



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102628127 A

(43) 申请公布日 2012.08.08

(21) 申请号 201210140852.1

(22) 申请日 2012.05.03

(71) 申请人 丹阳恒庆复合材料科技有限公司

地址 212322 江苏省丹阳市新桥镇姚家弄村

(72) 发明人 赵双群 姚纪龙 耿德英 丁刚

丁家伟 孙健 唐华平

(51) Int. Cl.

C22C 19/05 (2006.01)

C22C 1/02 (2006.01)

C22C 1/06 (2006.01)

C22F 1/10 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

高强耐蚀镍基合金及其制造方法

(57) 摘要

一种高强耐蚀镍基合金及其制造方法,其化学组成,以质量分数计,含有不超过 0.04% 的碳 (C)、约 20.0% 至 26.0% 的铬 (Cr)、约 6.0% 至 10.0% 的钴 (Co)、约 4.0% 至 8.0% 的钨 (W)、不超过 1.0% 的钼 (Mo)、不超过 1.0% 的铁 (Fe)、不超过 0.5% 的硅 (Si)、不超过 0.5% 的锰 (Mn)、约 0.8 至 1.3% 的铌 (Nb)、约 0.3% 至 0.7% 的钛 (Ti)、约 0.6% 至 1.0% 的铝 (Al)、约 0.1% 至 0.4% 的锆 (Zr)、不超过 0.003% 的硼 (B)、可以含有微量的镧 (La) 或稀土元素 (Re),余量为镍 (Ni) 和不可避免的杂质元素。采用真空冶炼和电渣重熔,再进行固溶处理和时效处理。

1. 一种高强耐蚀镍基合金材料及其制造方法,其特征在于,以质量百分数计,含有:碳(C), $< 0.04\%$;铬(Cr), $20.0\% - 26.0\%$;钴(Co), $6.0\% - 10.0\%$;钨(W), $4.0\% - 8.0\%$;钼(Mo), $< 1.0\%$;铁(Fe), $< 1.0\%$;硅(Si), $< 0.5\%$;锰(Mn), $< 0.5\%$;铌(Nb), $0.8 - 1.3\%$;钛(Ti), $0.3\% - 0.7\%$;铝(Al), $0.6\% - 1.0\%$;锆(Zr), $0.1\% - 0.4\%$;硼(B), $< 0.001\%$;以及可以含有微量的镧(La)或稀土元素(Re),余量为镍(Ni)和冶炼过程中的不可避免的杂质元素;其制造工艺步骤是:

(1) 将废钢、铬铁在电炉中熔化,钢水熔清后加入镍板、钨铁、钼铁、钴铁、硅铁、锰铁,控制碳含量达到要求,炉前调整成分合格后,将熔体温度升高至 $1560 \sim 1620^{\circ}\text{C}$,加入硅钙合金进行预脱氧,加入铝终脱氧,然后依序加入钛铁和硼铁熔化;

(2) 当钛铁和硼铁全部熔化后,将小于 12mm 以下的颗粒状铌铁、钼、镧(La)或稀土元素(Re)稀土镁合金所组成的复合变质孕育剂用薄铁皮包好,经 $160 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度烘烤后放在钢水包的底部,用包内冲入法对冶炼好的钢水进行变质孕育处理;

(3) 将经过包内变质孕育处理过的钢水在砂型或金属型内浇注成铸件或自耗电极,熔体浇注温度 $1400 \sim 1450^{\circ}\text{C}$;

(4) 将所浇注好的自耗电极进行真空电弧重熔或电渣重熔,尽量减少杂质元素和熔炼缺陷,并减少合金元素的偏析;

(5) 合金元素均匀化退火;热加工成型后再进行固溶处理和时效处理。

2. 根据权利要求1所述的一种高强耐蚀镍基合金材料,其含有(以质量%计) $22 - 24\%$ 的铬(Cr)。

3. 根据权利要求1所述的一种高强耐蚀镍基合金材料及其制造方法,其含有(以质量%计) $4.0 - 7.0\%$ 的钨(W)。

4. 根据权利要求1所述的一种高强耐蚀镍基合金材料及其制造方法,其含有(以质量%计) $< 0.8\%$ 的钼(Mo)。

5. 根据权利要求1所述的一种高强耐蚀镍基合金材料及其制造方法,其含有(以质量%计) $< 0.3\%$ 的硅(Si)。

6. 根据权利要求1所述的一种高强耐蚀镍基合金材料及其制造方法,其含有(以质量%计) $0.9 - 1.1\%$ 的铌(Nb)、 $0.4 - 0.6\%$ 的钛(Ti)和 $0.7 - 0.9\%$ 的铝(Al)。

