

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22C 19/05 (2006.01)

C22C 30/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410034369.0

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 100410404C

[22] 申请日 2004.4.14

EP0391381 A 1990.10.10

[21] 申请号 200410034369.0

审查员 张 芳

[30] 优先权

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

[32] 2003.4.14 [33] US [31] 10/249, 480

代理人 范明娥 巫肖南

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 陈坚强 乔恩·C·谢弗
安吉利维利尔·库鲁维拉

[56] 参考文献

CN1095425 A 1994.11.23

JP2001131700 A 2001.5.15

US4853185 A 1989.8.1

EP1234894 A1 2002.8.28

US6261388 B1 2001.7.17

US4981647 A 1991.1.1

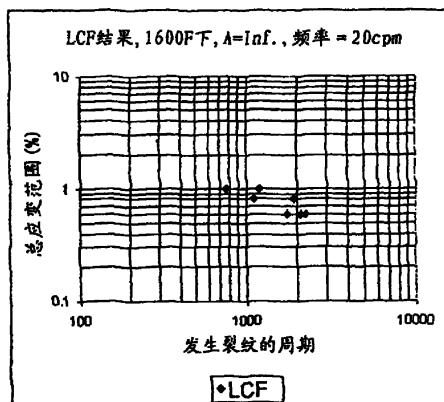
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

沉淀强化的镍 - 铁 - 铬合金及其生产方法

[57] 摘要

一种 Fe - Ni - Cr 合金，配制成含有可以在该合金的锻造和高温处理期间保持细小的晶粒结构的强化相。该合金含有足量的钛、锆、碳和氮，因此当熔融时，由此形成的细小的钛和锆的碳氮化物的沉淀物接近于其在合金中的溶解度极限。在由这种合金通过热机械处理制得的产品的生产中，在熔体的固化期间形成细小的钛和锆的碳氮化物的沉淀物的分散体，并且在随后的高温处理步骤期间仍然存在，从而阻止奥氏体晶粒的生长。



1. 一种镍-铁-铬合金，其含有 $(Ti_xZr_{1-x})(C_yN_{1-y})$ 沉淀物的均匀分散体，其量接近于 $(Ti_xZr_{1-x})(C_yN_{1-y})$ 沉淀物在该合金的熔融状态中的溶解度极限，其中该合金由 32-38 重量% 的铁、22-28 重量% 的铬、0.10-0.60 重量% 的钛、0.05-0.30 重量% 的锆、0.05-0.30 重量% 的碳、0.05-0.30 重量% 的氮、0.05-0.5 重量% 的铝、最多 0.99 重量% 的钼、最多 0.01 重量% 的硼、最多 1 重量% 的硅、最多 1 重量% 的锰、余量的镍和偶存的杂质组成；其中该合金中碳与氮的重量比为 1:1 至 1:2。

2. 按照权利要求 1 所述的镍-铁-铬合金，其中该合金含有至少 0.20 重量百分数的钛。

3. 按照权利要求 1 所述的镍-铁-铬合金，其中该合金基本上不含铌、钽和钒。

4. 按照权利要求 1 所述的镍-铁-铬合金，其中该合金含有足量的钛、锆、和/或铝从而基本上不含碳化铬。

5. 按照权利要求 1 所述的镍-铁-铬合金，其中该合金具有 ASTM No.4 或更细的平均粒径。

6. 按照权利要求 1 所述的镍-铁-铬合金，其中该合金由 33-37 重量% 的铁、23-27 重量% 的铬、0.25-0.35 重量% 的钛、0.05-0.10 重量% 的锆、0.05-0.15 重量% 的碳、0.10-0.20 重量% 的氮、0.1-0.2 重量% 的铝、0.60-0.90 重量% 的钼、最多 0.006 重量% 的硼、最多 0.80 重量% 的硅、最多 0.80 重量% 的锰、余量的镍和偶存的杂质组成。

