



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105960473 B

(45)授权公告日 2018.04.06

(21)申请号 201480055025.X

(22)申请日 2014.08.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105960473 A

(43)申请公布日 2016.09.21

(30)优先权数据

2013-163524 2013.08.06 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.04.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/070795 2014.08.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/020117 JA 2015.02.12

(73)专利权人 日立金属摩材超级合金株式会社

地址 日本埼玉县

专利权人 日立金属株式会社

(72)发明人 冈田郁生 种池正树 小熊英隆

(54)发明名称

Ni基合金、燃气轮机燃烧器用Ni基合金、燃气轮机燃烧器用构件、衬垫构件、过渡件构件、衬垫和过渡件

(57)摘要

此Ni基合金的特征在于,含有以面积当量直径计为 $12\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 的推定最大氮化物尺寸。前述推定最大氮化物尺寸以下列方式计算。观察欲预测的视野(S_0),并相对于视野中尺寸最大的氮化物的面积(A)计算定义为 $D=A^{1/2}$ 的面积当量直径(D)。以欲测定的视野数(n)重复所述计算,并获得面积当量直径(D)的 n 个数据。所述面积当量直径(D)的数据按升序排列为从 D_1 、 D_2 到 D_n ,并获得标准化变量(y_j)。所获得的值在X-Y轴坐标上标绘,其中X-轴用于面积当量直径(D),且Y-轴用于标准化变量(y_j),并获得回归直线($y_j=a \times D+b$ (a 和 b 为常数))。欲推定的截面积(S)设为 100mm^2 ,并获得 y_j 。所得的 y_j 值代入回归直线,以

上村好古 吉田大助 井上義之

伊东正登 谷口兼一 福田正

松井孝宪

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C22C 19/05(2006.01)

C22F 1/00(2006.01)

C22F 1/10(2006.01)

(56)对比文件

CN 101421427 A, 2009.04.29,

JP S58110650 A, 1983.07.01,

US 4474733 A, 1984.10.02,

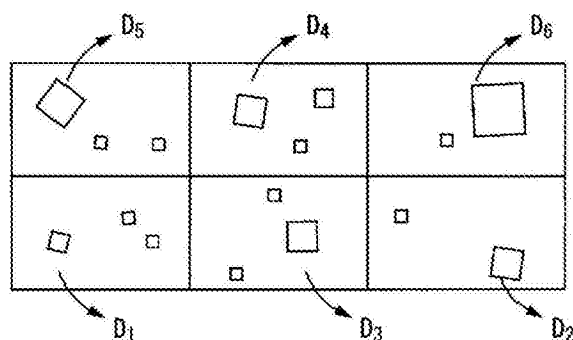
JP 2013049902 A, 2013.03.14,

JP 2009185352 A, 2009.08.20,

审查员 胡彬彬

权利要求书1页 说明书12页 附图2页

计算推定的最大氮化物尺寸。



1. 一种Ni基合金,其组成包含20.0质量%至26.0质量%的Cr,4.7质量%至9.4质量%的Co,5.0质量%至16.0质量%的Mo,0.5质量%至4.0质量%的W,0.3质量%至1.5质量%的Al,0.1质量%至1.0质量%的Ti,0.001质量%至0.15质量%的C,和5质量%以下的Fe;

其中所述Ni基合金包含推定最大尺寸为12 μm 至25 μm 的面积当量直径的氮化钛,所述氮化钛的推定最大尺寸通过以下方法确定:相对于所述Ni基合金观察的测定视野面积 S_0 中存在的氮化钛中最大尺寸的氮化钛的面积 A 、计算定义为 $D=A^{1/2}$ 的面积当量直径 D ,对应于测定视野数 n 重复进行此操作 n 次、以获得所述面积当量直径 D 的 n 个数据,将面积当量直径 D 的数据按升序排列为 D_1 、 D_2 、... D_n ,从而计算由下式定义的标准化变量 y_j :

[式1]

$$y_j = -\ln[-\ln\{j/(n+1)\}]$$

其中 j 表示所述面积当量直径 D 的数据的升序排列次序数,

在 X - Y 坐标系的 X 轴和 Y 轴上分别标绘所述面积当量直径 D 和所述标准化变量 y_j ,以获得回归直线 $y_j=a \times D+b$ (其中 a 和 b 为常数),从下式计算 y_j :

[式2]

$$y_j = -\ln\left(-\ln \frac{S}{S_0 + S}\right)$$

其中预测的截面积 S 为100 mm^2 ,并将获得的 y_j 的值代入回归直线,以获得所述氮化钛的推定最大尺寸。

2. 根据权利要求1所述的Ni基合金,其中废料用作所述Ni基合金的原料。

3. 一种燃气轮机燃烧器用Ni基合金,其用于燃气轮机燃烧器,所述Ni基合金由根据权利要求1或2所述的Ni基合金组成。

4. 一种燃气轮机燃烧器用构件,其含有根据权利要求3所述的燃气轮机燃烧器用Ni基合金。

5. 一种燃气轮机燃烧器用衬垫构件,其含有根据权利要求3所述的燃气轮机燃烧器用Ni基合金。

6. 一种燃气轮机燃烧器用过渡件构件,其含有根据权利要求3所述的燃气轮机燃烧器用Ni基合金。

7. 一种燃气轮机燃烧器的衬垫,其含有根据权利要求3所述的燃气轮机燃烧器用Ni基合金。

8. 一种燃气轮机燃烧器的过渡件,其含有根据权利要求3所述的燃气轮机燃烧器用Ni基合金。

9. 一种热延板,其含有根据权利要求1所述的Ni基合金,其中Fe的含量为0.01质量%至5质量%。

10. 根据权利要求1所述的Ni基合金,其中所述测定视野数 n 为30个以上,所述氮化钛的观察以400至1,000倍的放大倍率进行,和所述测定视野面积 S_0 为0.306 mm^2 。

Ni基合金、燃气轮机燃烧器用Ni基合金、燃气轮机燃烧器用构件、衬垫构件、过渡件构件、衬垫和过渡件

技术领域

[0001] 本发明涉及具有优越高温强度和高温耐腐蚀性特性的Ni基合金,并涉及燃气轮机燃烧器用Ni基合金、燃气轮机燃烧器用构件、燃气轮机燃烧器用衬垫构件和过渡件构件、和燃气轮机燃烧器用衬垫和过渡件,其各自由上述Ni基合金制成。

