



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106636842 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(21)申请号 201610829408.9 *G22C 1/02*(2006.01)

(22)申请日 2016.09.18 *G21D 6/00*(2006.01)

(71)申请人 华能国际电力股份有限公司 *G22F 1/10*(2006.01)

地址 100031 北京市西城区复兴门南大街  
丙2号

申请人 西安热工研究院有限公司

(72)发明人 严靖博 谷月峰 袁勇 赵新宝  
党莹樱 尹宏飞 杨征 张醒兴

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任  
公司 61200

代理人 安彦彦

(51)Int. Cl.

*G22C 30/00*(2006.01)

*G22C 19/05*(2006.01)

*G22C 33/04*(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种沉淀强化高碳奥氏体耐热钢及其制备方法

(57)摘要

一种新型沉淀强化高碳奥氏体耐热钢,合金成分按质量百分比满足如下范围要求:C:0.5~0.8%,Cr:24~28%,Ni:35~50%,Co:≤3.0%,Mn:≤2.0%,Si:1.5~3.0%,Nb:≤1.0%,W:≤7.5%,Ti:0.5~2.5%,余量为Fe。其中Ti、Nb含量满足Ti/Nb≥0.7;Ti+Nb≥2。采用该工艺制备的合金在保障较高碳化物体积分数的前提下消除了铸态合金组织中粗大的共晶碳化物,并由于合金中均匀弥散分布大量(Nb,Ti)C,抑制了Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>粗化长大,对合金组织与性能稳定性起到了良好的效果。

1. 一种沉淀强化高碳奥氏体耐热钢,其特征在于:按质量百分数计,该耐热钢成分中各元素含量满足:C:0.5~0.8%,Cr:24~28%,Ni:35~50%,Co:≤3.0%,Mn:≤2.0%,Si:1.5~3.0%,Nb:≤1.5%,W:≤7.5%,Ti:0.5~2.5%,余量为Fe;其中,Ti、Nb质量百分比含量满足 $Ti/Nb \geq 0.7$ ;同时, $Ti+Nb \geq 2$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种沉淀强化高碳奥氏体耐热钢,其特征在于:按质量百分数计,该耐热钢成分中各元素含量满足:C:0.5~0.8%,Cr:24~28%,Ni:35~50%,Co:≤3.0%,Mn:≤2.0%,Si:1.5~3.0%,Nb:≤1.5%,W:5~7.5%,Ti:0.5~2.5%,余量为Fe;其中,Ti、Nb质量百分比含量满足 $Ti/Nb \geq 0.7$ ;同时, $Ti+Nb \geq 2$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种沉淀强化高碳奥氏体耐热钢,其特征在于:该耐热钢的铸态组织由奥氏体基体以及(Nb,Ti)C与 $Cr_{23}C_6$ 两种碳化物构成;并且碳化物体积分数不低于12%,且(Nb,Ti)C占碳化物体积百分比不低于30%。

4. 根据权利要求3所述的一种沉淀强化高碳奥氏体耐热钢,其特征在于:所述(Nb,Ti)C均匀弥散分布于晶粒内部,其平均尺寸不超过5微米;Ti作为形核质点存在于(Nb,Ti)C颗粒中心位置,并且其平均尺寸不大于1微米; $Cr_{23}C_6$ ;呈鱼骨状弥散分布于晶内,其平均尺寸小于10微米。

5. 根据权利要求1所述的一种沉淀强化高碳奥氏体耐热钢,其特征在于:该耐热钢的硬度不低于240HV,在1000℃及1100℃屈服强度分别高于60MPa及35MPa,在1050℃时氧化速率低于 $1.8 \times 10^{-11} g^2 cm^{-4} s^{-1}$ 。

6. 根据权利要求1所述的一种沉淀强化高碳奥氏体耐热钢,其特征在于:当耐热钢服役温度高于900℃时,在使用前先进行1080~1120℃/3~5h固溶处理。

7. 一种如权利要求1所述的沉淀强化高碳奥氏体耐热钢的制备方法,其特征在于:采用感应炉熔炼制备时,钢液浇注温度控制在1560~1630℃范围内。

8. 根据权利要求7所述的沉淀强化高碳奥氏体耐热钢的制备方法,其特征在于:熔炼后采用连铸工艺制备时,连铸拉胚速度低于1.2m/min。

## 一种沉淀强化高碳奥氏体耐热钢及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于材料及材料制备领域,涉及一种具有高体积分数且尺寸细小稳定的碳化物沉淀强化新型奥氏体耐热钢,具体涉及一种沉淀强化高碳奥氏体耐热钢,特别适用于高温工况下长期使用的部件,如乙烯生产中的裂解炉管与制氢转化炉管、火力发电机组中煤粉燃烧器喷嘴与锅炉再热器、玻璃纤维行业中的离心器等部件。