7. 根据权利要求1所述的一种高强耐蚀镍基合金材料及其制造方法,其含有(以质量%计) $< 0.002\%$ 的硼(B)。

8. 根据权利要求1所述的一种高强耐蚀镍基合金材料及其制造方法,其含有(以质量%计) $0.2 - 0.4\%$ 的锆(Zr)。

高强耐蚀镍基合金及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高强耐蚀镍基合金材料,具有良好的高温强度、塑性、高温组织稳定性、韧性、和耐氧化 / 硫化性能的结合,可以适用于大型柴油机阀体材料和在高温的氧化 / 硫化环境中的承压部件,为可以铸造和可以焊接的镍基合金,属于材料工程技术领域。

背景技术

[0002] 镍基合金 (Ni-Cr 合金, Ni-Cr-Mo 合金, Ni-Cu 合金等) 相对于铁基的不锈钢在诸多复杂的腐蚀环境和高温条件下具有绝对的优势,广泛应用于航空航天、电力、石油化工等领域中。

[0003] 一直以来,发展更高温度条件下使用的耐蚀合金以及在严苛的中等温度条件下长期使用的高强耐蚀合金是研究人员的目标。例如,在不断需要提供更加先进的合金以保持行业发展的两个工业领域:柴油机阀和燃煤锅炉用合金。这些领域的应用具有共同点,需要不断提高在更高温度下使用时的强度,同时提高耐硫化腐蚀,以保证部件在使用寿命期内能够安全使用。

[0004] 长期在野外工作的建设装备用重型柴油机,常常因为功率大、能耗高等因素难以使用高品质的低硫燃料,常因硫化腐蚀而致重要的阀等部件失灵。而这些机械部件的维修,又需要专业的机械,非常不方便和耗时,现今这些柴油发动机又面临着提高工作温度以提高功率和效率,加剧了合金的更新换代。另外,舰船用柴油机则面临更为复杂的盐类腐蚀。

[0005] 在燃煤电厂中,面临环保的效率两大问题,世界范围内都面临着通过提高蒸汽温度和压力以提高燃煤锅炉的效率这一现实问题。当今的 600°C 超超临界电站的效率一般不超过 45%,当蒸汽温度达到 700°C 压力达到 35Mpa 时,电站效率将达到 50% 左右。近年来燃煤电厂的蒸汽温度正在向 700°C 发展。锅炉管长期工作在高温高压和硫化 / 氧化腐蚀环境中,既要求较高的高温强度和抗氧化 / 硫化腐蚀性能,又要考虑锅炉管的制造工艺性能、焊接性能及一些加工性能。

[0006] 为满足大功率先进柴油机阀和未来超超临界燃煤电厂锅炉管合金的新的强度和耐腐蚀性能需求,原使用的铁素体、固溶奥氏体和迄今正在其他领域使用的一些时效硬化合金,通常不能同时满足高温强度、最高使用温度和相稳定性、耐氧化 / 硫化性能的需求。例如,典型的时效硬化型镍基合金,必须提高合金的 Cr 含量以增强抗硫化性能,但增加 Cr 含量不仅不利于合金的强化,而且如果加入过量,导致在合金中析出脆性 σ 相、 μ 相或 α -Cr 相形成,增加合金脆化的危险性。

[0007] 本发明克服和避免了前面所提到的问题,通过 Cr、Nb、Ti、Al 等元素的组合,提供一个具有优越的抗硫化腐蚀气氛的镍基合金、使得合金在 800°C 以下的高温范围内具有强度、塑性、相稳定性和韧性以及加工性能的良好结合,具有在大型建筑机械用柴油机和舰船用柴油机以及在高参数火电厂锅炉中使用的广阔应用前景。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于解决现有技术中的不足,提供一种具有高温强度、塑性、相稳定性、韧性和耐氧化/硫化/氢化/碳化性能的良好结合,适合于在高温下的含硫气氛中长期使用的高温耐热耐腐蚀高强耐蚀镍基合金及其制造方法。