[0002] 本申请要求2013年8月6日在日本提交的日本专利申请号2013-163524的优先权,通过引用其全文将其并入本文。

背景技术

[0003] Ni基合金已广泛用作在航空器、和燃气轮机等中使用的构件的材料,例如专利文献1至3所公开的。

[0004] 在燃气轮机中,燃烧器设置在压缩机的后方和更接近其外周的位置,其运转而将燃料注入压缩机排出的空气中,产生用于通过燃烧燃料而驱动轮机的高温高压气体,并引导燃料气体进入设置在轮机入口处的喷嘴(叶片),即燃气轮机燃烧器在高温环境中使用。

[0005] 特别地,燃烧器构件和部件中的衬垫(内筒)和过渡件(尾筒)暴露于高温燃烧气体。此外,为了燃气轮机的启动、停止和输出控制而非常频繁地重复加热和冷却时,衬垫和过渡件受到频繁的加热/冷却循环。

[0006] 为考虑上述使用条件,期望燃气轮机的燃烧器等用的Ni基合金具有例如高温拉伸强度、蠕变断裂强度、低循环疲劳强度和热疲劳强度等高温强度,例如高温耐氧化性或高温耐硫化性等优越的高温耐腐蚀性,和高冷加工性、切削性、焊接性、钎焊特性。类似地在航空器等中适用上述使用环境,并因此要求上述特性。

[0007] 在此类Ni基合金中,为了确保上述特性,要求严格控制组合物组分和金属结构,并且高度限制欲投入的原料。实施这些限制的原因在于,由于Ni基合金中氮化物和氧化物等夹杂物的存在,上述特性可能降低。特别地,已知当氮化物大小变得更大时会更明显地影响各种特性,并且已认识到包含Ti作为金属组分的主要组分的氮化物是有害的。具体地,氮化物可成为燃气轮机使用时由于蠕变和蠕变疲劳所致的龟裂发生的起点,并由此降低Ni基合金构件的寿命,并且由于切削时发生的切削工具的异常损耗和碎裂,也相当降低工具的寿命。

[0008] 鉴于此,例如专利文献2公开,Ni基合金中存在的氮的量应限制在0.01质量%以下。

[0009] 专利文献3公开了碳化物和氮化物的最大粒径应限制至10 μ m以下。该文献指出如果碳化物和氮化物的粒径超过10 μ m,则在室温下工作时,可能从碳化物或氮化物和母相(matrix phase)之间的界面处发生裂纹。

[0010] 此外,如专利文献4和5所公开的,在钢铁工业领域中,已知一种用于评价如Fe-36%Ni合金和Fe-42%Ni合金等Fe-Ni合金中的夹杂物的方法,该方法通过推定非金属夹杂物特别是氧化物的最大粒径而进行。

- [0011] 引用列表
- [0012] 专利文献
- [0013] [专利文献1]JP S61-034497 B
- [0014] [专利文献2]JP S61-139633 A
- [0015] [专利文献3]JP 2009-185352 A
- [0016] [专利文献4]JP 2005-265544 A
- [0017] [专利文献5]JP 2005-274401 A

发明内容

[0018] 发明要解决的问题

[0019] 然而,专利文献2公开了控制氮量的上限值,但氮量的控制不与氮化物的最大粒径相联系,并因此可能有即使降低氮量也不能确保获得具有足够高疲劳强度的Ni基合金的问题。

[0020] 此外,专利文献3公开了氮化物的最大粒径控制在10 μ m以下,但本质上要求Ni基合金具有非常高的纯度因子,因为Ni基合金用于航空器和发电用燃气轮机的部件,并因此实际上难以通过观察所有部位而把握最大粒径。在专利文献3的实施例中测定了碳化物的粒径,并在这一点上也表明难以把握氮化物的最大粒径。同样,为了预测氮化物的最大粒径,在实际测定用的视野中氮化物的最大粒径分布是重要的,但专利文献3在这一点上沉默,没有公开氮化物的推定最大粒径的任何预测。

[0021] 在专利文献4和5中,测定对象为氧化物,其特别倾向于在沉积了大量相对大的非金属夹杂物的Fe-Ni合金中具有大的粒径,并且非常难以推定氮化物的最大粒径来提高Ni基合金的疲劳强度,这要求我们进行各种检查。此外,在Ni基合金中,已通过真空熔解和再熔解而降低氧量和氮量,并由此非金属夹杂物的数量较少,且此类非金属夹杂物的大小比钢材料中包含的更小。此外,由于Ni基合金包含各种相,发光图案的分离和非金属夹杂物的观察不能在类似于钢铁领域中所进行的那样实施。

[0022] 于是,即使仅仅实施钢铁领域中进行的方法,也不能充分评价Ni基合金中包含的氮化物和Ni基合金的疲劳强度之间的关系。

[0023] 此外,由于上述Ni基合金包含大量称为次要金属(minor metal)的金属来确保其特性,因此难以稳定地保护原料。因此,对于上述Ni基合金,期望促进废料的回收。然而,增加废料用量时,由于杂质元素等的可能的污染,可能产生大量夹杂物。因此期望高精度评价Ni基合金中的夹杂物的方法。

[0024] 考虑到上述情况提出本发明。发明人基于Ni基合金中包含的氮化物的最大粒径大幅影响合金的疲劳强度等知识,并且基于由于事实上难以观察对象材料的所有截面而进行的对预测用的截面积中的氮化物的推定最大尺寸和疲劳强度之间的关系的考查结果,完成了本发明。

[0025] 本发明的目标是提供具有优越的高温强度特性和高温耐腐蚀性的Ni基合金、燃气轮机燃烧器用Ni基合金、燃气轮机燃烧器用构件、燃气轮机燃烧器用衬垫构件和过渡件构件、和燃气轮机燃烧器用衬垫和过渡件,其各自由上述Ni基合金制成。

[0026] 用于解决问题的方案

[0027] 为解决上文讨论的问题,根据本发明的Ni基合金的组成包含20.0质量%至26.0质量%的Cr,4.7质量%至9.4质量%的Co,5.0质量%至16.0质量%的Mo,0.5质量%至4.0质量%的W,0.3质量%至1.5质量%的Al,0.1质量%至1.0质量%的Ti,0.001质量%至0.15质量%的C,和5质量%以下的Fe;和本发明的Ni基合金包含推定最大尺寸为12 μm 至25 μm 的面积当量直径的氮化物,氮化物的推定最大尺寸通过以下方法确定:相对于Ni基合金观察的测定视野面积 S_0 中存在的氮化物中最大尺寸的氮化物的面积 A 、计算定义为 $D=A^{1/2}$ 的面积当量直径 D ,对应于测定视野数 n 重复进行此操作 n 次、以获得面积当量直径 D 的 n 个数据,将面积当量直径 D 的数据按升序排列为 D_1 、 D_2 、... D_n ,从而计算由下式定义的标准化变量 y_j :

