



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107841657 A

(43)申请公布日 2018.03.27

(21)申请号 201710912858.9

(22)申请日 2017.09.30

(71)申请人 中国科学院金属研究所

地址 110015 辽宁省沈阳市沈河区文化路
72号

(72)发明人 周兰章 王常帅 侯介山 牟义强
杨飞

(74)专利代理机构 沈阳晨创科技专利代理有限
责任公司 21001

代理人 崔晓蕾

(51)Int.Cl.

G22C 19/05(2006.01)

G22C 1/02(2006.01)

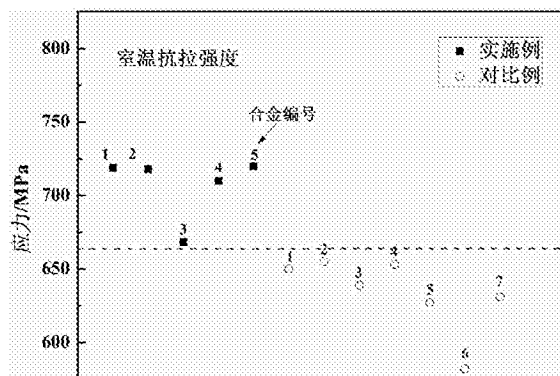
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

一种高强韧Ni-Cr-Mo基铸造合金

(57)摘要

本发明公开了一种高强韧Ni-Cr-Mo基铸造合金,属于耐热合金技术领域。按重量百分比计,该合金化学成分为:C 0.01~0.1%,Cr 19~25%,Mo8~10%,Nb 0.5~5.0%,Al 0.45~1.8%,Ti 0.45~2.0%,B 0.001~0.008%,Si0.002~1.0%,Mn 0.001~1.0%,余量为Ni及不可避免的杂质。该合金在适用温度范围内具有高的蠕变强度、优异的塑性、良好的抗氧化腐蚀性能和铸造性等,适用于制造在600~750℃条件下长期服役的部件。



1. 一种高强韧Ni-Cr-Mo基铸造合金,其特征在于:按重量百分比计,该合金化学成分为:C 0.01~0.1%,Cr 19~25%,Mo 8~10%,Nb 0.5~5.0%,Al 0.45~1.8%,Ti 0.45~2.0%,B 0.001~0.008%,Si 0.002~1.0%,Mn 0.001~1.0%,余量为Ni及不可避免的杂质。

2. 根据权利要求1所述高强韧Ni-Cr-Mo基铸造合金,其特征在于:按重量百分比计,该合金中:Nb+Ti+Al \geq 3.8%。

3. 根据权利要求1所述高强韧Ni-Cr-Mo基铸造合金,其特征在于:按重量百分比计,该合金中,C+B>0.015%。

4. 根据权利要求1、2或3所述高强韧Ni-Cr-Mo基铸造合金,其特征在于:按重量百分比计,该合金中,Si+Mn<1.0%。

5. 根据权利要求1、2或3所述高强韧Ni-Cr-Mo基铸造合金,其特征在于,该合金中杂质含量按重量百分比计为: $0 \leq 0.01\%$, $N \leq 0.01\%$, $S < 0.01\%$, $P \leq 0.01\%$, $Pb < 0.001\%$, $Bi \leq 0.0001\%$, $As \leq 0.005\%$, $Sb \leq 0.01\%$, $Sn \leq 0.005\%$, $Fe \leq 5\%$, $W \leq 0.5\%$, $Ta \leq 0.5\%$, $V \leq 0.5\%$, $Zr \leq 0.5\%$, $Cu \leq 0.5\%$, $Mg \leq 0.1\%$, $S \leq 0.01\%$ 。

6. 一种权利要求1所述高强韧Ni-Cr-Mo基铸造合金的制备方法,其特征在于:该合金采用真空冶炼,冶炼过程中,精炼温度为1500~1580℃,精炼时间为30 \pm 10分钟;浇铸时高温熔体的浇注温度为1420~1480℃。

