



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110527913 B

(45) 授权公告日 2021.03.23

(21) 申请号 201910908143.5

US 3826689 A,1974.07.30

(22) 申请日 2019.09.24

CN 102744530 A,2012.10.24

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 109790610 A,2019.05.21

申请公布号 CN 110527913 A

CN 103890214 A,2014.06.25

(43) 申请公布日 2019.12.03

CN 1340109 A,2002.03.13

(73) 专利权人 沈阳工业大学

JP S61183449 A,1986.08.16

地址 110870 辽宁省沈阳市沈阳经济技术  
开发区沈辽西路111号

JP 6552385 B2,2019.07.31

JP 3790398 B2,2006.06.28

(72) 发明人 苏允海 戴志勇 刘韞琦 梁学伟

刘政军等.A1元素对高强钢药芯焊丝焊缝金  
属组织和性能的影响.《焊接》.2019,

杨太森 武兴刚 魏祖勇

张玉碧等.时效强化型Fe-Ni-Cr基高温耐蚀  
合金冶金工艺及热处理研究.《稀有金属》.2016,

(74) 专利代理机构 沈阳亚泰专利商标代理有限

Yansen HA0Yansen HA0等.Solidification

公司 21107

Structures of Fe-Cr-Ni-Mo-N Super-

代理人 史力伏

austenitic Stainless Steel Processed by

(51) Int.Cl.

Twin-roll Strip Casting and Ingot Casting

C22C 38/02 (2006.01)

(续)

and Their Segregation Evolution

(56) 对比文件

Behaviors.《ISIJ International》.2018,

WO 2019098034 A1,2019.05.23

Hua A等.Effects of O2-additive on

JP 5324149 B2,2013.10.23

corrosion behavior of Fe-Cr-Ni alloy in

US 2004120843 A1,2004.06.24

molten fluoride salts.《Corrosion

CN 109570765 A,2019.04.05

Science》.2019,

JP 3736721 B2,2006.01.18

审查员 李微

CN 109778048 A,2019.05.21

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种新型Fe-Ni-Cr-N合金及制备方法

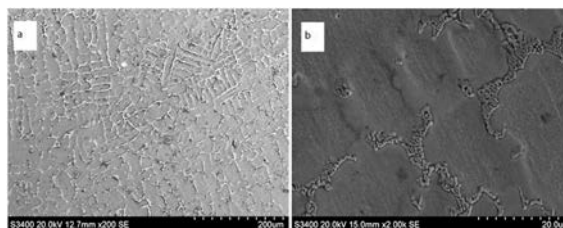
液中腐蚀电流密度为 $1.04 \times 10^{-7} \sim 7.65 \times 10^{-7}$  mA/

(57) 摘要

本发明属于合金材料技术领域,具体涉及一  
种高温强度、高温耐蚀性能优异的新型Fe-Ni-  
Cr-N合金及制备方法。一种新型Fe-Ni-Cr-N合  
金,按重量百分比计,该合金化学成分组成如下:

417.41~431.38MPa,抗拉强度为651.13~  
743.36MPa,具有良好的屈服强度、抗拉强度和耐  
腐蚀性能。

C:0.02wt%以下、Si:0.6wt%以下、Mn:1.0~  
4.0wt%、Cu:1.5wt%以下、Ni:26~33wt%、Cr:18~  
26wt%、Mo:2~5wt%、Nb:2~4wt%、N:0.4~0.8wt%、  
Al:0.1~0.5wt%、Ti:0.4~1.1wt%、Ti/Al:2.0~2.5  
且Ti+Al:1.2~1.8wt%、(Ti+Al)/N:1.8~5.0、V:  
0.06~0.10wt%,其余为Fe及不可避免杂质。本发  
明制备出的新型Fe-Ni-Cr-N合金在3.5%NaCl溶



CN 110527913 B

[接上页]

(51) Int.Cl.