### 背景技术

[0002] 合金在高温工况下长期服役时,较高体积分数的碳化物是合金获得良好高温强度的重要保障。目前在高温下使用的耐热钢普遍具有较高的Cr、C含量,通过在晶界处形成大尺寸的初生 $Cr_{23}C_6$ 及晶界处析出细小弥散分布的二次 $Cr_{23}C_6$ 而使合金获得优异的高温强度性能。然而,合金在高温或低温高应力条件下长期服役时, $Cr_{23}C_6$ 具有较高的粗化长大倾向,进而导致合金性能随着使用时间的延长而迅速下降。此外,晶界处形成较大尺寸的 $Cr_{23}C_6$ 会造成其界面处Cr元素贫瘠,进而导致合金出现敏化现象,对材料抗腐蚀性能造成不利影响。为使合金在高温下获得更加稳定的组织与性能,近年来人们进行了一系列尝试,结果证实Nb元素的添加可以在晶界形成与碳化铬交替分布的NbC。由于后者在高温下十分稳定,在服役期间其尺寸变化不大,同时在很大程度上抑制了 $Cr_{23}C_6$ 的粗化长大。其中,最具有代表性的是向HP40合金铸管中添加少量的Nb元素,得到具有更高组织稳定性及持久塑性的HP40Nb合金,从而使材料获得更长的服役寿命。

[0003] 尽管如此,目前使用的高C含量奥氏体钢中碳化物尺寸仍然较大。这些碳化物在凝固过程中由液相直接形成,无法通过固溶处理将其消除。这些粗大的初生碳化物往往会带来许多其它问题,例如合金在变形过程中其阻碍位错移动,进而导致位错塞积并造成应力集中,最终促进裂纹萌生并沿碳化物扩展;同时,合金在热应力作用下较大尺寸的碳化物也会对合金的热疲劳性能造成较大的不利影响;此外,较大尺寸的碳化物也会对合金的加工性能带来较高难度。因此,在保证碳化物体积分数的基础上,进一步改善合金组织尤其是细化碳化物尺寸,对材料的加工及使用性能具有重要影响。

[0004] 向合金钢液中添加变质剂可以使合金铸态组织得到显著细化,但变质剂的加入有可能以夹杂的形式存在于合金中,对材料的力学性能造成严重危害。稀土元素的添加可以从液相中形成稀土碳化物,进而作为形核质点促进碳化物尺寸细化。然而,少量加入稀土元素对合金组织细化的效果有限,而过量加入稀土则会对合金性能带来不利影响。

### 发明内容

[0005] 为克服现有技术中的问题,本发明的目的在于提供一种沉淀强化高碳奥氏体耐热钢,通过调整Ti、Nb质量百分含量,确保合金凝固时TiC作为形核质点而起到充分细化碳化物的效果;同时,确保合金中含有足够体积分数的MC型碳化物,从而获得稳定的合金组织性能的目的。

[0006] 为了实现以上发明目的,本发明所采用的技术方案为:

[0007] 一种沉淀强化高碳奥氏体耐热钢,按质量百分数计,该耐热钢成分中各元素含量满足:C:0.5~0.8%,Cr:24~28%,Ni:35~50%,Co: $\leq 3.0\%$ ,Mn: $\leq 2.0\%$ ,Si:1.5~3.0%,Nb: $\leq 1.5\%$ ,W: $\leq 7.5\%$ ,Ti:0.5~2.5%,余量为Fe;其中,Ti、Nb质量百分比含量满足 $Ti/Nb \geq 0.7$ ;同时, $Ti+Nb \geq 2$ 。