[0028] [式1]

$$[0029] \quad y_j = -\ln[-\ln\{j/(n+1)\}]$$

[0030] 其中 j 表示面积当量直径 D 的数据的升序排列次序数,

[0031] 在 X - Y 坐标系的 X 轴和 Y 轴上分别标绘面积当量直径 D 和标准化变量 y_j ,以获得回归直线 $y_j=a \times D+b$ (其中 a 和 b 为常数),从下式计算 y_j :

[0032] [式2]

$$[0033] \quad y_j = -\ln\left(-\ln\frac{S}{S_0+S}\right)$$

[0034] 其中预测(预测对象)的截面积 S 为100 mm^2 ,并将获得的 y_j 的值代入回归直线,以获得氮化物的推定最大尺寸。

[0035] 根据本发明的具有上述配置的Ni基合金,当预测的截面积 S 为100 mm^2 时,氮化物的推定最大尺寸为25 μm 以下的面积当量直径,并因而Ni基合金中没有大尺寸氮化物存在,由此能改善Ni基合金的机械特性(疲劳特性)。此外,可防止加工时可能发生的工具的早期劣化。

[0036] 为了将推定最大尺寸的面积当量直径控制为小于12 μm ,有必要降低熔化过程时熔融金属中的Ti的滞留时间,以在凝固过程中赋予高凝固速度。由于Ti的投入时机的制约而应限定将要使用的原料、容许的温度范围可能变窄、和铸造材料可能变小的情况,导致可能大幅增加生产成本。为了避免这些问题,根据本发明,氮化物的推定最大尺寸以面积当量直径计设为12 μm 以上。

[0037] 氮化物的观察优选通过400至1,000倍的放大、以测定视野数 n 为30以上来进行。氮化物的面积测定优选通过以图像处理获得亮度分布而确定亮度的阈值,将氮化物从母相、碳化物等分离从而测定氮化物面积来进行。在此测定中,可用色差(RGB)来代替亮度。

[0038] 氮化物包括结晶氮化物和析出氮化物,前者从熔融金属的凝固过程时的液相产生,而后者从一旦凝固的固相产生。结晶氮化物和析出氮化物彼此不同之处在于,析出氮化物的尺寸可大幅变化,因为在熔融过程后的热加工或热处理过程时氮化物固溶在基质(matrix)中及再析出,然而无论凝固后进行的热加工或热处理过程如何,熔融过程时在凝固阶段获得的结晶氮化物的尺寸基本保持。通常,与析出的氮化物相比,结晶氮化物尺寸易于变大,因此结晶氮化物在疲劳强度等上有高度有害效果。根据本发明,结晶氮化物可作为有最大尺寸的氮化物的目标来计算面积当量直径 D 。

[0039] 此外,可提供具有优越的高温耐腐蚀性、例如蠕变特性和蠕变疲劳等优越的高温强度特性、和优越的加工性的高质量Ni基合金,因为Ni基合金具有包含20.0质量%至26.0

质量%的Cr,4.7质量%至9.4质量%的Co,5.0质量%至16.0质量%的Mo,0.5质量%至4.0质量%的W,0.3质量%至1.5质量%的Al,0.1质量%至1.0质量%的Ti,0.001质量%至0.15质量%的C的组成。同样,5质量%以下的Fe含量可防止高温强度显著降低。

[0040] 在根据本发明的Ni基合金中,废料可用作Ni基合金的原料。

[0041] 通过使废料可用,可稳定确保充分的次要金属的量作为原料。此外,取决于废料的形状,可充分促进熔融,并可降低熔融所需的能量。如果使用废料,可防止机械特性、或切削加工性等降低,因为氮化物可如上所述以高精度评价。

[0042] 本发明中的废料包括为除原料以外的其它目的制备的材料、由材料制成的部件、在生产部件的过程时产生的其他材料或部件,其具有如块状、切粉(chip)状和粉末状等各种形状。不同的废料可适当组合使用,并由此可使用包括与其目标浓度不同的合金元素浓度的废料,或可使用包括通过例如焊接等而具有不同浓度的此类废料的一体化废料。

[0043] 此外,废料的组成比优选5质量%以上,因为当废料的组成比变高时,废料对生产稳定性、材料供给和价格的贡献变得更大。当组成比更高时,可降低熔融材料所需的能量,并可缩短熔融时间,但废料可能含有不期望的组分因子,并因此组成比优选40质量%至99质量%。

[0044] 此外,氮化钛优选用作氮化物。

[0045] 由于Ti是活性元素,其氮化物易于形成。即使氮化钛的粒径小,氮化钛在截面图中也为多边形从而大幅影响机械特性。因此,通过用上述方法以高精度评价Ni基合金中的氮化钛的最大尺寸,可确实地改善Ni基合金的机械特性。

[0046] 此外,用在燃气轮机燃烧器中的根据本发明的燃气轮机燃烧器用Ni基合金的特征在于由上述Ni基合金组成。

[0047] 如上文所讨论的,根据本发明的Ni基合金具有优越的高温耐腐蚀性、例如蠕变特性和蠕变疲劳等优越的高温强度特性,和优越的加工性,并特别适合作为燃气轮机燃烧器用材料。

[0048] 根据本发明的燃气轮机燃烧器用构件的特征在于由上述燃气轮机燃烧器用Ni基合金制成。

[0049] 由于燃气轮机燃烧器在高温环境中使用,高温机械特性和高温耐腐蚀性可通过以上述燃气轮机燃烧器用Ni基合金构成燃气轮机燃烧器而提高。示例性燃气轮机燃烧器用构件包括用于构成燃气轮机燃烧器部件的材料,例如板材和棒材、具有特定形状的铸造和锻造品、通过焊接这些材料或产品而形成的焊接部分、焊接棒等。