*G22C 38/04* (2006.01)

*G22C 38/06* (2006.01)

*G22C 38/42* (2006.01)

*G22C 38/44* (2006.01)

*G22C 38/48* (2006.01)

*G22C 38/50* (2006.01)

*G22C 38/58* (2006.01)

*G21D 6/00* (2006.01)

*G22C 1/03* (2006.01)

*G22C 30/02* (2006.01)

*G22C 33/06* (2006.01)

*G22F 1/00* (2006.01)

1. 一种Fe-Ni-Cr-N合金,其特征在于,由以下组分按重量百分比组成:C:0.02wt%以下、Si:0.6wt%以下、Mn:1.0~4.0wt%、Cu:1.5wt%以下、Ni:26~33wt%、Cr:18~26wt%、Mo:2~5wt%、Nb:2~4wt%、N:0.4~0.8wt%、Al:0.1~0.5wt%、Ti:0.4~1.1wt%、Ti/Al:2.0~2.5且Ti+Al:1.2~1.8wt%、(Ti+Al)/N:1.8~5.0、V:0.06~0.10wt%,其余为Fe及不可避免杂质。

2. 如权利要求1所述的一种Fe-Ni-Cr-N合金的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

- (1) 按化学成分计算并称取合金元素原料,其中N元素是以MnN是N形式加入的;
- (2) 将除MnN以外的合金元素原料混合,抽真空至真空度小于10Pa后,开始送电化料;
- (3) 原料全部熔化后进行提温精炼,得合金液A;
- (4) 降温至合金液A表面结膜,停止抽真空,充入惰性气体;
- (5) 送电冲膜使膜熔融,然后加入MnN,得到成分均匀的合金液B;
- (6) 将合金液B冷却,得合金锭;
- (7) 将合金锭进行固溶处理,然后冷却。

3. 根据权利要求2所述的Fe-Ni-Cr-N合金的制备方法,其特征在于,所述MnN为粉末,粒度为100目。

4. 根据权利要求2所述的Fe-Ni-Cr-N合金的制备方法,其特征在于,所述各合金元素原料均为粉末,粒度为100目。

5. 根据权利要求2所述的Fe-Ni-Cr-N合金的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,精炼温度为1600~1650℃,精炼时间为2~4min。

6. 根据权利要求2所述的Fe-Ni-Cr-N合金的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中,所述表面结膜是指合金液表面开始凝固形成一层半固体膜,内部液体并未凝固的状态。

7. 根据权利要求2所述的Fe-Ni-Cr-N合金的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中,充入的惰性气体为96%Ar+4%N<sub>2</sub>,至炉内真空度为0.08~0.10MPa。

8. 根据权利要求2所述的Fe-Ni-Cr-N合金的制备方法,其特征在于,所述步骤(5)中,加入的MnN用于提供合金中的全部N元素和部分Mn元素。

9. 根据权利要求2所述的Fe-Ni-Cr-N合金的制备方法,其特征在于,所述步骤(7)中,固溶温度为1100℃,保温2小时,冷却方式为水冷。

10. 一种Fe-Ni-Cr-N合金,其特征在于,由以下组分按重量百分比组成:C:0.02wt%, 0.5wt%N, 32wt%Ni, 0.3wt%Si, 3wt%Mo, 2wt%Nb, 1.0wt%Cu, 18wt%Cr, 0.06wt%V, 1.0wt%Ti, 0.5wt%Al, 3.0wt%Mn,其余为Fe及不可避免杂质。

## 一种新型Fe-Ni-Cr-N合金及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于合金材料技术领域,具体涉及一种高温强度、高温耐蚀性能优异的新型Fe-Ni-Cr-N合金及制备方法。

