度和塑性匹配，并且保证合金具有较好的高温强度和蠕变抗力，但是，Ni 含量过高，影响氮在基体中的溶解度，加剧合金中氮化物的析出倾向，影响合金的蠕变强度，此外，过高含量的 Ni 还易与合金中的 Al 形成 Ni_3Al 相，影响合金的韧性和机加工性能，如果 Ni 含量大于 60%，即使 Al 含量控制在 4% 以下，也会形成 Ni_3Al 相，影响合金的韧性和加工性能，而且，Ni 元素成本较高，含量过高会影响合金的制备成本。所以本申请材料中 Ni 的含量控制为 30%-50%，优选为 34%-46%。

Al: Al 是本申请合金在高温氧化时表面形成高稳定性 Al_2O_3 膜的必须元素，但 Al 元素含量过高，易与 Ni 形成金属间化合物 Ni_3Al 相，该相可提高合金的强度，但对韧性和加工性能有害。温度高于 1000°C 时， Ni_3Al 相回溶消失，因而对合金的高温强度和服役寿命无益处。在中低温下， Ni_3Al 的存在会提高合金的强度，但室温或中低温强度的提高对合金的服役没有帮助，而室温韧性的降低和机加工性能的降低会严重影响部件的成型和加工成本，因而，对于本申请而言，要通过 Ni 含量和 Al 含量的联合调整控制，避免形成 Ni_3Al 相。基于本申请中 Ni 含量不高，所以 Al 含量高于 4% 时，仍未形成 Ni_3Al 相，同时为了在更高温度下形成稳定的 Al_2O_3 膜，所以本申请中 Al 的含量控制为 2.5%-6%，优选为 3.3%-5.5%。

Cr: 本申请中加入 Cr 可以降低形成 Al_2O_3 膜的 Al 量临界值，Cr 的添加使得该合金表面形成 Al_2O_3 膜层的 Al 量降低，从而促进了 Al_2O_3 保护层的形成；此外，Cr 还是碳化物形成元素，形成碳化物提高合金的高温强度，但是，Cr 是强铁素体形成元素，加入量过多将削弱奥氏体相的稳定性，不利于合金的高温强度，所以本申请中 Cr 的含量应控制在 24%-30%。

C: C 是碳化物形成元素，在本申请合金中形成碳化物相，起到弥散强化的作用，碳含量低，碳化物相数量少，影响强化效果，碳含量过高，碳化物数量过多，对合金的韧性不利。所以本申请材料中 C 的含量控制

在 0.3%-0.55%。

W: W 固溶于合金基体起固溶强化作用, 并形成碳化物起到弥散强化作用, 可以有效提高合金的高温强度, 但 W 含量过高会影响合金的韧性, 所以本申请中 W 含量控制在 2%-8%, 优选为 3%-6%。

Ti、V: Ti、V 可以改变晶界碳化物形态, 细化碳化物, 使其均匀弥散分布, 从而提高合金的高温蠕变强度, 含量过高, 对碳化物形态有不利影响, 且容易形成 $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ 相, 影响合金韧性。所以本申请中 Ti 的含量应控制在 0.01%-0.2%, V 的含量应控制在 0.01%-0.2%

Zr: Zr 偏析于晶界, 起到晶界强化作用, 但含量过多易形成 Ni_5Zr 低熔点相, 影响合金的高温性能, 所以本申请材料中 Zr 的含量应控制在 0.01%-0.2%。

Hf、Y: 本申请中加入适量 Hf、Y 元素, 可以影响氧化物的形貌和化学组成以及内氧化程度, 提高氧化膜的粘着力, 大幅度提高合金的高温抗氧化性能, 二者联合作用, 效果更好。由于稀土元素 Y 非常活泼, 在非真空熔炼合金时, Y 极易烧损或氧化, 工程上难以有效控制含量, 不能保证服役稳定性。而 Hf 相对较稳定, 冶炼时含量容易控制, 加之, Hf 可显著提高氧化膜 1000℃ 以上高温环境下的粘着力, 但 Hf、Y 含量过高, 一方面, 会增加材料成本, 另一方面, 易与 Ni 形成低熔点相, 影响合金的高温力学性能。所以本申请材料联合加入 Hf 和 Y, Hf 的含量控制在 0.01%-0.4%、Y 含量控制在 0.01%-0.2%。