7. 一种权利要求1所述高强韧Ni-Cr-Mo基铸造合金的应用,其特征在于:该合金应用于发电厂建设、石油化学工业或者核能技术领域。

8. 根据权利要求7所述高强韧Ni-Cr-Mo基铸造合金的应用,其特征在于:该合金用于600~750℃超超临界燃煤电站中关键部件的制造。

9. 根据权利要求8所述高强韧Ni-Cr-Mo基铸造合金的应用,其特征在于:所述关键部件为汽轮机壳、阀壳体、喷嘴、螺栓或管。

一种高强韧Ni-Cr-Mo基铸造合金

技术领域

[0001] 本发明属于耐热合金技术领域,特别提供一种燃煤电站用高强韧Ni-Cr-Mo基铸造合金,可用于制造蒸汽温度为600~750℃的燃煤电站热端部件。

背景技术

[0002] 为了实现节能减排,必须提高燃煤电站的效率。燃煤电站的效率随汽轮机进口蒸汽温度和压力的升高而提高。因此,提出了具有更高蒸汽温度和压力的700℃等级燃煤电站。然而,汽轮机进口温度和压力的提高对合金的高温强度、抗氧化腐蚀性能等提出了更高要求。目前,用于燃煤电站最高温度段的铁素体和奥氏体钢已不能满足要求。此外,航空和航天装备热端部件用高温合金虽具有优异的高温强度,但服役时间较短且抗氧化腐蚀能力不足,使得其性能不能满足700℃等级燃煤电站的要求。

[0003] 为满足700℃等级燃煤电站要求,欧盟在700℃等级燃煤电站计划中采用了通过优化IN617合金微量元素开发的617B合金,该合金含有大量的战略资源元素Co导致合金成本较高。日本和瑞典分别开发了Ni-Fe基合金HR6W和Sanicro25,但这些合金高温强度均不能满足最高温度段要求。我国开发的Ni-Fe基合金GH984G具有优异的高温强度和抗氧化腐蚀性能,但目前主要用于锅炉高温段锻造部件制造。此外,上述合金仍处于发展和研究中且多用于锻造部件,用于制造铸造部件的合金及其相关研究较少。为保证汽轮机铸造部件用合金在600~750℃蒸汽条件下长期无故障安全运行,需要开发出兼具优异的高温强度、塑性、抗氧化腐蚀性能和工艺性的铸造合金。

[0004] 本发明针对700℃等级燃煤电站汽轮机铸件服役条件,通过考察Cr、Mo、Nb、Al、Ti、B、C、Si、Mn等元素对合金组织性能的影响规律,开发了一种高强韧Ni-Cr-Mo基铸造合金,该合金在600~750℃温度范围内具有优异的高温强度、塑性、抗氧化腐蚀性能和铸造工艺性,可以满足700℃等级燃煤电站汽轮机的使用要求。

发明内容

[0005] 为了克服现有燃煤电站用铁素体和奥氏体合金高温强度和抗氧化腐蚀性能不足的缺点,本发明提供了一种适用于700℃等级燃煤电站的高强韧Ni-Cr-Mo基铸造合金,该合金在适用温度范围内具有高的蠕变强度、优异的塑性和良好的抗氧化腐蚀性能,同时具有优异的铸造性和可焊性等,可以在600~750℃下长期服役。

[0006] 为达到上述目的,本发明的技术方案是:

[0007] 一种高强韧Ni-Cr-Mo基铸造合金,按重量百分比计,该合金化学成分为:C 0.01~0.1%,Cr 19~25%,Mo 8~10%,Nb 0.5~5.0%,Al 0.45~1.8%,Ti 0.45~2.0%,B 0.001~0.008%,Si 0.002~1.0%,Mn 0.001~1.0%,余量为Ni及不可避免的杂质;其中,Nb、Al和Ti元素的重量百分数满足: $Nb+Ti+Al \geq 3.8\%$,以保证合金的高温强度。

[0008] 进一步地,该合金中,C与B元素的重量百分数满足: $C+B > 0.015\%$,一方面保证合金晶界强度,另一方面保证晶界沉淀强化相稳定性;同时,Si 0.002~1.0%、Mn 0.001~