### 技术背景

[0002] 镍基高温合金由于在高于600℃的环境中具有优异的抗氧化抗热腐蚀性能、卓越的抗蠕变抗热疲劳性能以及良好的组织稳定性,因此被普遍应用于航空发动机以及工业地面燃机的关键零部件中。近年来,随着对发动机燃烧效率以及推重比要求的不断提高,涡轮进口温度也越来越高,这就导致适配高推重比发动机热端部件材料的承温水平不断增加。因此,只有不断优化和改进合金的成分及生产工艺,才能促使发动机燃烧效率以及推重比不断提升。另一方面,由于国内镍资源匮乏,需要大量的进口来维持需求,这就导致成本提高,成为镍基高温合金产业发展的瓶颈。在即保证性能不变又降低成本的前提下,寻找新的元素代替镍元素是目前工业生产的主要发展方向。

[0003] 氮和镍一样,同样是强烈形成奥氏体并扩大相区的元素,且其能力远远大于镍。在双相不锈钢中,在高温下氮稳定奥氏体的能力也比镍大。因为氮的奥氏体形成能力与碳相当,是镍的30倍。除此之外,氮作为固溶强化元素提高镍基合金的强度,但并不显著损害钢的塑性和韧性,同时,氮提高钢的耐腐蚀性能,特别是局部腐蚀。

[0004] 例如在专利文献1中,公开一种在现有技术的基础上进一步提高钢中含氮量的方法,为高氮钢的制备提供了一种新的思路。

[0005] 另外,在专利文献2中,公开一种高硬度、耐蚀的Ni-Cr-Fe合金及其制备方法。

[0006] 【现有技术文献】

[0007] 【专利文献】

[0008] 【专利文献1】由昆明理工大学申请专利《一种高氮钢的制备方法》,专利号:CN 104862447 B。

[0009] 【专利文献2】由江苏飞跃机泵集团有限公司申请专利《一种高硬度、耐蚀的Ni-Cr-Fe合金及其制备方法》,专利号:CN 109778048 A。

[0010] 但是,专利文献1所公开的高氮钢制备方法,虽然采用添加N元素,但设计思想并未将其替代Ni作为重点,且该专利文献是为解决高氮钢制备过程中出现气孔等问题,与本发明用于高温的合金设计思路不同。另外,专利文献2所公开的高硬度、耐蚀的Ni-Cr-Fe合金,虽然制备方法相似,但是具体配方和制备细节不同,且该专利文献中制备的合金与本发明采用N替代Ni的设计思想不同,且并未提出满足高温条件下的使用要求。

### 发明内容

[0011] 鉴于上述实际情况,本发明目的在于提供一种高温强度、高温耐蚀性能优异的新型Fe-Ni-Cr-N合金,所制备的合金在高温环境下具有优异的屈服强度、抗拉强度和耐腐蚀性能。具体地说,在600-700℃温度区间,该新型合金的高温性能好于316L奥氏体不锈钢和

部分镍基高温合金。

[0012] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0013] 一种新型Fe-Ni-Cr-N合金,按重量百分比计,该合金化学成分组成如下:C:0.02wt%以下、Si:0.6wt%以下、Mn:1.0~4.0wt%、Cu:1.5wt%以下、Ni:26~33wt%、Cr:18~26wt%、Mo:2~5wt%、Nb:2~4wt%、N:0.4~0.8wt%、Al:0.1~0.5wt%、Ti:0.4~1.1wt%、Ti/Al:2.0~2.5且Ti+Al:1.2~1.8wt%、(Ti+Al)/N:1.8~5.0、V:0.06~0.10wt%,其余为Fe及不可避免杂质。

[0014] 所述新型Fe-Ni-Cr-N合金的制备方法,包括如下步骤:

[0015] (1) 按化学成分计算并称取合金元素原料,其中N元素是以MnN形式加入的;

[0016] (2) 将除MnN以外的合金元素原料混合,抽真空至真空度小于10Pa后,开始送电化料;

[0017] (3) 原料全部熔化后进行提温精炼,得合金液A;

[0018] (4) 降温至合金液A表面结膜,停止抽真空,充入惰性气体;

[0019] (5) 送电冲膜使膜熔融,然后加入MnN,得成分均匀合金液B;

[0020] (6) 将合金液B冷却,得合金锭;