Si: Si 容易通过铬铁等原材料带入合金中, Si 会促进有害的 σ 相析出, 从而降低合金的持久寿命, 因此 Si 的含量应严格控制, 本申请中通过优选原材料来达到控制合金中 Si 含量的目的, 本申请中控制 Si 含量低于 0.5%。

O、N: 因本申请的合金成分中含有 Al、Hf、Y、Zr、Ti 等活泼元素, 如果 O、N 含量较高, 易形成氧化物和氮化物等夹杂, 既损害合金的强韧性, 又消耗 Al、Hf 等有利元素, 影响氧化铝膜的形成, 因此, O、N 含量应该控制得越低越好, 本申请合金中 O 含量控制在 0.003% 以下, N 含量控制在 0.05% 以下。

S: S 偏聚于晶界, 破坏了晶界的连续性和稳定性, 显著降低合金的

持久蠕变性能和拉伸塑性，削弱表面氧化膜的粘附性，易导致氧化膜剥落，降低合金的抗氧化性能。因此，S 含量应控制得越低越好，本申请合金中 S 含量控制在 0.003% 以下。

本申请提供了一种抗氧化耐热合金，按质量百分含量计，所述抗氧化耐热合金含有：Al、2.5%-6%，Cr、24%-30%，C、0.3%-0.55%，Ni、30%-50%，W、2%-8%，Ti、0.01%-0.2%，Zr、0.01%-0.2%，Hf、0.01%-0.4%，Y、0.01%-0.2%，V、0.01%-0.2%，N<0.05%，O<0.003%，S<0.003%，Si<0.5%，，余量为 Fe 及不可避免的杂质；其中，Ti 和 V 二者包含其中之一。

与现有技术相比，本申请通过调整合金的成分及添加量使得合金具有优异的抗氧化性能、较好的高温强度且焊接性好的合金。

具体来说，本申请的抗氧化耐热合金的有益效果如下：

(1) 通过添加适量的 Al 元素以保证能形成 Al_2O_3 膜，并兼顾焊接性和力学性能；通过添加适量的 C 元素以保证析出碳化物强化合金；通过添加适量的 Cr 元素促进在低铝含量下能形成 Al_2O_3 膜，并形成碳化物强化合金；通过添加适量 Zr 元素强化晶界，提高力学性能；通过添加适量 Ti 或 V 元素细化碳化物，提高合金的蠕变性能。

(2) 通过联合调整 Ni 含量和 Al 含量，减少 Ni_3Al 相的形成，使得 Al 含量高于 4% 时，合金仍具有良好的韧性。

(3) 通过加入 Hf，并通过 Hf 和 Y 二者联合作用，在 Y 含量低于 0.06% 时，仍能够改善氧化物的形貌和化学组成以及内氧化程度，使得合金表面形成的氧化膜连续且致密，提高氧化膜和基体的黏结力，进而大幅度提高合金的高温抗氧化性能。

(4) 通过加入 W，并通过控制 W 含量，提高合金的高温强度，延长使用寿命。

(5) 因为要提高合金在 1050℃ 以上的性能，尤其是接近 1200℃ 时的性能是非常困难的，温度每提高 20℃ 或 50℃，这种困难的增加会是指数级别的，绝不是经过有限次的实验，或者根据常规选择就能得到或实现的。实际上，本申请是经过大量实验来调整合金的成分及含量，使得合金可在 1100~1200℃ 的高温环境下形成稳定的 Al_2O_3 膜，该合金具有优

异的抗氧化性能、良好的高温强度和良好的焊接性能，其综合性能优于现有含铝耐热合金材料。

示例性地，本申请合金的成分及质量百分含量还可以为 Al、4.5%-5.5%，Ni、34%-46%、W、3%-6%，Y、0.01%-0.06%。

本申请抗氧化耐热合金的制备方法根据用途的不同而有差异，如果用于航空航天领域用的高温部件，必须采用真空感应熔炼和铸造，包括如下步骤：

1. 配料。选用电解镍、金属铝、金属铬（或铬铁）、纯铁、金属钨、石墨、海绵钨、海绵钛、海绵钼、金属钼为原料，按比例称取原料待用。

2. 加料。电解镍、金属铬（或铬铁）、纯铁、金属钨放于坩埚中，其它元素从料斗中加入。

3. 熔炼，熔炼在中频感应真空熔炼炉中进行。

小功率送电 10 分钟以去氢，然后大功率送电至全熔，并开始精炼，精炼温度 1530~1580℃，精炼时间视钢液的多少而定，控制在 10~60 分钟，精炼期间真空度应小于 5Pa。