1.0%，保证合金高温抗氧化性、合金冶炼过程中纯净度和优异的可铸性；此外， $\text{Si}+\text{Mn}<1.0\%$ 保证不会形成大量的 γ/Laves 相共晶和碳化物从而降低合金高温强度。

[0009] 更进一步，上述合金中还含有不可避免的杂质，杂质含量按重量百分比计为： $0\leq 0.01\%$ ， $\text{N}\leq 0.01\%$ ， $\text{S}<0.01\%$ ， $\text{P}\leq 0.01\%$ ， $\text{Pb}<0.001\%$ ， $\text{Bi}\leq 0.0001\%$ ， $\text{As}\leq 0.005\%$ ， $\text{Sb}\leq 0.01\%$ ， $\text{Sn}\leq 0.005\%$ ， $\text{Fe}\leq 5\%$ ， $\text{W}\leq 0.5\%$ ， $\text{Ta}\leq 0.5\%$ ， $\text{V}\leq 0.5\%$ ， $\text{Zr}\leq 0.5\%$ ， $\text{Cu}\leq 0.5\%$ ， $\text{Mg}\leq 0.1\%$ ， $\text{S}\leq 0.01\%$ 。

[0010] 本发明合金制备过程如下：

[0011] 首先熔炼所需成分的合金锭，（可以采用真空冶炼，其中：C的加入方式为热解石墨C，B的加入方式为Ni-B或Fe-B二元合金，Mn的加入方式为高纯Mn单质，Si的加入方式为高纯Si单质或硅铁等，其他元素的加入方式为纯金属）；精炼温度为 $1500\sim 1580^\circ\text{C}$ ，精炼时间 30 ± 10 分钟；精炼结束后高温熔体降温到浇注温度 $1420\sim 1480^\circ\text{C}$ ，然后浇铸为铸件。所得铸件高温固溶处理后使用。

[0012] 本发明提供的高强韧Ni-Cr-Mo基铸造合金，可应用于发电厂建设、石油化学工业或者核能技术领域。该合金特别适用于在 $600\sim 750^\circ\text{C}$ 条件下超超临界燃煤电站中服役部件的制造，如：用于 600°C 以上等级燃煤发电机组中汽轮机壳体、阀壳体、喷嘴、管、螺栓等关键部件的制造。

[0013] 对上述的有关本发明所述Ni-Cr-Mo基铸造合金组分范围限定的原因如下：碳（C）为碳化物形成元素，MC型碳化物和晶界强化相 M_{23}C_6 的构成元素，C与Nb和Ti结合形成MC型碳化物，与Cr结合形成 M_{23}C_6 ，晶界MC和 M_{23}C_6 有利于强化晶界，提高合金的高温蠕变强度，此外，还可以改善合金熔体的流动性从而提高合金的可铸性。然而，过高碳含量不仅容易导致大量碳化物形成从而降低基体中固溶强化元素含量和沉淀析出相的数量，还容易在晶界形成连续的晶界碳化物薄膜，从而降低合金性能，此外，高的碳含量还容易引起合金成分偏析加剧且对合金的焊接性能也不利。因此，C含量范围规定为 $0.01\sim 0.1\%$ 。

[0014] 硼（B）为强烈的晶界偏析元素，通过形成晶界强化相或偏聚在晶界上，有效增强晶界结合力和变形抗力，从而显著提高本发明合金的强度和塑性，同时富集于晶界增强晶界沉淀强化相的热稳定性。低的B含量达不到强化晶界的效果，而过高的硼含量易导致合金偏析严重且易引起大量低熔点析出相的形成，对力学性能和工艺性不利。因此，合金中规定B的含量为 $0.001\sim 0.008\%$ 。

[0015] 硅（Si）偏聚于晶界增强晶界强度，此外，能够在 α -氧化铬膜下方形成增强的二氧化硅层以进一步改善抗氧化腐蚀能力。然而，高的Si含量扩大合金的凝固范围，导致合金中形成脆性共晶相，降低合金的强度和初熔温度。因此，合金中规定Si的含量为 $0.002\sim 1.0\%$ 。