[0021] (7) 将合金锭进行固溶处理,然后冷却。

[0022] 所述MnN为粉末,粒度为100目。

[0023] 所述各合金元素原料均为粉末,粒度为100目。

[0024] 上述步骤(3)中,精炼温度为1600~1650℃,精炼时间为2~4min。

[0025] 上述步骤(4)中,所述表面结膜是指合金液表面开始凝固形成一层半固体膜,内部液体并未凝固的状态。

[0026] 上述步骤(4)中,充入的惰性气体为96%Ar+4%N<sub>2</sub>,至炉内真空度为0.08~0.10MPa。

[0027] 上述步骤(5)中,加入的MnN用于提供合金中的全部N元素和部分Mn元素。

[0028] 上述步骤(7)中,固溶温度为1100℃,保温2小时,冷却方式优选水冷。

[0029] 本发明合金成分具有以下特点:

[0030] 以Fe-Ni-Cr-N系合金为基础,加入Mo、Mn、V、Ti、Al、Nb、Si、Cu元素进行合金化,提高合金的高温性能和耐蚀性能。从单个元素作用而言,N不仅具有扩大奥氏体相区的作用,同时还具有能够稳定奥氏体组织的能力,氮可以作为替换Ni元素达到节省成本的作用,同时氮还可以抑制马氏体和形变马氏体的激活能,使合金获得单一的奥氏体组织且保证组织的稳定性。N在合金中其他元素形成弥散分布的氮化物,如:Cr<sub>2</sub>N、CrN、MnN、TiN、AlN、NbN、M<sub>23</sub>(C,N)<sub>6</sub>等。通过N元素添加可以延缓碳化物及金属间化合物在晶间的析出,从而扩大热处理区域。Mo提高合金耐局部腐蚀和耐氯化物晶间腐蚀性能,可固溶强化。Cu提高合金耐H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和含HF的酸性环境性能。Al、Nb和V改善焊接热影响区和耐晶间腐蚀性能。Si也可以提高合金的耐蚀性。Ni大部分固溶于奥氏体中,扩大奥氏体相区,提高合金的高温性能;Ni还具有显著钝化倾向,无论在氧化性介质或还原性介质中,Ni元素都能提高合金的耐蚀性的能力。Cr是稳定合金表面最重要的元素,在基体材料的表面形成抗氧化和抗腐蚀的保护层,是决定合金耐蚀性的关键元素。

[0031] 同时,加入的Ti、Al元素需要保持在一定比例范围内:Al:0.1~0.5wt%、Ti:0.4~

1.1wt%、Ti/Al:2.0~2.5且Ti+Al:1.2~1.8wt%、(Ti+Al)/N:1.8~5.0;这是因为Al是 $\gamma'$ 相的主要形成元素, $\gamma'$ 相稳定性较高,强化合金。Al含量低0.1wt%时,得不到充分的强度。另一方面,若Al含量高于0.5wt%,恶化焊缝金属。Ti是固氮元素,形成TiN相在基体内弥散分布,通过影响位错行为强化合金。Ti含量低0.4wt%时,得不到充分的强度。另一方面,若Ti含量高于1.1wt%,会使晶界脆化。Ti/Al比对焊缝金属的高温强度和耐腐蚀性能有影响。Ti/Al比低于2.0,焊缝金属的高温耐腐蚀性能较差。另一方面,Ti/Al比高于2.5,焊缝金属的高温蠕变性能较差。Ti+Al加入总量对焊缝金属的高温强度和耐腐蚀性能有影响。Ti、Al总量低于1.2wt%时,焊缝金属高温性能提高效果不明显。另一方面,Ti、Al总量高于1.8wt%时,对焊缝金属高温性能不利。Ti和Al与N的结合能力较强,形成TiN和AlN等沉淀相分散在晶粒内和晶界上,提高了焊缝金属的强度。(Ti+Al)/N比低于1.8,固氮效果不理想。另一方面,(Ti+Al)/N比高于5.0,对焊缝金属的高温性能不利。