4. 铸造：熔清后，大功率搅拌 1~2 分钟，控制钢液温度为 1450~1580℃时浇注。

采用上述真空感应熔炼的方法制备本申请的合金，虽然可以精确控制 Al、Y 等活泼元素，并可以将 O、N、S 等有害元素降到很低的水平。但该制备方法成本高，制备部件也受制于目前的真空炉装备，因此，真空铸造只适于精密铸造航空航天铸件。

如果用于石化领域的乙烯裂解炉管，由于单支炉管的长度达数米，如果冶炼和离心铸造都在真空环境下进行，在装备条件上难以实现，且成本太高，只能在非真空环境下进行冶炼和离心铸造，但由于本申请合金的制备原料中活泼元素含量较高，所以在非真空条件下制备合格的上述合金非常困难。

本申请还提供了一种在非真空条件下制备抗氧化耐热合金的方法，包括如下步骤：

步骤 1：将碳和非活泼元素熔融，完全熔化后得到钢液；

步骤 2：钢液升温至 1640℃以上进行精炼；

步骤 3: 加入混合稀土;

步骤 4: 加入熔渣;

步骤 5: 铝、钎、钛、锆、铈等活泼元素置于浇流槽中, 浇流槽内充惰性气体, 温度升至 1650-1750℃时, 将钢液浇注到浇流槽中, 钢液引入中间包进行离心浇铸。

与现有技术相比, 本申请提供的抗氧化耐热合金的制备方法的有益效果如下:

(1) 通过分批加入碳, 实现多次、深度脱氧和脱氮, 从而有效降低合金中 N 和 O 的含量, 进而提高合金性能。

(2) 通过多次加入混合稀土而不是一次性加入, 来减少稀土的氧化和烧损, 保证稀土能够有效加入; 通过控制混合稀土的加入量使得既能保证良好的脱硫效果, 又不会使残留在钢水中的稀土元素与 Ni 形成低熔点相, 影响合金的高温力学性能。

(3) 通过选择覆盖溶渣的种类以及控制覆盖溶渣的加入量来吸附和捕获上浮的氧化物、氮化物、硫化物和夹杂物, 从而获得洁净度高的钢液。

(4) 通过控制精炼温度在 1640℃ 以上使得碳与钢液中氧化物夹杂置换反应生成 CO 的化学反应更易进行, 净化效果更好。。

(5) 本申请通过调整工艺步骤和工艺参数使得使用本申请的制备方法制备的合金中 N 含量低于 0.05%、O 含量低于 0.003%、S 含量低于 0.003%、Si 含量低于 0.5%。

具体来说, 利用碳和钢液中的 O 发生反应生成 CO 气体, 一方面可以脱氧, 另一方面, 利用形成的 CO 进行气泡携带脱氮。利用混合稀土与钢液中游离的 O 和 S 反应生成氧化物或硫化物, 从而脱硫和进一步脱氧。

考虑到铝、钎、钛、锆、铈等元素非常活泼, 如果直接熔化会与空气中的氧发生化学反应生成氧化物, 从而消耗合金元素。因此, 上述制备方法中, 活泼元素不是直接熔化, 而是将活泼元素放置于有惰性气体保护的浇流槽中, 将非活泼元素熔化后的钢液浇注到活泼元素上, 利用钢液过热度熔化活泼元素, 利用出钢的动能使活泼元素在浇流槽中均

匀化。上述工艺能够有效降低活泼元素的氧化，从而有效保护合金元素不被消耗。

为了尽可能降低钢液中 O 和 N 的含量，本申请的制备方法中，碳采用分步加入的方式，这是因为，冶炼是在空气中进行的，随着冶炼的进行，不断有氧进入钢液，上述制备方法中先加入部分碳初步脱氧、脱氮，待钢液升温至 1640℃ 以上再加入其余碳，利用高温下 CO 的自由能低于 NiO、Fe₂O₃ 以及 Cr₂O₃ 等氧化物，置换可能存在氧化物中的氧，进行深度脱氧，并可保护合金元素不被损耗。另外，如果一次性加入碳太多，容易着火烧损，使得碳不能有效进入钢液中，从而影响脱氧、脱氮效果。