[0050] 根据本发明的燃气轮机燃烧器用衬垫构件的特征在于由上述燃气轮机燃烧器用Ni基合金制成。

[0051] 根据本发明的燃气轮机燃烧器用过渡件构件的特征在于由上述燃气轮机燃烧器用Ni基合金制成。

[0052] 根据本发明的燃气轮机燃烧器用衬垫的特征在于由上述燃气轮机燃烧器用Ni基合金制成。

[0053] 根据本发明的燃气轮机燃烧器用过渡件的特征在于由上述燃气轮机燃烧器用Ni基合金制成。

[0054] 如上所述,由于燃气轮机燃烧器的衬垫(内筒)和过渡件(尾筒)特别用于高温环境

中,衬垫构件、过渡件构件、衬垫、过渡件的寿命可通过使用上文记载的燃气轮机燃烧器用Ni基合金而延长。

[0055] 发明的效果

[0056] 根据本发明,可提供具有优越高温强度特性和高温耐腐蚀性的Ni基合金,和燃气轮机燃烧器用Ni基合金、燃气轮机燃烧器用构件、燃气轮机燃烧器用衬垫构件和过渡件构件、和燃气轮机用衬垫和过渡件,其各自由上述Ni基合金制成。

附图说明

[0057] [图1]图1是示出在根据本发明的Ni基合金的实施方案中显微镜观察的视野中选择具有最大尺寸的氮化物的过程的示意图。

[0058] [图2]图2是示出在根据本发明的Ni基合金的实施方案中在X-Y坐标系上标绘氮化物的面积当量直径和标准化变量的结果的图。

[0059] [图3]图3是示出实施例中在X-Y坐标系上标绘氮化物的面积当量直径和标准化变量的结果的图。

具体实施方式

[0060] 下文将记载根据本发明的Ni基合金的实施方案。根据本发明的Ni基合金的实施方案用作燃气轮机燃烧器用构件、燃气轮机燃烧器用衬垫构件或过渡件构件、燃气轮机燃烧器用衬垫或过渡件用的原料。

[0061] 根据本实施方案的Ni基合金的组成包含20.0质量%至26.0%质量的Cr,4.7质量%至9.4质量%的Co,5.0质量%至16.0质量%的Mo,0.5质量%至4.0质量%的W,0.3质量%至1.5质量%的Al,0.1质量%至1.0%的Ti,0.001质量%至0.15质量%的C,5质量%以下的Fe,余量为Ni和不可避免的杂质。

[0062] 上述合金元素的含量范围的理由将在下文记述。

[0063] Cr

[0064] Cr是具有通过形成优异的保护膜而改善例如高温抗氧化性或高温耐硫化性等高温耐腐蚀性的效果的元素。

[0065] 如果Cr的含量小于20质量%,则不能确保充分的高温耐腐蚀性。相反,如果Cr的含量大于26质量%,则例如 σ 相和 μ 相等有害相可能析出,并因此可能不利地降低高温耐腐蚀性。为了预防此情况,Cr的含量设在20.0质量%至26.0质量%的范围内。

[0066] Co

[0067] Co是具有通过与基质固溶强化而改善例如蠕变特性等高温强度特性的效果的元素。

[0068] 如果Co的含量小于4.7质量%,则不能赋予充分的高温强度特性。相反,如果Co的含量大于9.4质量%,热加工性可能降低,并且燃烧器使用时的高温延性可能降低。为了预防此情况,Co的含量设在4.7质量%至9.4质量%的范围内。

[0069] Mo

[0070] Mo是具有通过与基质固溶强化而改善例如高温拉伸特性、蠕变特性和蠕变疲劳特性等高温强度特性的效果的元素。上述效果表现为特别是在W的存在下的联合效果。

[0071] 如果Mo的含量小于5.0质量%，则不能赋予充分的高温延性和蠕变疲劳特性。相反，如果Mo的含量大于16.0质量%，热加工性可能降低，并且例如 μ 相等有害相可能析出，其可导致发展脆性。为了预防此情况，Mo的含量设在5.0质量%至16.0质量%的范围内。

[0072] W

[0073] W是具有通过与基质的固溶强化而改善例如高温拉伸特性、蠕变特性和蠕变疲劳特性等高温强度特性的效果的元素。上述效果表现为在特别是在Mo的存在下的联合效果。

[0074] 如果W的含量小于0.5质量%，则不能赋予充分的高温延性和蠕变疲劳特性。相反，如果W的含量大于4.0质量%，热加工性可能降低，并且延性也可能降低，这是不优选的。为了预防此情况，W的含量设在0.5质量%至4.0质量%的范围内。

[0075] Al

[0076] Al是强化与基质的固溶并在燃烧器使用时形成 γ' 相(Ni_3Al)，并具有改善例如高温拉伸特性、蠕变特性和蠕变疲劳特性等高温强度特性的效果的元素。在具有此类 γ' 相的Ni基合金中，氮化物形成有害相。

[0077] 如果Al的含量小于0.3质量%，与基质的固溶效果和使用时的 γ' 相析出的程度可能变得不充分，并因此不能确保所需的高温强度。

[0078] 相反，如果Al的含量大于1.5质量%，热加工性可能降低，且冷加工性也可能降低，这是不优选的。为了预防此情况，Al的含量设在0.3质量%至1.5质量%的范围内。

[0079] Ti

[0080] Ti是强化与基质和 γ' 相的固溶，并具有改善例如高温拉伸特性、蠕变特性和蠕变疲劳特性等高温强度特性的效果的元素。Ti也具有通过形成碳化物即主要是MC-型碳化物而改善晶界强度的效果，以及防止可能由于热加工和固溶热处理(solution heat treatment)时的加热而发生的晶粒生长的效果。

[0081] 如果Ti的含量小于0.1质量%，与基质的固溶效果和使用时 γ' 相的析出的程度可能变得不充分，并因此不能确保所需的高温强度；因此，将要形成的碳化物的量可能不充分，并且不能获得所需的防止晶粒生长的效果。相反，如果Ti的含量大于1.0质量%，热加工性可能降低，并且由氮化钛和充当核的碳化物产生粗大氮化物的倾向可能增加，这是不优选的。为预防这种情况，Ti的含量设在0.1质量%至1.0质量%的范围内。

[0082] C

[0083] C是具有通过与Ti和Mo形成 M_6C -型和MC-型碳化物而改善晶界强度的效果和防止可能由于热加工和固溶热处理的加热而发生的晶粒生长的效果的元素。

[0084] 如果C的含量小于0.001质量%，由于 M_6C -型和MC-型碳化物析出的比例可能变得不充分，不能获得充分的晶界强化功能和充分的晶界钉扎效应(pinning effect)。相反，如果C的含量大于0.15质量%，可能以过量的构成量形成碳化物，并可能降低热加工性、焊接性和延性等，并且变得易于以熔融后的凝固过程中生成的MC-型碳化物作为氮化物的成核处来形成粗大氮化物，这是不优选的。为预防这种情况，C的含量设在0.001质量%至0.15质量%的范围内。