[0016] 锰（Mn）作为熔化精炼时的脱氧剂可以降低合金的氧含量，此外，还可以增加合金的淬透性。然而，含量过高会引起合金抗氧化性下降、晶界强度下降和合金偏析程度增加引起 η 相（ Ni_3Ti ）析出造成合金强度和塑性下降。因此，本合金中适当的Mn含量为 $0.001\sim 1.0\%$ 。

[0017] 铌（Nb）对基体起到固溶强化作用，合金中的Mo可以对合金起到固溶强化，但过高的Mo降低合金抗氧化腐蚀性能并增加合金偏析和有害脆性相析出倾向，因此，通过Mo和Nb的复合固溶强化可以在合适的Mo含量下获得高的固溶强化效果。同时，Nb还可以与Al和Ti

一起形成 γ' 或 γ'' 沉淀强化相提高本发明合金的强度,降低沉淀强化相的粗化速率,使合金具有较高的热稳定性。此外,Nb通过与C结合形成MC型碳化物有助于提高高温强度。当Nb含量低于0.5%时,无法发挥上述的效果,如果铌含量高于5.0%,易导致有害的富Nb相的形成,增加裂纹形成趋势,对高温持久强度不利,此外,降低合金的可加工性。因此,将Nb含量范围规定为0.5~5.0%。

[0018] 铝(Al)既可促进 γ' 或 γ'' 沉淀强化相的形成并增强其稳定性,提高合金的高温强度,又可形成致密的 Al_2O_3 氧化膜,提高合金的抗氧化性能,利用Cr和Al形成的复合抗氧化层提高合金的抗氧化腐蚀能力,Cr含量过高促进富Cr有害相析出,因此,Cr含量控制在合理水平与Al协同作用使合金具有高的抗氧化腐蚀能力。在Al的含量低于0.45%时,沉淀强化效果差且不稳定易发生向 η 和 δ 相转变,不能保证合金高温强度且恶化合金的综合性能。另一方面,如果大量添加Al,则引起沉淀强化相过高而降低合金的可焊性和塑性,同时易于形成共晶相成为降低合金强度或发生铸造缺陷的原因。因此,本发明Al含量范围规定为0.45~1.8%。

[0019] 钛(Ti)可促进 γ' 或 γ'' 沉淀强化相的形成,提高合金的高温强度,此外,Ti通过与C结合形成MC型碳化物有助于提高合金晶界强度。Ti含量低于0.45%时,无法发挥上述效果且恶化热加工性,过高的钛含量降低沉淀强化相的稳定性,加快粗化速率,且易导致有害的 $\eta-Ni_3Ti$ 相的形成,对高温持久强度和缺口敏感性不利。因此,将合金的Ti含量规定为0.45~2.0%。

[0020] 总之,本发明合金通过考察固溶强化元素Cr和Mo,沉淀强化元素Nb、Al和Ti,微合金化元素B、C、Si和Mn,杂质元素P、S等对合金组织和性能的影响,开发了一种高强韧Ni-Cr-Mo基铸造合金,该合金在600~750℃温度范围内具有优异的强度、塑性、抗氧化腐蚀和铸造性能,可以满足600~750℃条件下长期服役部件的使用要求。

附图说明

[0021] 图1是本发明实施例和对比例合金的室温拉伸性能(抗拉强度)对比;

[0022] 图2是本发明实施例和对比例合金的室温拉伸性能(延伸率)对比;

[0023] 图3是本发明实施例和对比例合金的700℃拉伸性能(抗拉强度)对比;

[0024] 图4是本发明实施例和对比例合金的700℃拉伸性能(延伸率)对比;

[0025] 图5是本发明实施例1(a和b)和对比例3(c和d)合金的铸态组织对比。

具体实施方式

[0026] 下面结合附图及实施例详述本发明。

[0027] 以下实施例中合金化学成分皆以重量百分比计算,各合金的制备过程如下:

[0028] 首先熔炼所需成分的合金锭,其中:C的加入方式为热解石墨C,B的加入方式为Ni-B或Fe-B二元合金,Mn的加入方式为高纯Mn单质,Si的加入方式为高纯Si单质或硅铁,其他元素的加入方式为纯金属;合金可以采用真空熔炼,精炼温度为1500~1550℃,精炼时间 30 ± 10 分钟;精炼结束后高温熔体降温到浇注温度1420~1480℃后浇铸为铸件。所得铸件进行高温固溶热处理。热处理后的铸件加工成标准拉伸、冲击和持久试样,然后测试拉伸、冲击和持久性能。