上述制备方法中，浇注温度根据所浇铸的铸件不同而不同。示例性地，浇铸离心管时，高的浇注温度是为了保证钢水有足够的流动性以利于离心管的成型，离心管越细，浇注温度越高，温度越高，钢水的流动性越好，但钢水中的元素越容易烧损，因此，综合考虑钢水的流动性和元素烧损，浇铸离心管时温度选择为 1650~1750℃。

为了防止后续高温熔炼脱氧时钢液（合金熔体）和坩埚发生反应，上述制备方法中坩埚采用高温稳定性好的氧化铝材料制备而成。

值得注意的是，为了吸附和捕获上浮的氧化物、氮化物和硫化物，本申请的制备方法中，在钢液表面加入含有 CaO 的覆盖熔渣，一方面，利用 CaO 进一步脱硫，达到进一步脱氧、氮、硫的作用；另一方面，还可以有效去除夹杂物，获得高洁净的钢液。

具体来说，CaO 与 S 发生反应进行前期脱硫，反应方程式为： $\text{CaO} + [\text{S}] = \text{CaS} + [\text{O}]$ ，反应过程为：开始表面为脱硫反应，脱硫生成 CaS，覆盖于 CaO 表面，在 CaS 完全包覆 CaO 粉末后，进行产物层向内扩散到脱硫反应，并使 CaO 表面的 CaS 层逐渐增厚，扩散脱硫反应逐渐减慢，直至停止。

考虑到熔渣的加入量过少，不能完全覆盖钢液表面；加入量过多，会造成浪费，增加成本，因此，本申请的制备方法中控制熔渣的加入量为钢液质量的 3%~5%，使得熔渣既能起到很好的进一步脱氧、氮、硫的作用；又可以有效去除夹杂物，获得高洁净的钢液。

本申请的制备方法中所使用的混合稀土是稀土元素 La 和 Ce 的混合

物，加入量为钢液质量的 0.05%-0.25%。这是因为，混合稀土加入量少，参与脱硫的化学反应数量少，脱硫效果不好，但加入量过多，残留在钢水中的稀土元素易与 Ni 形成低熔点相，影响合金的高温力学性能。该制备方法中，将混合稀土的加入量选择为钢液质量的 0.05%-0.25%，既能保证良好的脱硫效果，又不会使残留在钢液中的稀土元素与 Ni 形成低熔点相，影响合金的高温力学性能。

上述制备方法中，在浇流槽顶面充流动的氩气，形成一个气幕保护含有易氧化元素的钢液，减缓其氧化。具体来说，氩气的压力选择为 0.15-0.3MPa，流量选择为 1-5L/min。这是因为，氩气压力过小，不能有效形成氩气幕隔绝空气，避免钢水氧化；氩气压力过大，易形成浪费，增加生产成本，而且对操作工人的安全不利。本申请利用上述方法制备得到成分合格的钢液后，离心浇铸过程如下：将成分合格、过热度合适、重量合适的中间包中的钢液迅速浇铸到高速旋转的金属模桶内，钢液凝固成为离心铸管。

具体来说，使用本申请的制备方法制备得到的合金除了可以用于浇铸离心铸管外，还可以用于浇铸其他需要在高温下服役的铸件，尤其是需要 1100~1200℃ 的高温、氧化性的恶劣环境下服役的铸件。

考虑到合金成分中含有大量的活泼元素，为了防止活泼元素的氧化烧损，所以整个出钢操作过程要求非常快速。具体来说，从出钢到完成浇铸的速度控制在 60~100kg/分钟。

本申请实施例合金的化学成分及含量见表 1，制备方法的工艺参数见表 2，合金经不同温度 100h 氧化后的剥落量见表 3，合金经不同温度高温循环氧化后形成的氧化膜中氧化铝含量见表 4，合金在 1100℃/17MPa 的持久寿命见表 5。