[0008] 本发明进一步的改进在于,按质量百分数计,该耐热钢成分中各元素含量满足:C:0.5~0.8%,Cr:24~28%,Ni:35~50%,Co: $\leq 3.0\%$ ,Mn: $\leq 2.0\%$ ,Si:1.5~3.0%,Nb: $\leq 1.5\%$ ,W: $\leq 7.5\%$ ,Ti:0.5~2.5%,余量为Fe;其中,Ti、Nb质量百分比含量满足 $Ti/Nb \geq 0.7$ ;同时, $Ti+Nb \geq 2$ 。

[0009] 本发明进一步的改进在于,该耐热钢的铸态组织由奥氏体基体以及(Nb,Ti)C与 $Cr_{23}C_6$ 两种碳化物构成;并且碳化物体积分数不低于12%,且(Nb,Ti)C占碳化物体积百分比不低于30%。

[0010] 本发明进一步的改进在于,所述(Nb,Ti)C均匀弥散分布于晶粒内部,其平均尺寸不超过5微米;Ti作为形核质点存在于(Nb,Ti)C颗粒中心位置,并且其平均尺寸不大于1微米; $Cr_{23}C_6$ ;呈鱼骨状弥散分布于晶内,其平均尺寸小于10微米。

[0011] 本发明进一步的改进在于,该耐热钢的硬度不低于240HV,在1000℃及1100℃屈服强度分别高于60MPa及35MPa,在1050℃时氧化速率低于 $1.8 \times 10^{-11} g^2 cm^{-4} s^{-1}$ 。

[0012] 本发明进一步的改进在于,当耐热钢服役温度高于900℃时,在使用前先进行1080~1120℃/3~5h固溶处理。

[0013] 一种沉淀强化高碳奥氏体耐热钢的制备方法,采用感应炉熔炼制备时,钢液浇注温度控制在1560~1630℃范围内。

[0014] 本发明进一步的改进在于,熔炼后采用连铸工艺制备时,连铸拉坯速度低于1.2m/min。

[0015] 本发明和现有技术相比所具有的有益效果在于:本发明在HP40Nb合金的基础上,调整合金中Ni、Cr、C、W以促进合金获得更好的高温性能及组织稳定性,同时添加较高的Ti元素并筛选合理的Ti/Nb,Ti、Nb质量百分含量满足 $Ti/Nb \geq 0.7$ ,以确保合金凝固时TiC作为形核质点而起到充分细化碳化物的效果;同时, $Ti+Nb \geq 2$ 以确保合金中含有足够体积分数的MC型碳化物,从而获得稳定的合金组织性能的目的。由于TiC具有极高的熔点与良好的稳定性,当Ti含量达到一定程度后其可以以细小TiC(平均尺寸不大于1微米)的形式由液相直接析出并作为形核质点促进碳化物细化。在此基础上通过固溶处理现在大块初生碳化铬体积分数在较低的范围,最终获得具有良好组织稳定性与高温强度性能的新型耐热钢。本发明还具有以下优点:

[0016] 1. 本发明所述耐热钢具备较高的碳化物体积分数,同时碳化物尺寸细小且弥散分布于晶粒内部。

[0017] 2. 本发明所述耐热钢服役期间具有良好的组织稳定性,碳化物生长速率缓慢。

[0018] 3. 按本发明所述方法制备的合金在保障较高碳化物体积分数的前提下消除了铸态合金组织中粗大的共晶碳化物,并由于合金中均匀弥散分布大量(Nb,Ti)C,抑制了 $Cr_{23}C_6$ 粗化长大,对合金组织与性能稳定性起到了良好的效果,具备良好的综合性能及组织稳定性,其硬度不低于240HV,在1000℃及1100℃屈服强度分别高于60MPa及35MPa,在1050℃时氧化速率低于 $1.8 \times 10^{-11} g^2 cm^{-4} s^{-1}$ 。本发明所述合金适用于高温工况下长期使用的部件,如

乙烯生产中的裂解炉管与制氢转化炉管、火力发电机组中煤粉燃烧器喷嘴与锅炉再热器、玻璃纤维行业中的离心器等部件。

[0019] 进一步的,固溶处理后沿晶界析出大量不连续(Nb,Ti)C,而晶内(Nb,Ti)C尺寸改变不明显,同时晶内 $Cr_{23}C_6$ 大量溶解,其占碳化物比例不高于20%。