[0085] Fe

[0086] Fe是易于作为杂质元素而混入Ni基合金的元素。如果Fe的含量大于5质量%，高温强度可能大幅下降，这是不优选的。为了预防这种情况，有必要将Fe的含量限制至5质量%

以下。

[0087] 由于Fe廉价经济,并有改善热加工性的效果,任选地,也可在0.01质量%至5质量%的范围内添加Fe。

[0088] 除了上述元素以外,本Ni合金实施方案的组成还可任选地含有选自由0.0005质量%至0.05%的Ca,0.0005质量%至0.05质量%的Mg,0.001质量%至0.15质量%的稀土元素,0.01质量%至1.0质量%的Nb,0.01质量%至1.0质量%的Ta,0.01质量%至1.0质量%的V,0.002质量%至0.01质量%的B和0.001质量%至0.05质量%的Zr组成的组的一种或多种元素。

[0089] Ca和Mg是具有改善热加工性和冷加工性效果的元素。

[0090] 如Y、Ce和La等稀土元素是具有改善耐氧化性和热加工性的效果的元素。

[0091] Nb、Ta和V是具有形成碳化物并防止可能由于热加工和固溶热处理时的加热而发生的晶粒生长的效果的元素。

[0092] B是具有通过形成硼化物和强化晶界而改善蠕变强度的效果的元素。

[0093] Zr是具有通过在晶界上偏析而改善晶界延性的效果的元素。

[0094] 为获得这样的效果,优选在上述范围内添加各种元素。

[0095] 此外,本实施方案的Ni基合金的组成可含有1质量%以下的Mn,1质量%以下的Si,0.015质量%以下的P,0.015质量%以下的S,或0.5质量%以下的Cu。

[0096] 当在上述范围内含有这些元素时,也可维持上述各种特性。

[0097] 在Ni基合金的本实施方案中,氮化物的推定最大尺寸为12 μm 至25 μm 的面积当量直径。氮化物的推定最大尺寸通过以下步骤确定:在Ni基合金观察的视野面积 S_0 的测定中存在的氮化物中、相对于尺寸最大的氮化物的面积 A 计算定义为 $D=A^{1/2}$ 的面积当量直径 D ,对应于测定视野数 n 重复进行此操作 n 次以获得面积当量直径 D 的 n 个数据,将面积当量直径 D 的数据按升序排列为 D_1 、 D_2 、...、 D_n 来计算由下式定义的标准化变量 y_j :

[0098] [式3]

$$[0099] \quad y_j = -\ln[-\ln\{j/(n+1)\}]$$

[0100] 其中 j 表示面积当量直径 D 的数据的升序排列次序数,

[0101] 的 X 轴和 Y 轴上分别标绘面积当量直径 D 和标准化变量 y_j ,以获得回归直线 $y_j=a \times D+b$ (其中 a 和 b 为常数),从下式计算 y_j :

[0102] [式4]

$$[0103] \quad y_j = -\ln\left(-\ln\frac{S}{S_0+S}\right)$$

[0104] 其中预测的截面积 S 为100 mm^2 ,并将获得的 y_j 的值代入回归直线,以获得氮化物的推定最大尺寸。

[0105] 在本实施方案中,氮化物主要是氮化钛。

[0106] 上述氮化物的推定最大尺寸的推定方法将参照图1和2在下文记述。

[0107] 首先,设定显微镜的测定视野面积 S_0 ,并观察此测定视野面积 S_0 中的氮化物。在此操作中,观察放大倍率优选400至1,000倍。然后,如图1所示,选择在测定视野面积 S_0 中观察到的氮化物中的最大尺寸的氮化物。为了以高精度测定尺寸,放大选择的氮化物,测定所选氮化物的面积 A ,并计算面积当量直径 $D=A^{1/2}$ 。在此操作中,观察放大倍率优选1,000至3,

000倍。

[0108] 氮化物的观察以400至1,000倍的放大倍率进行,优选测定视野30个以上、更优选为50个以上作为测定视野数 n 。对于氮化物的面积的测定,优选通过以下方法进行测定:用图像处理获得亮度分布,确定亮度的阈值,并分离氮化物、母相、和氮化物等。在此测定中,色差(RGB)可用于取代亮度。特别是如果存在专利文献3中列举的碳化物,则仅通过用亮度可能难以将碳化物与氮化物区别,并由此优选通过色差(RGB)将二者分离。以扫描电子显微镜观察用于观察的试验片,并用装配于扫描电子显微镜的能量分散X-射线分析仪(EDS)分析,并由此确认氮化物为氮化钛。

[0109] 对应于测定视野数 n 重复进行操作 n 次,以获得面积当量直径 D 的 n 个数据。然后将面积当量直径 D 的 n 个数据按照面积当量直径的升序排列,以获得数据 $D_1, D_2, \dots, D_n$ 。

[0110] 然后利用数据 $D_1, D_2, \dots, D_n$ 计算由下式定义的标准化变量 y_j :

[0111] [式5]

$$[0112] \quad y_j = -\ln[-\ln\{j/(n+1)\}]$$

[0113] (其中 j 表示面积当量直径 D 的数据按升序排列的次序数)。

[0114] 然后,如图2所示,分别在X-Y坐标系的X-轴和Y-轴上标绘 n 个面积当量直径的数据 $D_1, D_2, \dots, D_n$ 和对应于这些数据的标准化变量 $y_1, y_2, \dots, y_n$ 。

[0115] 通过标绘图获得回归直线 $y_j = a \times D + b$ (a, b 为常数)。

[0116] 然后通过下式算出 y_j 的解。在此情况下,预测的截面积为 100mm^2 。

[0117] [式6]

$$[0118] \quad y_j = -\ln\left(-\ln\frac{S}{S_0 + S}\right)$$

[0119] 具体地,在图2所示的图中,与预测的截面积 S 相应的 y_j 值(图2中的直线H)的回归直线的 D_j 值为氮化物的推定最大尺寸,且氮化物的推定最大尺寸设在 $12\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 的范围内。

[0120] 下文将记述根据本发明的Ni基合金的生产方法的实施方案。

[0121] 首先,混合熔融的原料并酸洗原料混合物,并在真空熔炉中进行熔融。各种废料用作熔融原料。在此阶段,优选添加例如Al和Ti等活性金属,使得其所得的浓度低于其目标浓度。