实施例 1 对应 1 号合金，实施例 2 对应 2 号合金，以此类推，为了便于比较，8 号合金和 9 号合金为现有技术对比材料。其中，8 号合金为服役温度最高的可焊高温合金 GH3230，广泛用于航空航天发动机燃烧室高温部件，9 号合金是目前石化领域乙烯裂解炉管最好的材料 HTE 合金。

实施例 1-7 的抗氧化耐热合金按下列方法制备：

步骤 1：称取原料待用；

步骤 2：将电解镍、纯铁和部分石墨放于有定点浇铸功能的非真空中频熔炼炉的坩埚内，完全熔化后得到钢液；

步骤 3：钢液升温至精炼温度加入其余石墨；

步骤 4：加入一定量的混合稀土；

步骤 5：加入一定量的含有 CaO 的熔渣；

步骤 6：在浇流槽的顶面充流动的氩气，将金属铝、海绵铅、海绵钛、海绵锆、金属钪等活泼元素置于浇流槽中，待步骤 2 中钢液的化学成分合格，并且钢液温度升至浇注温度时，在浇流槽上面的开口处将钢液浇铸到浇流槽中，在浇流槽下面的开口处将钢液引入中间包等待离心浇铸；

（7）浇铸离心管：将中间包中的钢液迅速浇铸到高速旋转的金属模桶内，制备成实验用离心管。

表 1 实施例 1-7 的合金制备原料及含量

合金	Al	Cr	C	Ni	W	Ti	Hf	Zr	Y	V	O	N	S	Si	Fe
1	4.5	25	0.32	32	4.5	0.05	0.05	0.05	0.15	-	0.001	0.035	0.001	0.4	余
2	4.1	28	0.45	35	5	0.1	0.15	0.01	0.03	-	0.001	0.032	0.002	0.4	余
3	3.7	26	0.43	44	5.7	0.11	0.05	0.05	0.05	-	0.001	0.038	0.002	0.33	余
4	3.8	28	0.35	46	5	0.18	0.39	0.05	0.01	-	0.001	0.038	0.001	0.4	余
5	2.9	27	0.41	49	7.8	-	0.15	0.03	0.18	0.01	0.001	0.002	0.001	0.2	余
6	2.5	27	0.4	45	2	-	0.1	0.19	0.1	0.09	0.001	0.03	0.001	0.16	余
7	5.9	29.5	0.5	35	3.1	-	0.05	0.04	0.02	0.2	0.001	0.03	0.001	0.3	余

表 2 本申请实施例的工艺参数

实施例序号	精炼温度/℃	混合稀土加入量/%	熔渣加入量/%	浇注温度/℃	氩气压力/MPa	氩气流量/L/min	浇铸速度/kg/min
1-2	1640	0.15	4	1750	0.25	5	80
3-5	1680	0.25	3	1650	0.15	1	100
6-7	1660	0.05	5	1700	0.3	3.5	60

在相同的实验条件下，分别测试本申请实施例合金和现有技术中的两种合金经不同温度氧化 100h 后的剥落量，实验结果列于表 3，经不同温度氧化 100h 后的氧化膜完整情况列于表 4，高温持久性能列于表 5，本申请实施例合金的高温拉伸延伸率列于表 6。

表 3 本申请实施例合金与对比材料经不同温度氧化 100h 后的剥落量(mg/cm²)

试验温度/℃	3 号合金	9 号合金
1000	0.04	0.07
1050	0.035	0.10
1100	0.024	0.26
1150	0.064	0.35
1200	0.077	2.09

表 4 经不同温度氧化 100h 后合金表面氧化铝所占面积比例

试验温度/℃	1100	1150	1200
1 号合金	94%	91%	90%
2 号合金	95%	93%	93%
3 号合金	96%	93%	92%
4 号合金	96%	93%	92%
5 号合金	94%	92%	91%
6 号合金	95%	94%	92%
7 号合金	96%	94%	93%
9 号合金	80%	70%	25%

注：8 号合金在 1150℃ 的高温下形不成氧化铝膜，所以，表中没有 8 号合金的数据。

表 5 各合金在 1100℃/17MPa 的持久寿命

合金	1	2	3	4	5	6	7	8	9
持久寿命/h	95	98	111	99	120	97	92	40	11、27、53

表 6 本申请合金在 1000℃ 时拉伸延伸率

合金	1	2	3	4	5	6	7
拉伸延伸率/%	41	43	46	46	40	49	45

由图 1 可知,从氧化增重速率上分析,本申请实施例合金材料的 1100℃抗氧化性是现有技术对比材料 8 号合金的 2.5~4 倍。大于 1100℃,8 号合金形不成连续稳定的氧化膜,氧化性急剧下降。