[0009] 为实现上述目的,本发明可以通过以下基本化学成分的设计和技术方案来实现:

[0010] 本发明所提供的一种高强耐蚀镍基合金化学成分及其质量百分比为;合金的化学组成中(质量分数)含有不超过0.04%的碳(C)、20.0%~26.0%的铬(Cr)、6.0%~10.0%的钴(Co)、4.0%~8.0%的钨(W)、不超过1.0%的钼(Mo)、不超过1.0%的铁(Fe)、不超过0.5%的硅(Si)、不超过0.5%的锰(Mn)、0.8~1.3%的铌(Nb)、0.3%~0.7%的钛(Ti)、0.6%~1.0%的铝(Al)、0.1%~0.4%的锆(Zr)、不超过0.003%的硼(B)、可以含有微量的镧(La)或稀土元素(Re),余量为镍(Ni)和不可避免的杂质元素。

[0011] 本发明所提供的高强耐蚀镍基合金及其制造方法,其制造工艺步骤是:

[0012] (1) 将废钢、铬铁在电炉中熔化,钢水熔清后加入镍板、钨铁、钼铁、钴铁、硅铁、锰铁,控制碳含量达到要求,炉前调整成分合格后,将熔体温度升高至1560~1620℃,加入硅钙合金进行预脱氧,加入铝终脱氧,然后依序加入钛铁和硼铁熔化;

[0013] (2) 当钛铁和硼铁全部熔化后,将小于12mm以下的颗粒状铌铁、锆、镧(La)或稀土元素(Re)稀土镁合金所组成的复合变质孕育剂用薄铁皮包好,经160~200℃的温度烘烤后放在钢水包的底部,用包内冲入法对冶炼好的钢水进行变质孕育处理;

[0014] (3) 将经过包内变质孕育处理过的钢水在砂型或金属型内浇注成铸件或自耗电极,熔体浇注温度1400~1450℃;

[0015] (4) 将所浇注好的自耗电极进行真空电弧重熔或电渣重熔,尽量减少杂质元素和熔炼缺陷,并减少合金元素的偏析;

[0016] (5) 合金元素均匀化退火;热加工成型后再进行固溶处理和时效处理。

[0017] 合金材质的性能是由金属材料的金相组织决定的,而一定的材料组织取决于材料的化学成分及其热处理工艺,本发明的化学成分的确切依据为:

[0018] Cr元素是本发明合金的关键元素,因为Cr保证了必须的耐高温氧化和硫化保护膜的形成。和合金中少量的Zr(0.1~0.4%),Si(最多0.5%)一起,使得高温下保护膜的保护本质更加加强和有效。这些微量元素增加了保护膜的粘附性、膜的致密性和抗分解能力。Cr含量的最小值保证了能够在合金表面形成完整Cr的氧化膜。在硫化气氛中,Cr含量的最小值应大于20.0%,Cr含量更高时加速氧化膜的形成,但是不改变合金表面氧化膜的本质。Cr含量的最大值由合金的稳定性和加工性决定,其值不超过26.0%。

[0019] Co是一种重要的基体元素,Co有益于在高温范围内热硬度和强度的保持,而且对抗高温热腐蚀有益。但是,由于Co的价格高,一般不宜添加过多,使其保持一个适宜的含量即可。Co含量的可取范围在6.0~10.0%之间。

[0020] Mo元素和W元素也是重要的固溶强化元素,含量分别控制在小于1.0%和4.0~8.0%之间,当过量加入时,对合金的抗氧化和硫化明显有害,而且可能不利于加工性能。

[0021] Nb元素在0.8~1.3%之间,是本发明合金中重要的强化元素和晶粒尺寸控制元素。一方面和Al与Ti元素一起作为沉淀强化元素,另一方面Nb和Ti与C反应形成一次碳化物(Ti,Nb)C,在热加工时作为晶粒稳定剂,控制晶粒尺寸。同时,过量的Nb降低氧化

膜的保护性能。

[0022] Al 是本发明合金的关键元素, 不仅因为 Al 有益于抗氧化, 而且它与 Ti 和 Nb 一起与 Ni 形成 γ' 强化相。Al 含量限制在 0.6-1.0% 之间。过高的 Al 含量将显著降低合金的塑性、稳定性和韧性, 降低合金的加工温度范围。同时, 在高温硫化环境中, 也因为高 Al 含量导致内氧化和硫化腐蚀增加。