[0029] 表1 实施例1-9合金和比较例1-7的化学成分 (wt. %)

[0030]

合金	C	B	Cr	Co	Mo	Nb	Al	Ti	Si	Mn	Ni
实施例 1	0.05	0.0025	21.5	-	8.9	3.68	0.48	0.47	0.03	0.04	余
实施例 2	0.03	0.0025	21.5	-	9.0	3.80	0.5	0.51	0.04	0.02	
实施例 3	0.03	0.0025	21.5	-	9.0	1.8	1.0	1.0	0.03	0.03	
实施例 4	0.05	0.0025	21.5	-	8.9	3.68	0.49	0.52	0.66	0.03	
实施例 5	0.04	0.0025	21.4	-	9.02	4.46	0.46	0.5	0.04	0.02	
实施例 6	0.04	0.002	19.9	-	9.0	3.87	0.5	0.52	0.04	0.03	
实施例 7	0.04	0.002	21.4	-	8.02	3.86	0.51	0.6	0.03	0.02	
实施例 8	0.05	0.0075	21.5	-	9.0	3.81	0.56	0.62	0.02	0.04	
实施例 9	0.04	0.002	22.2	-	9.0	3.87	0.49	0.53	0.03	0.03	
对比例 1	0.05	-	22	-	9	3.8	-	-	-	-	
对比例 2	0.05	0.002	22	-	9	3.8	-	-	-	-	
对比例 3	0.05	0.002	21.5	-	8.9	3.68	0.21	0.2	1.49	-	
对比例 4	0.05	0.002	21.5	-	8.9	3.68	0.21	0.2	-	1.55	
对比例 5	0.05	0.002	21.5	-	8.9	3.68	0.21	0.2	0.48	0.69	
对比例 6	0.03	0.0025	21.5	-	9.0	1.80	1.5	0.4	0.04	0.02	
对比例 7	0.04	0.004	22.2	12	8.6	-	1.2	0.34	-	-	

[0031] 实施例合金1~9的合金成分都符合本发明合金成分范围和限制条件的要求。对比例1未添加B、Al、Ti、Si和Mn；对比例2不含Al、Ti、Si和Mn；对比例3的Si含量超过了上限；对比例4的Mn含量超过了上限；对比例5的Si+Mn含量不符合本发明合金的限制条件；对比例6合金的Nb+Al+Ti<3.8%；对比例7为617B合金，该合金含有大量的Co，但不含Nb同时Ti含量较低。

[0032] 室温和高温拉伸性能检验：

[0033] 将实施例1~5和对比例1~7的合金分别进行室温和700℃拉伸性能测试,拉伸性能实验结果如表2所示。

[0034] 表2 实施例合金1-5和比较例1-7的室温和700℃拉伸性能

[0035]

实验温度	合金	抗拉强度 MPa	屈服强度 MPa	延伸率 %	面缩率 %
室温	实施例 1	719	320	63.0	62.0
	实施例 2	718	285	65.0	66.0
	实施例 3	668	276	71.0	71.0
	实施例 4	710	328	63.0	62.0
	实施例 5	720	307	57.5	60.0
	对比例 1	650	310	40.0	44.0
	对比例 2	655	305	67.0	71.0
	对比例 3	639	313	35.0	41.0
	对比例 4	653	308	52.0	50.0
	对比例 5	627	291	46.5	56.0

[0036]

	对比例 6	582	268	54.0	45.0
	对比例 7	631	298	50.5	55.0
700℃	实施例 1	490	199	52.5	47.0
	实施例 2	462	186	60.0	59.0
	实施例 3	450	189	58.0	48.0
	实施例 4	465	220	50.0	50.5
	实施例 5	460	220	50.0	41.5
	对比例 1	410	179	41.0	47.0
	对比例 2	415	179	49.0	47.0
	对比例 3	415	176	37.0	39.5
	对比例 4	360	180	53.0	49.5
	对比例 5	345	184	44.0	49.0
	对比例 6	398	168	51.0	65.0
	对比例 7	365	147	50.1	54.5