由表 3、图 2、图 3 和图 4 可知,在 1000~1200℃的温度范围内,随着氧化温度的升高,本申请合金的剥落量增加幅度非常小,表明本申请合金在 1200℃以下均具有优异的抗氧化性能;而对比材料 9 号合金随着温度升高抗氧化性能急剧降低,尤其在 1150℃以上抗氧化性降低幅度尤其显著,在氧化 100h 的情况下,氧化温度由 1150℃增加至 1200℃,氧化剥落量增加了 5 倍。经 1100℃/100h 循环氧化后,现有技术对比材料 9 号合金的氧化剥落量是本申请实施例合金材料的 5~10 倍,经 1200℃/100h 循环氧化后,现有技术对比材料 9 号合金的氧化剥落量是本申请实施例合金材料的 27 倍。说明本申请实施例合金氧化膜与基体的黏结力远远大于 9 号合金氧化膜与基体的黏结力,而且,温度越高,本申请合金的优势越明显。

进一步分析合金氧化后表面形成的氧化膜情况可知(见表 4、图 5 和图 6),本申请合金在 1200℃以下的高温环境下氧化 100h 后,试样表面形成的氧化膜中氧化铝占 90%以上,氧化膜连续、致密,而且随温度的升高,氧化铝膜的数量基本不减少,在 1200℃时仍然保持在 90%以上。氧化铝在高温下的稳定性非常好,致密的氧化铝膜可保护合金基体不受进一步氧化,如果作为乙烯裂解炉管,氧化铝膜可以起到良好的抗渗碳和结焦等作用。而现有技术对比材料 9 号合金 1100℃/100h 氧化后形成的氧化膜中氧化铝占 80%,试验温度提高至 1150℃后,氧化膜中的氧化铝下降为 70%,进一步提高试验温度至 1200℃,氧化膜中的氧化铝急剧降低至 25%,伴随着大量的氧化膜剥落。表明,在 1100℃以上,本申请合金与现有技术材料的抗氧化性优势逐渐拉大,温度越高,优势越大。图 5 和图 6 中白色区域为剥落区,黑色区域为氧化铝膜,灰白色区域为复合氧化物膜。

进一步观察 1200℃/100h 循环氧化后形成的氧化膜剖面(见图 7 和图 8)发现,本申请实施例合金形成的氧化膜连续致密,与基体结合紧密,且结合界面整齐,氧化膜厚度约为 6μm;现有技术对比材料 9 号合金的

氧化膜不连续、结构松散，残存的氧化膜与基体结合不紧密，且结合界面参差不齐，有明显剥落，残存氧化层厚度约为 $3\mu\text{m}$ 。对比两种氧化膜的情况，本申请材料形成的氧化膜对合金基体的保护作用要明显优于现有技术对比材料 9 号合金。

按照 HB5258-2000（钢及高温合金的抗氧化性测定试验方法）评定，本申请实施例合金完全抗氧化级温度达到 1200°C ，而现有技术对比材料 9 号合金的完全抗氧化温度仅为 1050°C 。本申请的合金完全抗氧化级温度比现有合金提高了 150°C ，对于合金技术领域来说，温度高于 1000°C ，尤其在 1100°C 以上时，由于氧化膜稳定性和与基体的黏结力差等原因，导致合金的抗氧化性急剧降低。如现有技术中抗氧化性非常优异的 9 号合金，试验温度由 1150°C 提高至 1200°C ，氧化膜中氧化铝的比例由 70% 降低至 25%，氧化膜剥落量增加了 5 倍。 1050°C 时，9 号合金还属于完全抗氧化级别， 1100°C 时已降为抗氧化级别了，而到 1200°C 时，已降至次抗氧化级别了。本领域技术人员深知，提高合金在 1100°C 以上的抗氧化性能是非常困难的，温度每提高 20°C 或 50°C ，这种困难的增加会是指数级别的，而本申请的合金完全抗氧化级温度达到了 1200°C 可以说是抗氧化合金领域的一座里程碑，是经过大量实验，反复调整合金成分及含量，并不断优化工艺步骤和工艺参数才得以实现的。