[0122] 在本实施方案中,废料包括为除原料以外的其它目的制备的材料、由材料制成的部件、在生产部件的过程时产生的其他材料或部件,其具有如块状、切粉状和粉末状等各种形状。不同的废料可适当地组合使用,并由此可使用包括与其目标浓度不同的合金元素浓度的废料,或可使用包括通过例如焊接等而具有不同浓度的此类废料的一体化废料。

[0123] 此外,废料的组成比优选5质量%以上,因为当废料的组成比变高时,废料对生产稳定性、材料的供应和价格的贡献变得更大。当组成比更高时,可降低熔融材料所需的能量,并可缩短熔融时间,但废料可能含有不期望的组分因子,并因此组成比优选40质量%至99质量%。

[0124] 在开始熔融之前,炉中的气氛用高纯度氩气置换3次以上,进行抽气,然后升高炉内温度。然后,熔融金属保持预定的时间以后,将活性金属Ti和Al添加到熔融金属中。所得的混合物保持预定的时间,然后排出至模具中以获得铸锭。从防止氮化物粗大的观点,Ti的

添加优选在混合物排出之前及早进行。

[0125] 然后对铸锭进行热锻造来生产不包括铸造结构的热锻造体。此外,进行热间压延从而将热锻造体成形为热延板(热间压延板),然后在热延板上进行固溶热处理。根据本实施方案的Ni基合金通过上述过程生产。

[0126] 在通过上述生产方法生产的Ni基合金中,Ni基合金中的氮浓度低,并且在高温下保持Ti活性元素的时间短,并因此可防止氮化钛的生成和生长。通过此配置,如上所述,当预测的截面积S满足式: $S=100\text{mm}^2$ 时,氮化物(氮化钛)的推定最大尺寸变为 $12\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 。

[0127] 根据具有上述配置的本实施方案的Ni基合金,当将预测的截面积S为 100mm^2 时,氮化物的推定最大尺寸为以面积当量直径 D_j 计的 $25\mu\text{m}$ 以下,并因此Ni基合金中没有大尺寸的氮化物存在,因而能改善Ni基合金的机械特性。

[0128] 此外,由于当预测的截面积S为 100mm^2 时氮化物的推定最大尺寸为以面积当量直径 D_j 计的 $12\mu\text{m}$ 以上,可避免根据本实施方案的Ni合金的生产成本大幅增加,这实现Ni基合金的工业化生产。

[0129] 特别地,在本实施方案中,含有Ti的活性元素且氮化物为氮化钛。由于在截面图中氮化钛为多边形,即使氮化钛颗粒尺寸小,也可能大幅影响机械特性。于是,Ni基合金的机械特性可通过用上述方法以高精度评估Ni基合金中的氮化钛的最大尺寸而确实地改善。

[0130] 此外,根据本实施方案的Ni基合金的组成包括20.0质量%至26.0质量%的Cr,4.7质量%至9.4质量%的Co,5.0质量%至16.0质量%的Mo,0.5质量%至4.0质量%的W,0.3质量%至1.5质量%的Al,0.1质量%至1.0质量%的Ti,0.001质量%至0.15质量%的C,和5质量%以下的Fe,并由此具有优越的高温耐腐蚀性、例如蠕变特性和蠕变疲劳等优越的高温强度特性,和优越的加工性,并因此根据本实施方案的Ni基合金适合用作各种燃气轮机燃烧器构件的原材料。

[0131] 此外,在根据本实施方案的Ni基合金中,废料用作熔融原料,并因此可稳定确保例如次要金属等原料。此外,通过适当选择废料的形状等,可充分促进熔融,并可降低熔融所需的能量。如果使用废料,如上所述可以高精度进行氮化物的评价,并由此可防止机械特性、和切削加工性等的劣化。

[0132] 根据本实施方案的Ni基合金如上文所述;然而,本发明不限于此,并可在不偏离本发明技术概念的范围内适当地更改或改变。

[0133] 此外,此Ni基合金的生产方法不限于上述参照实施方案的实施例,并可通过其它生产方法来生产。例如,Ni基合金可通过在真空气氛中进行熔融和连续铸造来生产。为生产本发明的Ni基合金,通过上述方法的氮化物的评价结果可示出,当预测的截面积S为 100mm^2 时,氮化物的推定最大尺寸以面积当量直径计在 $12\mu\text{m}$ 以上和 $25\mu\text{m}$ 以下的范围内。

[0134] 例如,可采用向真空熔炉中熔融的熔融金属中鼓入高纯度氩气的方法,来降低熔融金属中的氮浓度,然后添加例如Ti等活性元素。

[0135] 可选地,可采用这样的方法:降低真空熔炉腔内压力,然后向腔内引入高纯度氩气,并由此控制腔内压力为正压以防止外部空气进入腔中,并且在此状态中,在熔融之前添加例如Ti等活性元素。

[0136] 如上所述,废料用作熔融原料;然而熔融原料不限于此。

[0137] 实施例

[0138] 下文将记述为确认本发明的效果而进行的确认试验的结果。

[0139] 本发明的实施例1至12

[0140] 表1中示出的实施例1至11的合金在感应熔炉中通过真空熔融而熔融,以通过铸造产生直径100mm、高150mm的铸锭。本发明实施例12的合金在感应熔炉中通过气氛熔融而熔融,以通过铸造产生与如上所实施例相同尺寸的铸锭。将这些铸锭热锻造,以产生尺度为厚度50mm、宽度120mm、高度200mm的热锻造体。进一步将热锻造体热间压延,以产生厚度5mm的热延板,然后对其进行在1,180℃的温度下将板保持15分钟的固溶热处理,然后水冷却。

[0141] 如表1所示的废料组成比为35质量%以下的合金以下列方式熔融。

[0142] 将除Al和Ti的例如Ni、Cr、Co、Mo等的原生原料 (Virgin raw material)、和具有本申请限定的平均组成的废料酸洗,并以表1所示的组成比装填入MgO坩埚。装填原料后,炉中的气氛在熔融开始前排除,用氩气置换,其中引入至多0.5atm的高纯度氩气,重复3次以上,然后进行抽气,升高炉中的温度,然后在1,450℃下进行熔融。从完全熔融开始经过10分钟后,添加活性元素Ti和Al。