[0032] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0033] (1) 本发明在Fe-Ni-Cr-N系合金基础上,加入Mo、Mn、V、Ti、Al、Nb、Si、Cu等元素,提高合金的高温性能和耐腐蚀性能。

[0034] (2) 本发明合金在3.5%NaCl溶液中腐蚀电流密度为 $1.04 \times 10^{-7} \sim 7.65 \times 10^{-7}$  mA/cm<sup>2</sup>,在600~700℃温度区间,合金屈服强度为417.41~431.38MPa,抗拉强度为651.13~743.36MPa。

[0035] (3) 本发明制备的合金在600-700℃温度区间,具有良好的屈服强度、抗拉强度和耐腐蚀性能。

## 附图说明

[0036] 图1为实施例1中制备的高温强度、耐高温腐蚀性能优异的Fe-Ni-Cr-N合金组织形貌图;其中:(a)和(b)为放大不同倍数的形貌图。

[0037] 图2为实施例1中制备的高温强度、耐高温腐蚀性能优异的Fe-Ni-Cr-N合金X射线衍射分析图。

## 具体实施方式

[0038] 一种新型Fe-Ni-Cr-N合金,按重量百分比计,该合金化学成分组成如下:C:0.02wt%以下、Si:0.6wt%以下、Mn:1.0~4.0wt%、Cu:1.5wt%以下、Ni:26~33wt%、Cr:18~26wt%、Mo:2~5wt%、Nb:2~4wt%、N:0.4~0.8wt%、Al:0.1~0.5wt%、Ti:0.4~1.1wt%、Ti/Al:2.0~2.5且Ti+Al:1.2~1.8wt%、(Ti+Al)/N:1.8~5.0、V:0.06~0.10wt%,其余为Fe及不可避免杂质。

[0039] 所述新型Fe-Ni-Cr-N合金的制备方法,包括如下步骤:

[0040] (1) 按化学成分计算并称取合金元素原料,其中N元素是以MnN形式加入的;

[0041] (2) 将除MnN以外的合金元素原料混合,抽真空至真空度小于10Pa后,开始送电化料;

[0042] (3) 原料全部熔化后进行提温精炼,得合金液A;

[0043] (4) 降温至合金液A表面结膜,停止抽真空,充入惰性气体;

[0044] (5) 送电冲膜使膜熔融,然后加入MnN,得成分均匀合金液B;