[0023] Ti 元素在 0.3-0.7% 之间, 是一种重要的强化元素。Ti 元素同时也是重要的晶粒尺寸稳定剂, 与 Nb 一起形成一次碳化物 (Ti, Nb)C。Ti 含量过高时将容易发生内氧化而导致降低合金基体的塑性。

[0024] Mn 元素在合金的冶炼时作为有效的脱硫剂使用, 但在合金中, 其减少保护膜的保护作用, 因而, Mn 含量限制在 0.5% 以下, 高于此含量, 将在氧化膜中形成 $MnCr_2O_4$ 尖晶石相, 从而降低 Cr_2O_3 膜的保护性能。

[0025] Si 元素是本发明中的重要元素, 因为 Si 最终在 Cr_2O_3 保护膜的下面形成 SiO_2 层, 提高耐氧化和硫化性能, Si 含量在 0.5% 以下是有效的, 过量的 Si 将导致合金在晶界形成其他相, 并影响合金的塑性、韧性和加工能力。

[0026] Fe 元素降低合金的耐高温腐蚀性能, 其氧化后与表面的 Cr 氧化膜组成 $FeCr_2O_4$ 尖晶石相而降低 Cr_2O_3 的完整性, 因此, Fe 含量应当保持在 1.0% 以下。

[0027] Zr 元素在 0.1-0.4% 之间, 和 B 元素 (小于 0.003%) 一起有助于保持合金的高温强度和持久塑性。这些元素的过量将导致晶界液化并显著降低热加工能力。Zr 元素在上述范围内也明显增加在循环氧化 / 腐蚀条件下合金表面保护性氧化膜的粘附能力。

[0028] C 应当保持在 0.04% 以下, 与 Ti 和 Nb 一起形成一次碳化物有助于控制晶粒尺寸, 这些元素的一次碳化物在本发明合金的热加工范围 (1050-1160°C) 是稳定的。同时, 这些碳化物也有助于强化晶界提高持久性能。

[0029] Ni 元素最重要的基体组成元素, 为了保证相稳定性、足够的高温强度、塑性、韧性和良好的加工能力, 其含量必须保持在 50% 以上。

[0030] 本发明合金可以通过常规的冶炼方法制备, 优选的冶炼程序为先进进行真空感应熔炼, 在进行真空电弧重熔或电渣重熔, 尽量减少杂质元素和熔炼缺陷, 并减少合金元素的偏析。之后, 进行合金元素均匀化退火。热加工成型后再进行固溶处理和时效处理。图 1-5 为在本发明范围内冶炼的镍基合金实例的检测结果, 分别给出了合金的室温和高温的拉伸强度和拉伸塑性结果、显微组织分析结果和不同温度下的循环氧化动力学行为。

[0031] 通常而言, 本发明合金尤其适用于制造大型柴油机发动机的阀, 以及蒸汽温度达 700°C 的超超临界燃煤电厂锅炉管等长期工作在硫化气氛中的高温承压部件。

[0032] 有益效果

[0033] 与现有技术相比, 本发明具有如下优点:

[0034] 本发明合金所设定的元素组合适宜于长期在含硫气氛中应用。可以通过控制 Cr 含量范围 (20.0-26.0%), 达到不破坏合金中一些强化析出相的稳定性、不产生脆性相的目的, 同时, 通过限制一些合金化元素的范围, 如 Mo 含量小于 1.0%, W 含量在 4.0-8.0% 之间, Fe 含量小于 1.0%, C 小于 0.04%, 在上述限定的合金元素范围内, 可以获得足够的抗氧化 / 硫化性能, 又不至于影响合金的综合应用性能。一般情况下, 在尽力获得最大耐高温腐蚀性能时, 导致合金失去必需的高温强度。本发明合金通调整过析出硬化元素 Nb、Ti、Al