[0143] 如表1所示的废料组成比为40质量%以上的合金以下列方式熔融。

[0144] 将除Al和Ti的例如Ni、Cr、Co、Mo等的原生原料、以及含有的Al浓度小于0.3%和Ti浓度小于0.1%的废料酸洗,并以表1所示的组成比装填入MgO坩埚。装填原料后,炉中的气氛在熔融开始前排除,用氩气置换,其中引入至多0.5atm的高纯度氩气,重复3次以上,然后进行抽气,升高炉中的温度,然后在1,450℃下进行熔融。从完全熔融开始经过10分钟后,添加活性元素Ti和Al。

[0145] 对于本发明的实施例12,具有所需化学组成范围的废料顺次充填入炉中,升高炉中的温度,当炉中的温度达到1,450℃时进行铸造。

[0146] 比较例1和2

[0147] 表1所示的合金在感应熔炉中通过气氛熔融而熔融,以通过铸造产生直径100mm、高150mm的铸锭。将这些铸锭热锻造,以产生尺度为厚度50mm、宽度120mm、高度200mm的热锻造体。进一步将热锻造体热间压延,以产生厚度5mm的热延板,然后对其进行在1,180℃的温度下将板保持15分钟的固溶热处理,然后水冷却。

[0148] 合金以下列方式熔融。例如Ni、Cr、Co、Mo、Ti、和Al等原料不经酸洗而充填入MgO坩埚,然后熔融。在此过程中,完全熔融之后,所得物在1,500℃下保持10分钟,然后在1,450℃下保持10分钟。

[0149] 氮化物最大尺寸的推定

[0150] 通过使用以上述方式获得的本发明实施例1至12的热延板和比较例1和2的热延板,通过下列方法进行氮化物最大尺寸的推定。

[0151] 从获得的板切取用于微结构观察的样品片,抛光,然后用显微镜观察。当预测的截面积 S 满足式: $S=100\text{mm}^2$ 时,氮化物的推定最大尺寸通过上述过程确定。在本实施方案中,测定视野面积 S_0 满足式: $S_0=0.306\text{mm}^2$ 。测定视野面积 S_0 中最大尺寸氮化物的选择通过在450倍的放大倍率下的观察进行,且选择的氮化物的面积测定通过在1,000倍的放大倍率下的观察进行。测定视野数 n 满足式: $n=50$ 。氮化物的推定最大尺寸示于表2。通过在X-Y坐标系上标绘所获得的回归直线示于图3。

[0152] 切削试验

[0153] 切削试验在所获得的热延板的压延表面上通过由硬质金属构成的球头铣刀(ball-end mill)在溶剂切削油环境中在下列条件下进行:转速:20,000rpm,进料速度:1,400mm/min,切削速度:188mm/min,和轴向切削深度:0.3mm,并测定直到切削边缘上发生缺损的时间点时的切削长度。结果示于表2。

[0154] 低循环疲劳试验

[0155] 具有平行部宽度6.4mm、平行部厚度3mm、和平行部长度16mm的尺寸的板状试验片从所获得的坯材上采样,并且将这些试验片加热到700℃,重复施加0.7%的拉伸/压缩总应力,并由此进行低循环疲劳试验,且进行的循环数多至拉伸侧上的峰值应力降至最大值1/2的时间,或试验片破损的时间。结果示于表2。

[0156] [表1]

[0157]

		化学组成 (质量%)								废料的组成比 (质量%)
		Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	C	Ni	
本发明的实施例	1	21.9	8.1	8.9	3.1	0.9	0.3	0.07	余量	60
	2	20.0	4.7	16.0	0.5	0.3	0.6	0.03	余量	5
	3	24.0	6.5	5.0	2.1	1.5	0.2	0.08	余量	50
	4	25.9	9.4	8.1	4.0	1.1	0.2	0.06	余量	70
	5	20.1	7.8	9.9	2.7	0.8	0.3	0.08	余量	99
	6	22.1	7.9	9.4	2.8	1.2	0.1	0.09	余量	80
	7	21.5	8.1	8.7	3.1	0.8	0.6	0.02	余量	90
	8	20.9	7.0	8.3	2.1	0.6	1.0	0.01	余量	25
	9	22.2	8.2	9.2	3.3	0.5	0.8	0.001	余量	40
	10	22.4	8.0	8.8	2.9	1.3	0.1	0.15	余量	55
	11	20.1	8.1	8.4	3.0	0.4	0.1	0.04	余量	0
	12	22.1	7.9	8.5	2.8	0.5	0.3	0.06	余量	100
比较例	1	23.1	7.1	7.0	2.3	0.7	0.05	0.13	余量	0
	2	20.9	9.1	11.7	3.7	1.3	0.8	0.10	余量	0

[0158] [表2]

[0159]

		氮化物的推定最大尺寸 (μm)	切削试验获得的切削长度 (m)	低循环疲劳试验中的循环数 (循环)
本发明的实施例	1	17	34	1,717
	2	21	30	1,007
	3	24	29	1,018
	4	19	30	1,031
	5	22	28	1,669
	6	19	31	2,273
	7	19	33	1,521
	8	20	32	1,880
	9	16	36	4,167
	10	12	37	3,127
	11	23	28	1,124
	12	24	27	1,050
比较例	1	29	20	461
	2	28	22	430

[0160] 在预测的截面积 S 为 100mm^2 ,氮化物推定最大尺寸以面积当量直径计超过 $25\mu\text{m}$ 的比较例1和2中,在切削试验中切削边缘上发生破损的时间点之前达到的切削长度短达20m和22m,并因此观察到切削性低。此外,在低循环疲劳试验中,直至试验片破坏时进行的循环数低达461次和430次,并由此观察到疲劳强度低。

[0161] 相反,在本发明的实施例1至12中,当预测的截面积 S 为 100mm^2 时,氮化物的推定最大尺寸在 $12\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 的范围,在切削试验中切削边缘发生破损的时间点之前达到的切削长度为相对更长的27m以上,并因此观察到切削性高。

[0162] 此外,在低循环疲劳试验中,直到试验片破坏时进行的循环数多达1,007次以上,并因此观察到疲劳强度大幅提高。在废料比为0%的本发明的实施例11、和进行了气氛熔融的实施例12中也观察到与本发明实施例1至10相同的效果。