- [0045] (6) 将合金液B冷却,得合金锭;
- [0046] (7) 将合金锭进行固溶处理,然后冷却。
- [0047] 所述MnN为粉末,粒度为100目。
- [0048] 所述各合金元素原料均为粉末,粒度为100目。
- [0049] 上述步骤(3)中,精炼温度为1600-1650℃,精炼时间为2-4min。
- [0050] 上述步骤(4)中,所述表面结膜是指合金液表面开始凝固形成一层半固体膜,内部液体并未凝固的状态。
- [0051] 上述步骤(4)中,充入的惰性气体为96%Ar+4%N<sub>2</sub>,至炉内真空度为0.08~0.10MPa。
- [0052] 上述步骤(5)中,加入的MnN用于提供合金中的全部N元素和部分Mn元素。
- [0053] 上述步骤(7)中,固溶温度为1100℃,保温2小时,冷却方式优选水冷。
- [0054] 下面根据实施例对本发明进行作进一步说明:
- [0055] 实施例1
- [0056] 本实验例合金具体成分为(wt.%) :C:0.02wt%,0.5wt%N,32wt%Ni,0.3wt%Si,3wt%Mo,2wt%Nb,1.0wt%Cu,18wt%Cr,0.06wt%V,1.0wt%Ti,0.5wt%Al,3.0wt%Mn,其余为Fe及不可避免杂质。制备过程如下:
- [0057] 采用电子天平按各元素的计算比例进行称重,合计50g。其中N以MnN的形式加入。将坩埚用工业酒精清理干净后,把其他合金原料加入到真空感应炉坩埚中,封上炉盖开始抽真空,待炉内真空度小于10Pa后开始送电化料,送电功率为35kw,合金全部熔化后提温至1610℃精炼4min,停电降温至合金液表面结膜,停止抽真空并充入96%Ar+4%N<sub>2</sub>气至炉内真空度为0.10MPa,送电冲膜并向其中加入MnN,将合金液在炉内冷却后取出,将合金锭进行固溶处理,固溶温度为1100℃,保温2小时,将材料取出进行水冷。
- [0058] 本实施案例制备的Fe-Ni-Cr-N合金的组织形貌如图1,X射线衍射分析图如图2。
- [0059] 本实施例制备的合金锭高温屈服强度为418.51MPa,抗拉强度为660MPa,腐蚀电流密度为 $2.63 \times 10^{-7}$ mA/cm<sup>2</sup>。
- [0060] 实施例2
- [0061] 本实验例合金具体成分为(wt.%) :C:0.02wt%,0.6wt%N,30wt%Ni,0.3wt%Si,3wt%Mo,2wt%Nb,1.0wt%Cu,19wt%Cr,0.05wt%V,1.1wt%Ti,0.4wt%Al,3.5wt%Mn,其余为Fe及不可避免杂质。制备过程如下:
- [0062] 采用电子天平按各元素的计算比例进行称重,合计50g。其中N以MnN的形式加入。将坩埚用工业酒精清理干净后,把其他合金原料加入到真空感应炉坩埚中,封上炉盖开始抽真空,待炉内真空度小于9Pa后开始送电化料,送电功率为35kw,合金全部熔化后提温至1600℃精炼3min,停电降温至合金液表面结膜,停止抽真空并充入96%Ar+4%N<sub>2</sub>气至炉内真空度为0.09MPa,送电冲膜并向其中加入MnN,将合金液在炉内冷却后取出,将合金锭进行固溶处理,固溶温度为1100℃,保温2小时,将材料取出进行水冷。
- [0063] 本实施例制备的合金锭高温屈服强度为418.21MPa,抗拉强度为661.08MPa,腐蚀电流密度为 $5.59 \times 10^{-7}$ mA/cm<sup>2</sup>。
- [0064] 实施例3
- [0065] 本实验例合金具体成分为(wt.%) :C:0.01wt%,0.7wt%N,29wt%Ni,0.2wt%Si,

4wt%Mo,3wt%Nb,1.0wt%Cu,20wt%Cr,0.06wt%V,0.9wt%Ti,0.4wt%Al,4.0wt%Mn,其余为Fe及不可避免杂质。制备过程如下:

[0066] 采用电子天平按各元素的计算比例进行称重,合计50g。其中N以MnN的形式加入。将坩埚用工业酒精清理干净后,把其他合金原料加入到真空感应炉坩埚中,封上炉盖开始抽真空,待炉内真空度小于9Pa后开始送电化料,送电功率为35kw,合金全部熔化后提温至1590℃精炼4min,停电降温至合金液表面结膜,停止抽真空并充入96%Ar+4%N<sub>2</sub>气至炉内真空度为0.08MPa,送电冲膜并向其中加入MnN,将合金液在炉内冷却后取出,将合金锭进行固溶处理,固溶温度为1100℃,保温2小时,将材料取出进行水冷。

[0067] 本实施例制备的合金锭高温屈服强度为412.28MPa,抗拉强度为658.68MPa,腐蚀电流密度为 $4.65 \times 10^{-7}$  mA/cm<sup>2</sup>。

[0068] 实施例1、2、3通过金相对比发现,实施例1组织细小,N添加量适中,未发现大量气孔,在晶界上发现许多细小的颗粒,通过EDAX和XRD分析,这些细小的颗粒为(Ti,Nb,Al)N,在晶界上起到钉扎作用,细化了晶粒。而实施例2、3在金相中却发现了数量较多的微气孔,降低了材料的力学性能。

[0069] 氮元素和铬元素结合生成氮化物(Cr<sub>2</sub>N)相对于形成Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>化合物,对Cr造成的损失要低得多,N会降低贫铬区的范围;另一方面N的抗腐蚀能力是Cr的20倍,晶界上N元素的偏聚弥补Cr的损失,有效抑制材料腐蚀的发生。