### 附图说明

[0020] 图1为实施例1合金微观组织分析。

[0021] 图2为实施例2合金中TiC作为形核质点存在于NbC核心位置。

[0022] 图3为实施例3合金固溶处理后碳化物形貌。

### 具体实施方式

[0023] 下面结合实施例对本发明作进一步详细说明。

[0024] 实施例1

[0025] 本实施例的沉淀强化高碳奥氏体耐热钢,按质量百分比计,包括:C:0.7%,Cr:25%,Ni:45%,Mn:1.0%,Si:2.5%,Nb:1.0%,W:5.0%,Ti:1.0%,余量为Fe。此实施例中,Ti、Nb质量百分比含量满足 $Ti/Nb \geq 0.7$ ,且 $Ti+Nb \geq 2$ 。

[0026] 本实施例耐热钢的制备方法包括以下步骤:

[0027] 1) 原料配制:成分按质量百分比包括:C:0.7%,Cr:25%,Ni:45%,Mn:1.0%,Si:2.5%,Nb:1.0%,W:5.0%,Ti:1.0%,余量为Fe,按上述质量百分比配制合金;

[0028] 2) 熔炼步骤:将上述成分中除Si和Mn以外的所有元素采用感应炉将配制的合金熔炼成合金母液,钢液达到1500℃以上后加入硅和锰脱氧,并控制母液中P、S杂质元素的质量百分比含量均 $< 0.03\%$ ,随后在钢液温度达到1580℃后出炉浇注。

[0029] 实施例2

[0030] 本实施例的沉淀强化高碳奥氏体耐热钢,按质量百分比计,包括:C:0.75%,Cr:28%,Ni:48%,Mn:1.5%,Si:2.1%,Nb:0.5%,W:7.5%,Ti:1.6%,余量为Fe。

[0031] 本实施例耐热钢的制备方法包括以下步骤:

[0032] 1) 原料配制:成分按质量百分比包括:C:0.75%,Cr:28%,Ni:48%,Mn:1.5%,Si:2.1%,Nb:0.5%,W:7.5%,Ti:1.6%,余量为Fe,按上述质量百分比配制合金;

[0033] 2) 熔炼步骤:将上述成分中除Si和Mn以外的所有元素采用感应炉将配制的合金熔炼成合金母液,钢液达到1500℃以上后加入硅和锰脱氧,并控制母液中P、S杂质元素的质量百分比含量均 $< 0.03\%$ ,随后在钢液温度达到1600℃后出炉浇注。

[0034] 实施例3

[0035] 本实施例的沉淀强化高碳奥氏体耐热钢,按质量百分比包括:C:0.75%,Cr:27%,Ni:49%,Mn:1.2%,Si:2.4%,Nb:1.2%,W:7.0%,Ti:0.9%,余量为Fe。

[0036] 本实施例耐热钢的制备方法包括以下步骤:

[0037] 1) 原料配制:成分按质量百分比包括:C:0.75%,Cr:27%,Ni:49%,Mn:1.2%,Si:2.4%,Nb:1.2%,W:7.0%,Ti:0.9%,余量为Fe,按上述质量百分比配制合金;

[0038] 2) 熔炼步骤:将上述成分中除Si和Mn以外的所有元素采用感应炉将配制的合金熔炼成合金母液,合金母液达到1500℃以上后加入硅和锰脱氧,并控制母液中P、S杂质元素的

质量百分比含量均 $<0.03\%$ ，随后在钢液温度达到 $1600^{\circ}\text{C}$ 后出炉浇注。

[0039] 3) 固溶处理：将步骤2) 出炉浇注后的合金锭放入热处理炉中，以 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $1000^{\circ}\text{C}$ 后，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $1100^{\circ}\text{C}$ ，并在 $1100^{\circ}\text{C}$ 保温5小时后，空冷至室温。

[0040] 参见表1，对实施例1-3的合金材料力学性能分别进行了测试，可见合金在 $1000-1100^{\circ}\text{C}$ 范围内具备了优异的高温强度性能，测试合金在 $1000^{\circ}\text{C}$ 及 $1100^{\circ}\text{C}$ 时压缩屈服强度分别高于 $60\text{MPa}$ 及 $35\text{MPa}$ ，合金硬度不低于 $240\text{HV}$ 。