[0037] 对比表2中数据可以看出,实施例1~5的室温拉伸时抗拉强度大于665MPa,屈服强度大于275MPa,延伸率大于55.0%,断面收缩率大于55.0%;700℃拉伸时抗拉强度大于445MPa,屈服强度大于185MPa,延伸率大于45.0%,断面收缩率大于40.0%。室温和高温拉伸时合金均具有高的强度和塑性。

[0038] 与之形成对比的是,不含B、Al、Ti、Si和Mn时(对比例1),合金的强度和塑性都显著低于实施例(表2、图1-4);不含Al、Ti、Si和Mn时(对比例2),合金的强度较低(表2、图1-4);Si含量不符合限制条件时(对比例3),合金的强度和塑性均显著降低,而且合金中大量析出脆性Laves相(表2、图1-5);Mn含量不符合限制条件时(对比例4),合金的强度显著下降(表2、图1-4);Si+Mn含量不符合限制条件时(对比例5),合金的强度和塑性都显著下降(表2、图1-4);Nb+Al+Ti低于下限时合金的强度显著下降(表2、图1-4);617B合金虽然含有大量稀贵元素Co,然而,由于不含Nb且Al+Ti之和较低导致强度,特别是高温强度较低。

[0039] 室温冲击韧性检验:

[0040] 将实施例和比较例合金分别进行室温冲击韧性测试。

[0041] 实施例合金在室温条件下的冲击功都大于 $300\text{J}/\text{cm}^2$,然而,比较例合金在室温条件下的冲击功都小于 $250\text{J}/\text{cm}^2$ 。

[0042] 高温持久性能检验:

[0043] 将实施例和比较例合金分别进行 $700^\circ\text{C}/270\text{MPa}$ 条件下的持久性能测试。

[0044] 实施例合金在 $700^\circ\text{C}/270\text{MPa}$ 条件下的持久寿命都大于280h。然而,比较例合金在 $700^\circ\text{C}/270\text{MPa}$ 条件下的持久寿命都小于150h。