7. 一种镍-铁-铬合金的制造方法，该方法包括步骤：

制备该合金的熔体，该合金含有 $(Ti_xZr_{1-x})(C_yN_{1-y})$ 沉淀物，其量接近于 $(Ti_xZr_{1-x})(C_yN_{1-y})$ 沉淀物在该合金的熔融状态中的溶解度极限，其中该合金由 32-38 重量% 的铁、22-28 重量% 的铬、0.10-0.60 重量% 的钛、0.05-0.30 重量% 的锆、0.05-0.30 重量% 的碳、0.05-0.30 重量% 的氮、0.05-0.5 重量% 的铝、最多 0.99 重量% 的钼、最多 0.01 重量% 的硼、最多 1 重量% 的硅、最多 1 重量% 的锰、余量的镍和偶存的杂质组成；其中该合金中碳与氮的重量比为 1:1 至 1:2；

形成该合金的锭，该锭含有 $(Ti_xZr_{1-x})(C_yN_{1-y})$ 沉淀物的分散体；

在 1175℃- 1230℃的温度下热机械加工该合金；
固溶热处理该产品； 并且然后
淬火该产品， 该产品含有 $(Ti_xZr_{1-x})(C_yN_{1-y})$ 沉淀物的分散体。

沉淀强化的镍-铁-铬合金及其生产方法

对相关申请的交叉引用

无。

涉及联邦资助的研究的声明

无。

背景技术

(1) 发明领域

本发明一般涉及铁-镍-铬合金。更特别地，本发明涉及一种铁-镍-铬奥氏体合金，其具有一种组合物，它导致细小的 $(Ti_xZr_{1-x})(C_yN_{1-y})$ 沉淀物形成，其量足以在晶粒的精制及提高合金的高温强度方面起作用。

(2) 相关技术说明

已经考虑了各种合金并用于护套、扣环、燃烧炉衬、喷嘴和其它涡轮机的高温组件，其中根据应用的特定需要而选择优选的合金。护套，其在诸如气涡轮机的涡轮机的涡轮部分中包围外部叶片尖端，需要良好的低循环疲劳和氧化性质。

已经为涡轮机、炼钢和化学工业组件，如发动机阀、热处理夹具和反应容器，研发了很多铁-镍-铬(Fe-Ni-Cr)奥氏体合金。Fe-Ni-Cr 合金在提高的操作温度下，例如在涡轮机的涡轮部分中，具有良好的抗氧化和蠕变性。为了促进它们的高温性能，已配制含有碳化物和氮化物的形成元素，如铌和钒的 Fe-Ni-Cr 合金。这种合金的实例包括那些在 Rothman 等的美国专利号 4,853,185 和 4,981,647 中公开的合金。根据 Rothman 等，以规定的关系使用受控量的氮、铌(钴)和碳以确保“游离”氮和碳的存在。认为铌需要至少九倍于碳含量的量。认为氮用作间隙固溶体的增强剂并且还形成氮化物以提供附加的强化机理。然而，公开了强的氮化物形成者，如铝和锆，受限于避免过多的初始的粗粒的氮化物，认为其降低强度。最后，认为，在合金中铌、

钒或钽的存在可允许非常小量的钛(不超过 0.20 重量百分数)的存在，以提供有利的强化效果的目的。Rothman 等教导了较高的钛含量导致不理想的、粗大的氮化钛颗粒的沉淀。

已经发现上述类型的 Fe-Ni-Cr 奥氏体合金用于护套的应用。然而，奥氏体合金在锻造和热处理过程中易于晶粒的生长，导致降低的低循环疲劳性能。在这些合金中的大多数沉淀物不能有效阻止在热机械处理期间的晶粒生长，因为这些沉淀物在所需的处理温度下是不稳定的。因此，通常不能获得均匀的、细小的晶粒结构，特别是在大型护套锻造环的生产中，到达产生不能接受的低循环疲劳性能的程度。

鉴于上述，如果可以获得一种合金，该合金具有用于包括涡轮机护套和环的高温应用设计锻件的理想特性。

发明简述

本发明提供一种 Fe-Ni-Cr 合金及其生产工艺，其中该合金具有改进的抗低循环疲劳性以及良好的抗氧化性和其它高温特性。该合金被配制成含有可以在该 Ni-Fe-Cr 合金的锻造和高温处理期间保持细小的晶粒结构的强化相。根据本发明的一个方面，该强化相包括钛和锆的碳氮化物的沉淀物 $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})$ ，并且该合金的化学组成优选为当熔融时， $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})$ 的浓度处在或者接近于其合金中的溶解度极限。因此，在该合金的固化期间和之后，形成最大量的细小的 $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})$ 沉淀物。根据本发明的另一个方面，在锻造和诸如热处理的高温处理期间和之后，这些沉淀物存在于合金中，并在此期间，在 Fe-Ni-Cr 合金中形成的碳化物和氮化物的沉淀物一般都溶解，例如，铌、钽、钒和铬的碳化物。