[0041] 参见图1，对实施例1所述合金的微观组织进行了观察，合金铸态组织由奥氏体基体以及 $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{C}$ 与 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 两种碳化物构成。 $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{C}$ 均匀弥散分布于晶粒内部， $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 尺寸相对较大，呈鱼骨状弥散分布于晶内。

[0042] 参见图2，对实施例2所述合金微观组织进行观察，晶界 $\text{NbC}$ 核心处可见尺寸细小的 $\text{TiC}$ ，且其尺寸未超过1微米。

[0043] 参见图3，对实施例3所述合金微观组织进行观察，固溶处理后沿晶界析出大量不连续 $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{C}$ ，而晶内 $(\text{Nb}, \text{Ti})\text{C}$ 尺寸改变不明显，同时晶内 $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 大量溶解，其占碳化物比例不高于 $20\%$ 。

[0044] 表1实施例合金力学性能测试结果

|              | 屈服强度 /MPa              |                        | 显微硬度 /HV |
|--------------|------------------------|------------------------|----------|
|              | $1000^{\circ}\text{C}$ | $1100^{\circ}\text{C}$ |          |
| [0045] 实施例 1 | 66                     | 38                     | 242      |
| 实施例 2        | 60                     | 36                     | 256      |
| 实施例 3        | 87                     | 44                     | 293      |

[0046] 本发明耐热钢熔炼后采用连铸工艺制备时，连铸拉胚速度应低于 $1.2\text{m}/\text{min}$ 。

[0047] 实施例4

[0048] 本实施例的沉淀强化高碳奥氏体耐热钢，按质量百分比包括： $\text{C}:0.5\%$ ， $\text{Cr}:24\%$ ， $\text{Ni}:35\%$ ， $\text{Co}:1.0\%$ ， $\text{Mn}:0.1\%$ ， $\text{Si}:3\%$ ， $\text{Nb}:0.2\%$ ， $\text{W}:1.0\%$ ， $\text{Ti}:2\%$ ，余量为 $\text{Fe}$ 。

[0049] 本实施例耐热钢的制备方法包括以下步骤：

[0050] 1) 原料配制：成分按质量百分比包括： $\text{C}:0.5\%$ ， $\text{Cr}:24\%$ ， $\text{Ni}:35\%$ ， $\text{Co}:1.0\%$ ， $\text{Mn}:0.1\%$ ， $\text{Si}:3\%$ ， $\text{Nb}:0.2\%$ ， $\text{W}:1.0\%$ ， $\text{Ti}:2\%$ ，余量为 $\text{Fe}$ 。按上述质量百分比配制合金；

[0051] 2) 熔炼步骤：将上述成分中除 $\text{Si}$ 和 $\text{Mn}$ 以外的所有元素采用感应炉将配制的合金熔炼成合金母液，合金母液达到 $1500^{\circ}\text{C}$ 以上后加入硅和锰脱氧，并控制母液中 $\text{P}$ 、 $\text{S}$ 杂质元素的质量百分比含量均 $<0.03\%$ ，随后在钢液温度达到 $1560^{\circ}\text{C}$ 后出炉浇注。

[0052] 3) 固溶处理：将步骤2) 出炉浇注后的合金锭放入热处理炉中，以 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $1000^{\circ}\text{C}$ 后，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 $1080^{\circ}\text{C}$ ，并在 $1080^{\circ}\text{C}$ 保温5小时后，空冷至室温。

[0053] 熔炼后采用连铸工艺制备时，连铸拉胚速度低于 $1.2\text{m}/\text{min}$ 。

[0054] 实施例5

[0055] 本实施例的沉淀强化高碳奥氏体耐热钢，按质量百分比包括： $\text{C}:0.8\%$ ， $\text{Cr}:28\%$ ，

Ni:50%,Co:2.0%,Mn:1%,Si:1.5%,Nb:1%,W:0.1%,Ti:2.5%,余量为Fe。

[0056] 本实施例耐热钢的制备方法包括以下步骤:

[0057] 1) 原料配制:成分按质量百分比包括:C:0.8%,Cr:28%,Ni:50%,Co:2.0%,Mn:1%,Si:1.5%,Nb:1%,W:0.1%,Ti:2.5%,余量为Fe。