的平衡,在镍的基体上得到近 10%的强化相。强化元素的过量加入,提高了塑性和韧性,又保持强度和耐腐蚀性能。

附图说明

- [0035] 图 1 为本发明范围内镍基合金从室温到高温的抗拉强度和屈服强度曲线。
 [0036] 图 2 为本发明范围内镍基合金从室温到高温的拉伸塑性曲线。
 [0037] 图 3 为本发明范围内镍基合金中的时效硬化相 γ' 的形貌。
 [0038] 图 4 为本发明范围内镍基合金的显微组织图像。
 [0039] 图 5 为本发明范围内镍基合金的高温抗氧化动力学曲线。

具体实施方式

- [0040] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步详述。
 [0041] (1) 将废钢、铬铁在电炉中熔化,钢水熔清后加入镍板、钨铁、钼铁、钴铁、硅铁、锰铁,控制碳含量达到要求,炉前调整成分合格后,将熔体温度升高至 1560 ~ 1620℃,加入硅钙合金进行预脱氧,加入铝终脱氧,然后依序加入钛铁和硼铁熔化;
 [0042] (2) 当钛铁和硼铁全部熔化后,将小于 12mm 以下的颗粒状铈铁、镨、镧 (La) 或稀土元素 (Re) 稀土镁合金所组成的复合变质孕育剂用薄铁皮包好,经 160 ~ 200℃ 的温度烘烤后放在钢水包的底部,用包内冲入法对冶炼好的钢水进行变质孕育处理;
 [0043] (3) 将经过包内变质孕育处理过的钢水在砂型或金属型内浇注成铸件或自耗电极,熔体浇注温度 1400 ~ 1450℃;
 [0044] (4) 将所浇注好的自耗电极进行真空电弧重熔或电渣重熔,尽量减少杂质元素和熔炼缺陷,并减少合金元素的偏析。
 [0045] (5) 合金元素均匀化退火。热加工成型后再进行固溶处理和时效处理。
 [0046] 高强耐蚀镍基合金化学成分见表 1。
 [0047] 表 1 高强耐蚀镍基合金化学成分 (重量百分比)
 [0048]

元素	C	B	Zr	Cr	Mo	Si	Mn	Nb	W	Co	Ti	La	Ca	Al	Fe	Ni
含量	0.04	0.003	0.35	25.0	0.85	0.4	0.50	0.15	5.5	8.0	0.50	0.02	0.07	0.7	9.0	余量