一种获得上述理想的性质的 Fe-Ni-Cr 奥氏体合金基本上由约 34-40 重量% 的镍、约 32-约 38 重量% 的铁、约 22-约 28 重量% 的铬、约 0.10-约 0.60 重量% 的钛、约 0.05-约 0.30 重量% 的锆、约 0.05-约 0.30 重量% 的碳、约 0.05-约 0.30 重量% 的氮、约 0.05-约 0.5 重量% 的铝、最多 0.99 重量% 的钼、最多约 0.01 重量% 的硼、最多约 1 重量% 的硅、最多约 1 重量% 的锰和偶存的杂质组成。在由这种合金通过热机械处理制得产品的生产中，制备的合金的熔体含有足量的钛、锆、碳和氮，以致由此形成的 $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})$ 沉淀物优选地接近于它们在熔体中的溶解度极限。一旦固化，该合金含有细小的

(Ti_xZr_{1-x})(C_yN_{1-y})沉淀物的分散体，进行热机械加工，如锻造该合金，然后固溶热处理和淬火该产品，生产一种细小晶粒的制品，其中细小的(Ti_xZr_{1-x})(C_yN_{1-y})沉淀物的分散体仍然存在。

具体地，本发明提供一种镍-铁-铬合金的制造方法，该方法包括步骤：

制备该合金的熔体，该合金含有 (Ti_xZr_{1-x})(C_yN_{1-y})沉淀物，其量接近于(Ti_xZr_{1-x})(C_yN_{1-y})沉淀物在该合金的熔融状态中的溶解度极限，其中该合金由32-38重量%的铁、22-28重量%的铬、0.10-0.60重量%的钛、0.05-0.30重量%的锆、0.05-0.30重量%的碳、0.05-0.30重量%的氮、0.05-0.5重量%的铝、最多0.99重量%的钼、最多0.01重量%的硼、最多1重量%的硅、最多1重量%的锰、余量的镍和偶存的杂质组成；其中该合金中碳与氮的比例为1:1至1:2；

形成该合金的锭，该锭含有 (Ti_xZr_{1-x})(C_yN_{1-y})沉淀物的分散体；

在1175°C-1230°C的温度下热机械加工该合金；

固溶热处理该产品；并且然后

淬火该产品，该产品含有 (Ti_xZr_{1-x})(C_yN_{1-y})沉淀物的分散体。

鉴于上述，本发明提供一种Fe-Ni-Cr奥氏体合金及其生产方法，其中该合金具有用于包括涡轮机护套的高温应用设计的锻件的理想特性。该合金在锻造和热处理过程中不易于晶粒生长，正如现有技术的Fe-Ni-Cr合金，作为细小的(Ti_xZr_{1-x})(C_yN_{1-y})沉淀物存在的结果，其还有助于该合金的高温强度。因此，可以在Fe-Ni-Cr奥氏体合金中获得并维持一种均匀而且细小的晶粒结构，从而生产出通过热机械处理形成的各种组件，包括大型护套锻造环，其因此表现出良好的低循环疲劳性能和高温强度。

通过下面的详细说明将更好地评价本发明的其它的目的和优点。

附图说明

图1和图2为描绘出一种具有本发明的范围内的组成的Fe-Ni-Cr奥氏体合金的微观结构的扫描图。

图3和图4为分别标示出七种具有本发明的范围内的组成的Fe-Ni-Cr奥氏体合金的抗张强度和低循环疲劳(LCF)性能的图表。

发明详述

本发明提供一种沉淀强化的 Fe-Ni-Cr 合金，和一种用于生产含有强化沉淀物的产品的方法。本发明的合金优选含有下面以重量百分比为单位的近似配比的元素：

<u>元素</u>	<u>宽范围</u>	<u>优选范围</u>	<u>额定值</u>
铁	32.0-38.0	33.0-37.0	35.0
铬	22.0-28.0	23.0-27.0	25.0
钛	0.10-0.60	0.25-0.35	0.30
锆	0.05-0.30	0.05-0.10	0.07
碳	0.05-0.30	0.05-0.15	0.10
氮	0.05-0.30	0.10-0.20	0.15
C:N 比	1:2-1:1	1:2-<1:1	1:1.5
铝	0.05-0.5	0.10-0.20	0.15
钼	最多 0.99	0.60-0.90	0.75
硼	最多 0.01	最多 0.006	0.005
硅	最多 1.0	最多 0.80	--
锰	最多 1.0	最多 0.80	--
镍	余量	余量	余量