[0058] 2) 熔炼步骤:将上述成分中除Si和Mn以外的所有元素采用感应炉将配制的合金熔炼成合金母液,合金母液达到1500℃以上后加入硅和锰脱氧,并控制母液中P、S杂质元素的质量百分比含量均<0.03%,随后在钢液温度达到1630℃后出炉浇注。

[0059] 3) 固溶处理:将步骤2) 出炉浇注后的合金锭放入热处理炉中,以50℃/min的速度升温至1000℃后,以10℃/min的速度升温至1120℃,并在1120℃保温3小时后,空冷至室温。

[0060] 实施例6

[0061] 本实施例的沉淀强化高碳奥氏体耐热钢,按质量百分比包括:C:0.6%,Cr:26%,Ni:40%,Co:3%,Mn:2%,Si:1.8%,Nb:1.2%,W:3.0%,Ti:0.9%,余量为Fe。

[0062] 本实施例耐热钢的制备方法包括以下步骤:

[0063] 1) 原料配制:成分按质量百分比包括:C:0.6%,Cr:26%,Ni:40%,Co:3%,Mn:2%,Si:1.8%,Nb:1.2%,W:3.0%,Ti:0.9%,余量为Fe。

[0064] 2) 熔炼步骤:将上述成分中除Si和Mn以外的所有元素采用感应炉将配制的合金熔炼成合金母液,合金母液达到1500℃以上后加入硅和锰脱氧,并控制母液中P、S杂质元素的质量百分比含量均<0.03%,随后在钢液温度达到1600℃后出炉浇注。

[0065] 3) 固溶处理:将步骤2) 出炉浇注后的合金锭放入热处理炉中,以50℃/min的速度升温至1000℃后,以10℃/min的速度升温至1100℃,并在1100℃保温4小时后,空冷至室温。