[0163] 如上所述,根据本发明,可提供具有优越的高温强度特性和高温耐腐蚀性的Ni基合金,其中存在的氮化物可适当并精确地评价。

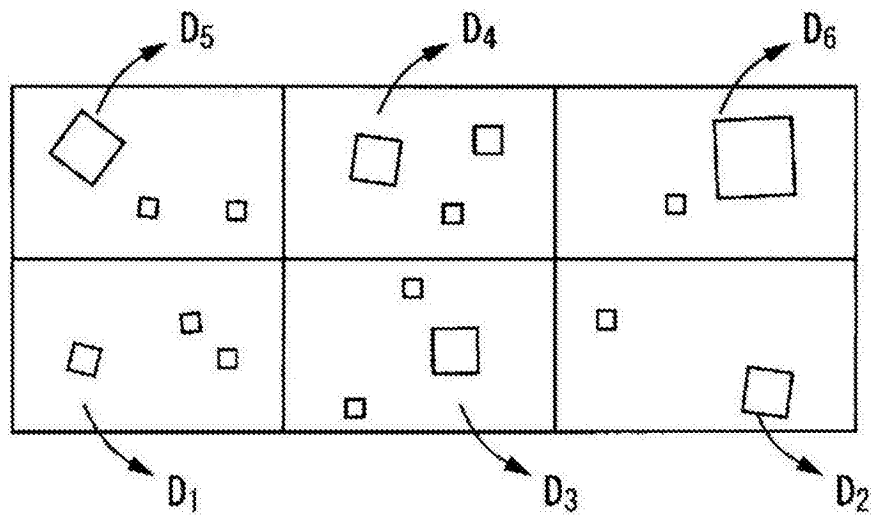


图1

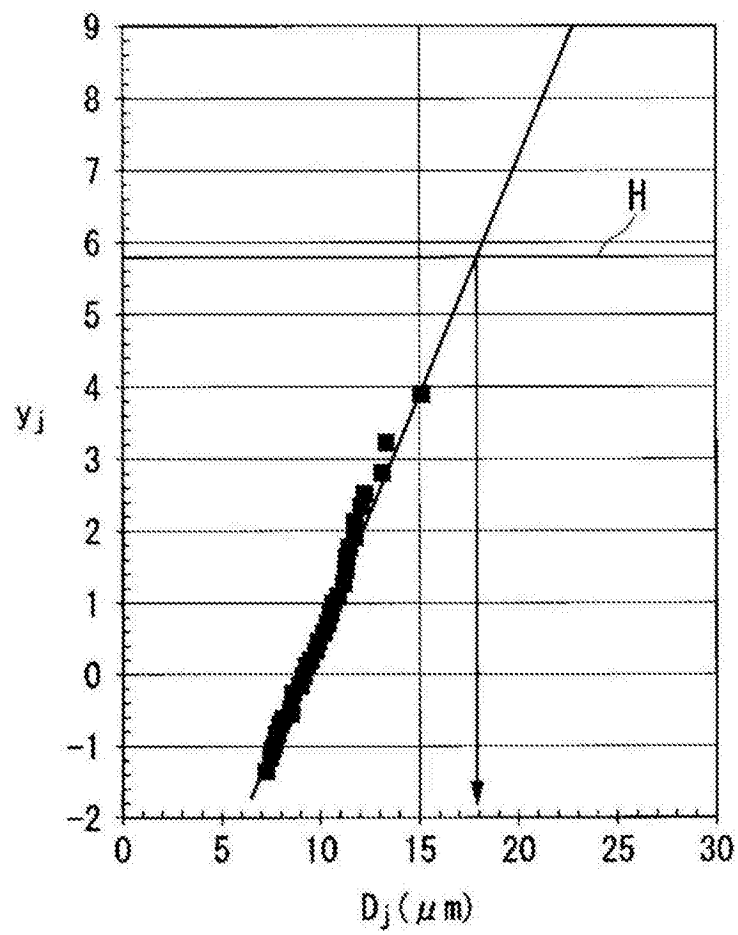


图2

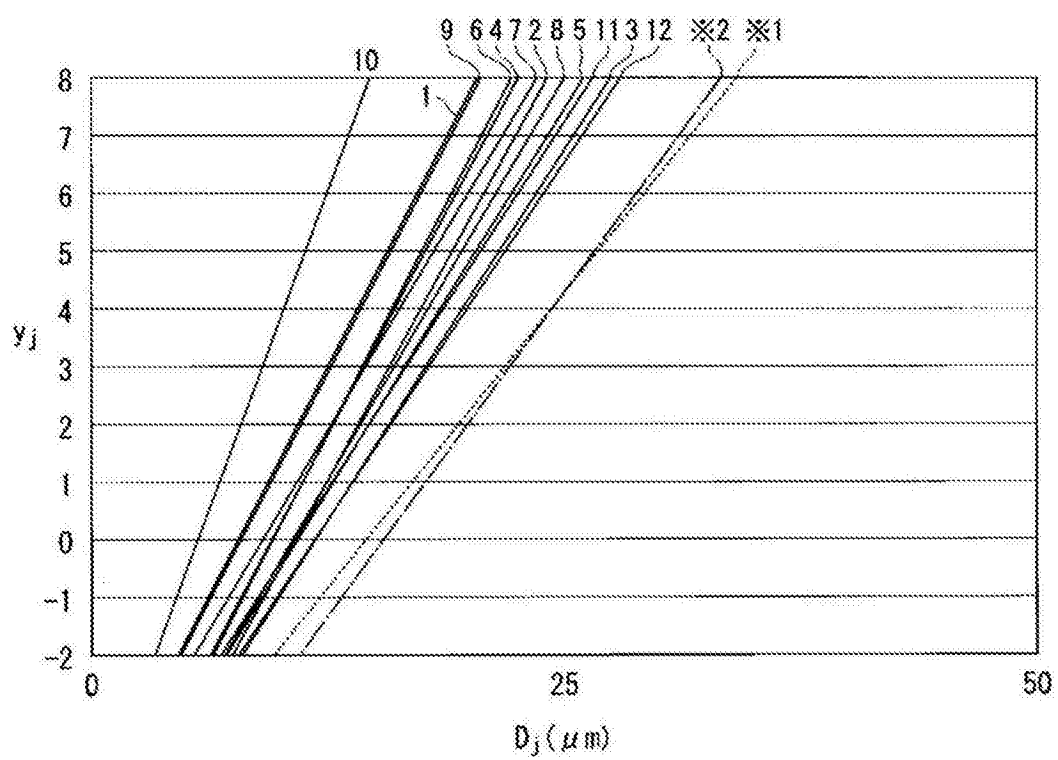


图3