[0070] 因此实施例1中,含量适中的N元素,材料高温抗拉强度和屈服强度以及耐蚀性是最好的。

[0071] 对比例1(镍基合金)

[0072] 与实施例1不同之处在于:

[0073] 合金成分为(wt.%) :C:0.02wt%,0.001wt%N,61.6wt%Ni,0.55wt%Si,8.7wt%Mo,3.7wt%Nb,22wt%Cr,0.4wt%Ti,0.1wt%Al,1.4wt%Mn,其余为Fe及不可避免杂质。

[0074] 本例制备的合金锭高温屈服强度为428.78MPa,抗拉强度为680.98MPa,腐蚀电流密度为 $6.51 \times 10^{-7}$  mA/cm<sup>2</sup>。

[0075] 对比例2(316L合金)

[0076] 与实施例1不同之处在于:

[0077] 合金成分为(wt.%) :C:0.01wt%,12.0wt%Ni,0.37wt%Si,2.5wt%Mo,17wt%Cr,1.8wt%Mn,其余为Fe及不可避免杂质。

[0078] 本例制备的合金锭高温屈服强度为132.52MPa,抗拉强度为450.67MPa,腐蚀电流密度为 $1.80 \times 10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup>。



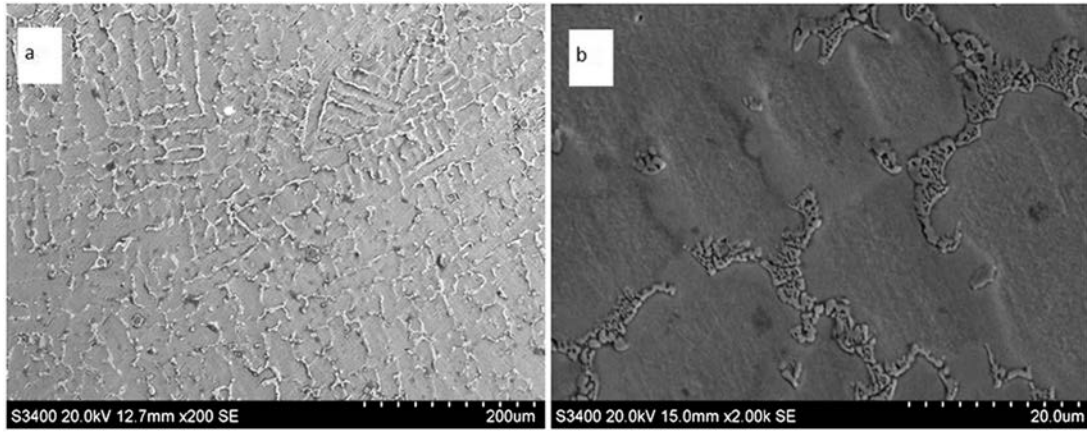


图1

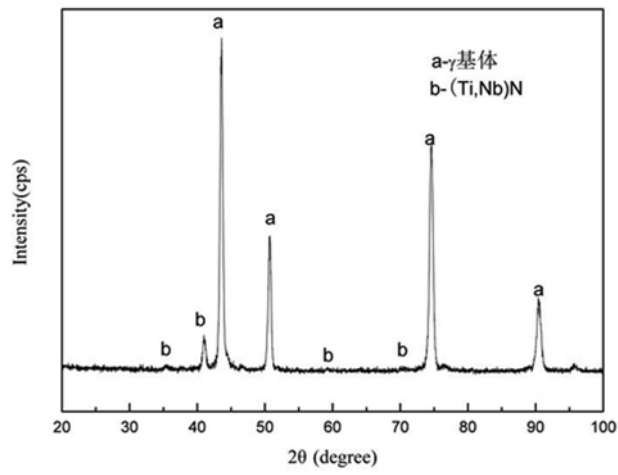


图2