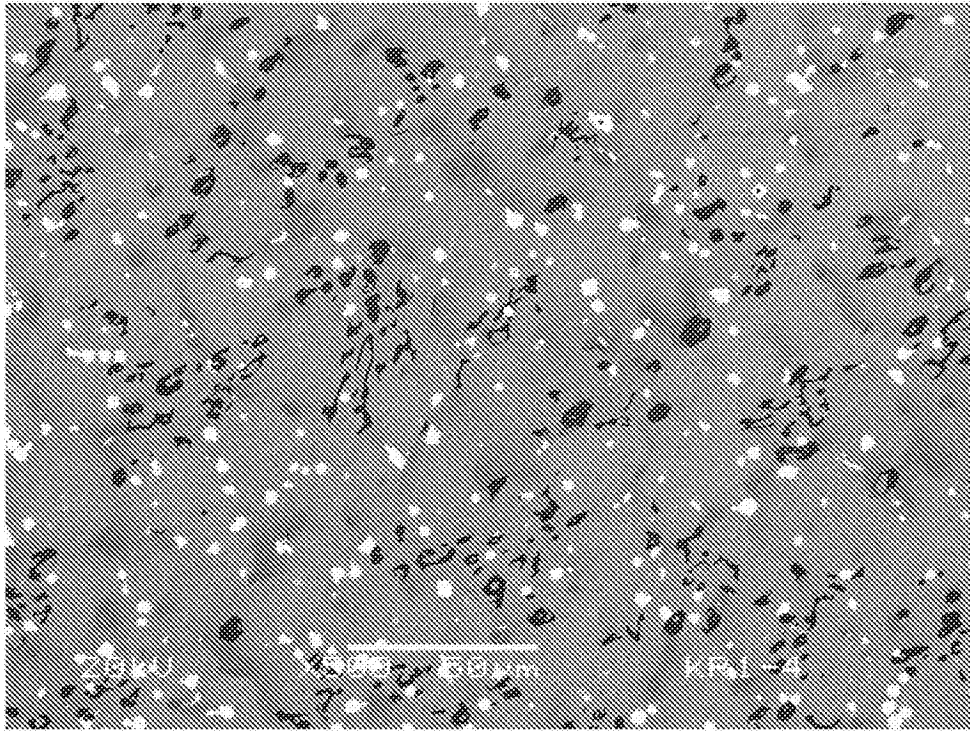


图1

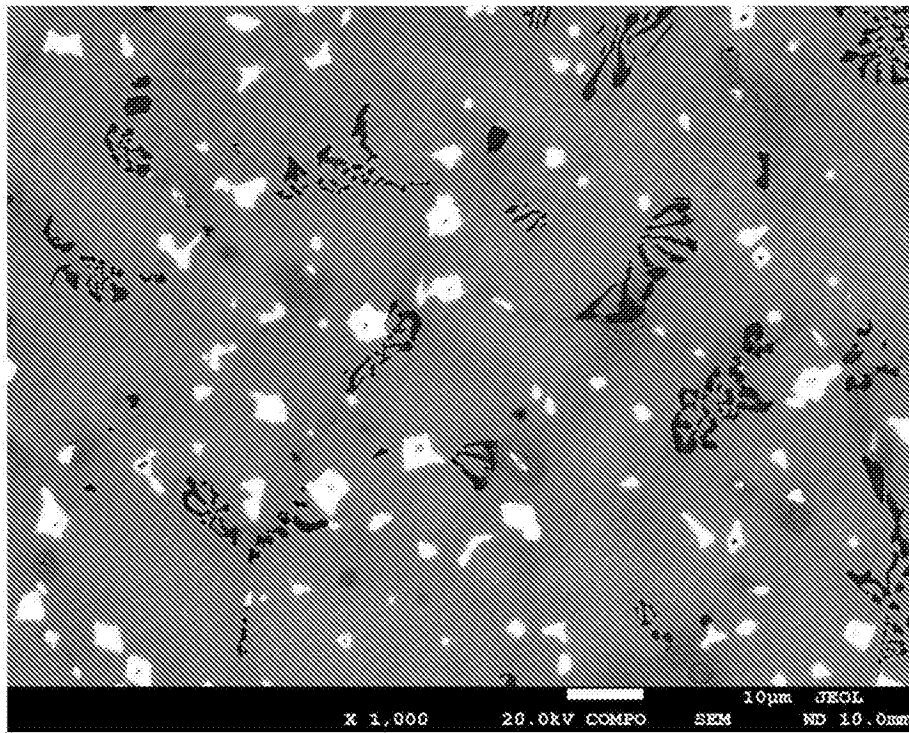


图2



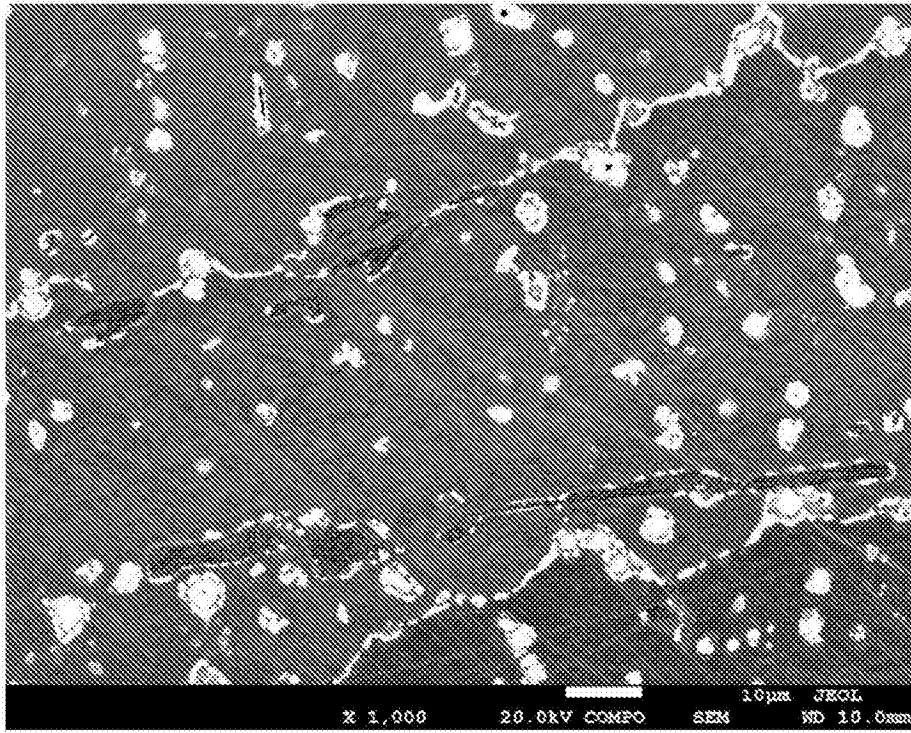


图3