[0045] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

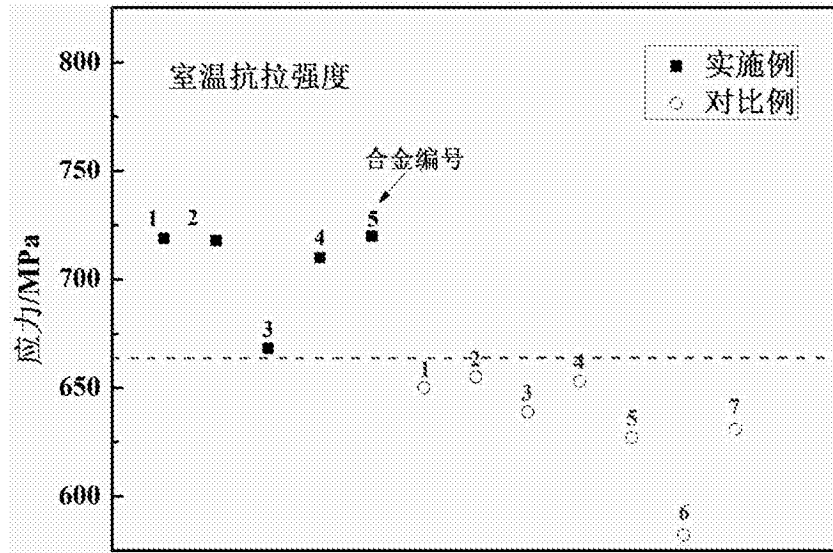


图1

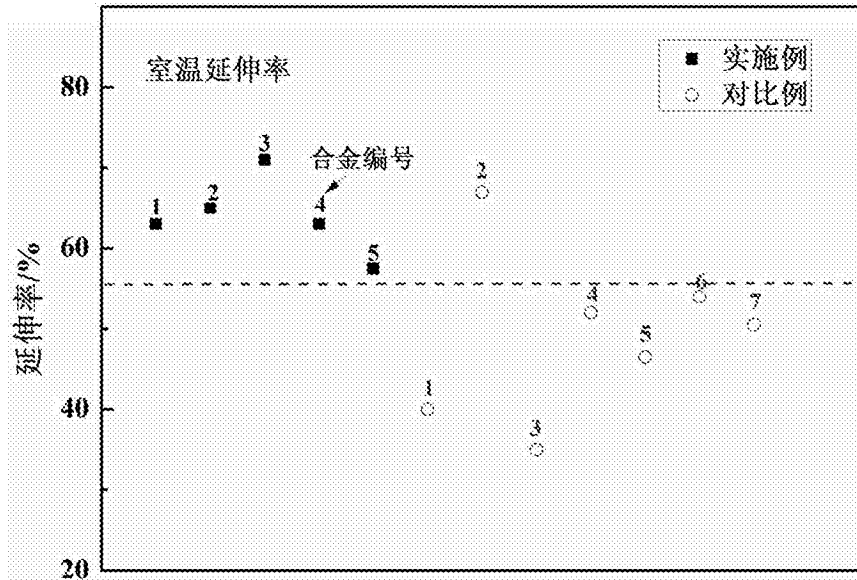