由表 5 可知，本申请实施例的合金材料在 $1100^{\circ}\text{C}/17\text{MPa}$ 的持久寿命是现有技术对比材料 8 号合金 2.4~3 倍。表 5 中的 11、27、53 表示，三根 9 号合金管的持久寿命各不相同，而且不同合金管的寿命相差较大，说明 9 号合金的质量稳定性差，不同管的性能差异大，也说明 9 号合金的总体水平较低。而本申请多根同一实施例合金管的持久寿命差值不超过 3h，说明本申请实施例合金的质量稳定性好，本申请实施例合金的总体水平高。由此可见，本申请材料的高温力学性能明显优于 8 号合金和 9 号合金，并且本申请实施例合金的质量稳定性好于 9 号合金。

由表 6 可知，本申请合金在 1000°C 时的拉伸延伸率为 40%~50%，说明在高铝含量的情况下，本申请合金的韧性仍然良好。

综上所述，本申请的抗氧化耐热合金具有使用温度更高、高温抗氧化性更优异、形成的氧化膜更致密、氧化铝膜面积更大、高温力学性能

更好等优点，本申请抗氧化耐热合金可在 1200℃ 以下长期稳定服役，在 1000~1200℃ 的氧化气氛中可形成 90% 以上的氧化铝膜，按照 HB5258-2000，1200℃ 以下为完全抗氧化级，优于现有可焊高温材料。

本申请的合金综合性能非常优异，除了可以用于浇铸乙烯裂解炉管外，还可以用于浇铸其他需要在高温下服役的铸件，尤其是需要在 1100~1200℃ 的高温、氧化性的恶劣环境下服役的铸件。

以上所述，仅为本申请较佳的具体实施方式，但本申请的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本申请揭露的技术范围内，可轻易想到的变化或替换，都应涵盖在本申请的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种抗氧化耐热合金，其特征在于，按质量百分含量计，所述抗氧化耐热合金包含：Al、2.5%-6%，Cr、24%-30%，C、0.3%-0.55%，Ni、30%-50%，W、2%-8%，Ti、0.01%-0.2%，Zr、0.01%-0.2%，Hf、0.01%-0.4%，Y、0.01%-0.2%，V、0.01%-0.2%；其中，Ti 和 V 二者包含其中之一。

2. 根据权利要求 1 所述的抗氧化耐热合金，其特征在于，所述合金含有：N<0.05%，O<0.003%，S<0.003%，Si<0.5%，余量为 Fe 及不可避免的杂质。

3. 根据权利要求 1 所述的抗氧化耐热合金，其特征在于，所述合金包含：Al、3.3%-5.5%，Ni、34%-46%。

4. 根据权利要求 1 所述的抗氧化耐热合金，其特征在于，所述合金包含：W、3%-6%。

5. 根据权利要求 1 所述的抗氧化耐热合金，其特征在于，所述合金包含：Y、0.01%-0.06%。

6. 根据权利要求 1 所述的抗氧化耐热合金，其特征在于，在 1000~1200℃的氧化气氛中，合金表面形成的氧化膜中 90%以上的面积是 Al₂O₃ 膜。

7. 一种抗氧化耐热合金的制备方法，其特征在于，用于制备权利要求 1-6 任一项所述的合金，包括如下步骤：

步骤 1：将碳和非活泼元素熔融，完全熔化后得到钢液；

步骤 2：钢液升温，精炼；

步骤 3：加入混合稀土；

步骤 4：加入熔渣；

步骤 5：浇流槽内充惰性气体，铝、铅、钛、锆、钇等活泼元素置于浇流槽中，升温，将钢液浇注到浇流槽中，钢液引入中间包待浇铸。

8. 根据权利要求 7 所述的抗氧化耐热合金的制备方法，其特征在于，混合稀土的加入量为钢液质量的 0.05%-0.25%。

9. 根据权利要求 7 所述的抗氧化耐热合金的制备方法，其特征在于，所述熔渣含有 CaO。

10. 根据权利要求 7 所述的抗氧化耐热合金的制备方法，其特征在

于，所述步骤 5 之后还包括浇铸，从出钢到完成浇铸的速度为 60~100kg/分钟。