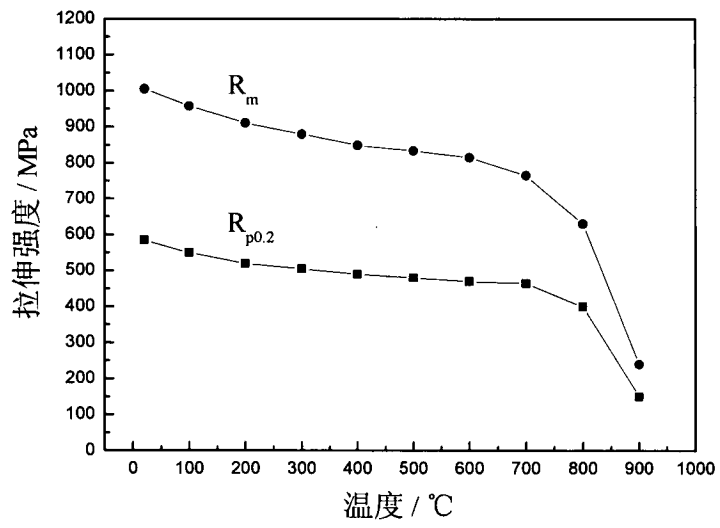


图 1

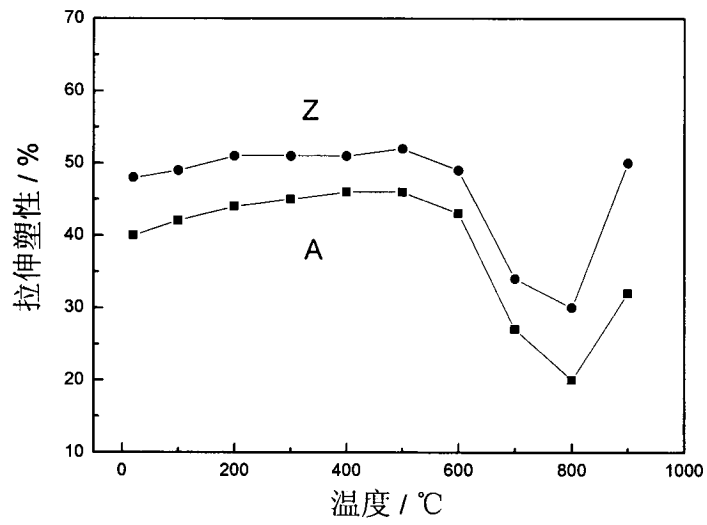


图 2

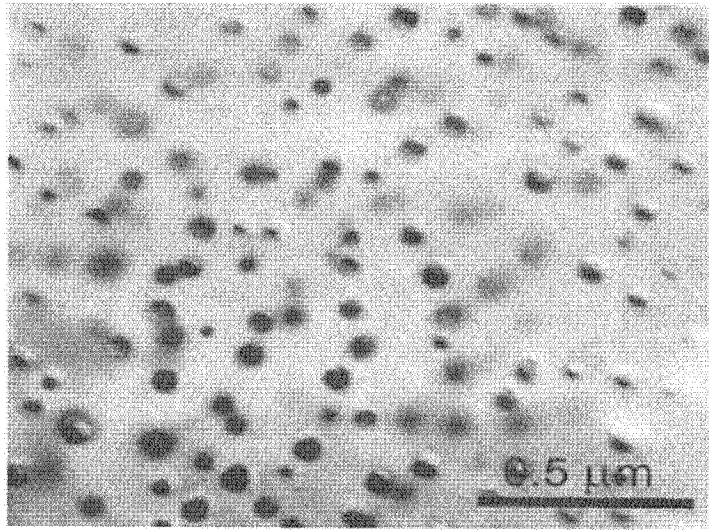


图 3

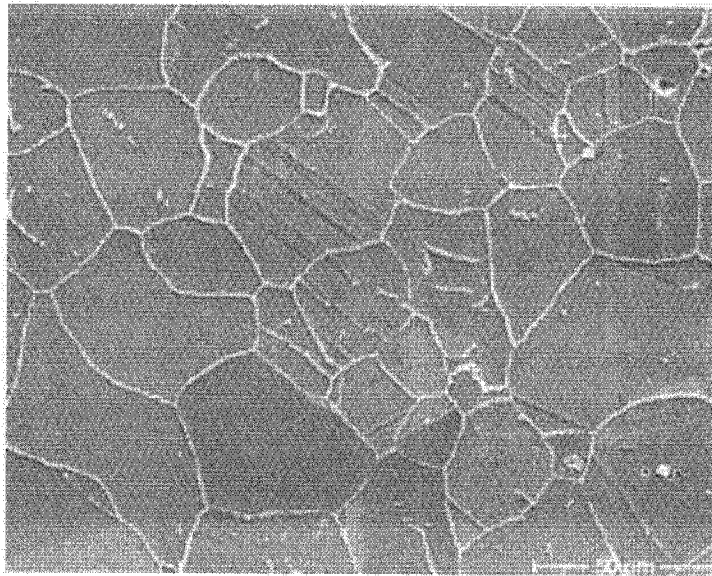


图 4

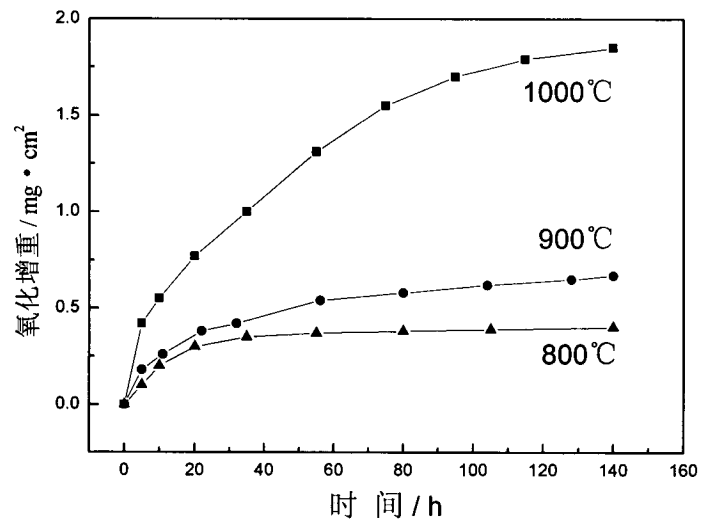


图 5