图2

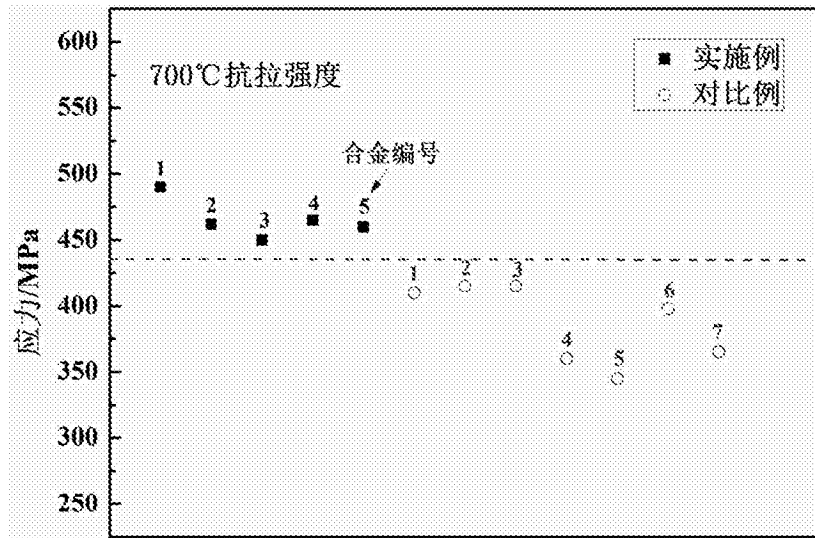


图3

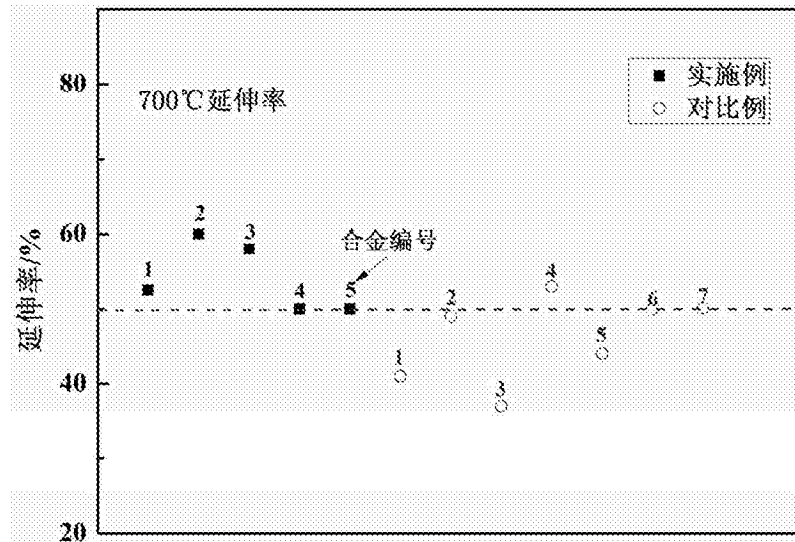


图4

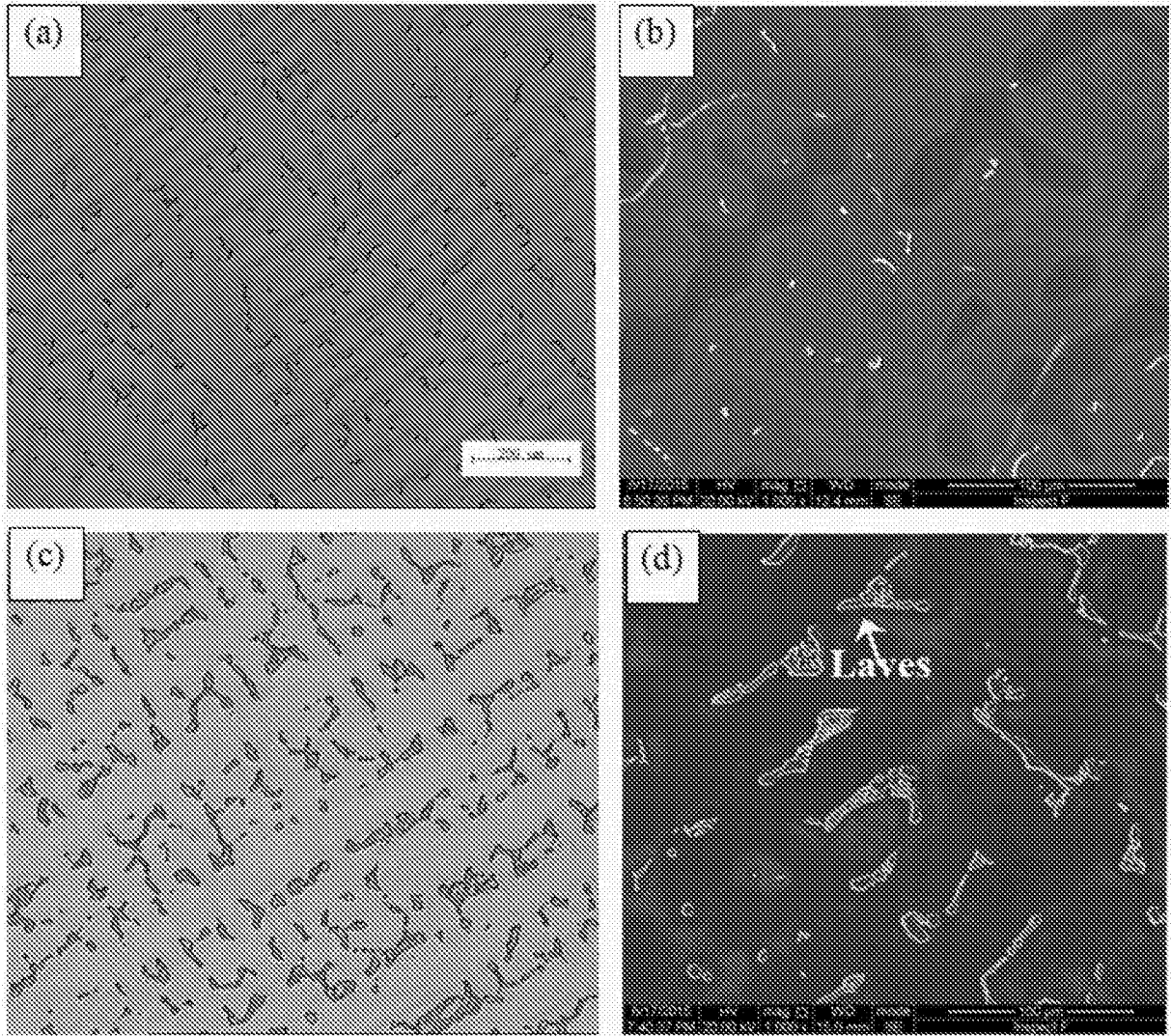


图5