根据本发明的一个方面，为了在固化期间和之后，在该合金中形成最大量的极细的 $(Ti_xZr_{1-x})(C_yN_{1-y})$ 沉淀物，对钛、锆、氮和碳的含量进行控制。由于细小的 $(Ti_xZr_{1-x})(C_yN_{1-y})$ 沉淀物在锻造和热处理过程中的高温下，如最高约 2250°F(大约 1230°C)，防止奥氏体晶粒生长，由该合金通过热机械处理制得的产品具有精制的晶粒结构和改良的低循环疲劳特性。

诸如 TiN 和 ZrN 的氮化物在奥氏体中的溶解度极低，并且因此其在高温热机械处理期间是稳定的。然而，在 Fe-Ni-Cr 奥氏体合金中仅可以得到非常有限量的细小的氮化物沉淀物。简单地增加在 Fe-Ni-Cr 合金中钛、锆和氮的量导致在该合金的液相中形成粗大、偏析的氮化物沉淀物。这些粗大、偏析的氮化物对于晶粒精制仅提供极小的或者不提供益处，并且在 Fe-Ni-Cr 合金的低循环疲劳特性方面起反作用。碳化物沉淀反应，如 TiC 和 ZrC 的，在低于 Fe-Ni-Cr 合金的典型的热机械处理温度范围，如约 2150°F-约 2250°F(约 1175°C-约 1230°C)，的温度下才开始发生。因此，钛和锆的碳

化物的沉淀物在热机械处理期间，在这些高温下并不存在，并且因此不能在这种过程中起晶粒生长阻止物的作用。

但是，连同钛、锆和氮一起加入足量并且受控量的碳相信可以使粗大的氮化物的沉淀最小化并且在铸造的合金中促进细小的碳氮化物的形成，即：在从熔体固化后。根据本发明的一个方面，合金中碳对氮的比例(C:N)至少为 1:2-约 1:1，优选小于 1:1，并相信一个优选的比例是：约 1:1.5。认为在 Fe-Ni-Cr 基体中这种碳和氮的平衡对于获得理想的 $(\text{Ti}_{x}\text{Zr}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})$ 碳氮化物沉淀物，而不是碳化物和氮化物的沉淀物，是重要的。相反地，作为在 Rothman 等的美国专利号 4,853,185 和 4,981,647 所公开的合金中的受控量的氮、铌和碳的结果，认为在 Rothman 等的合金中存在的沉淀物与碳氮化物不同它主要是氮化物，如氮化铌(NbN)。在本发明的合金中存在的碳氮化物的组成是与温度有关的，在碳氮化物沉淀物中的碳含量随着温度的升高而降低。认为在本发明的合金中存在的细小的 $(\text{Ti}_{x}\text{Zr}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})$ 沉淀物不仅在晶粒精制中扮演重要角色，而且可以大大提高该合金的高温强度。要获得这些优点在该合金中并不需要存在任何铌、钽或钒，即：低于 0.1 重量百分数的偶存量，优选低于 0.05 重量百分数。

为了进一步增强该合金的高温强度，如在约 1400 °F-约 1900 °F(约 760 °C-约 1040 °C)的范围内，该合金中包括合适量的铝和可任选的钼和硼。足量的铝的存在，和合金中的钛和锆含量结合，还可以避免碳化铬的形成从而使该合金的抗氧化性最大化，获得奥氏体稳定性，并避免沉淀有害相的形成。铁、镍和铬的范围是为了在高于约 1000 °F(大约 540 °C)的温度下获得奥氏体结构而设计。

为了获得精制的晶粒结构和最优化的机械性能，认为该合金必须接受合适的热机械加工和适当的热处理。如果进行锻造，合适的锻造工艺参数包括约 2150 °F-约 2250 °F(约 1175 °C-约 1230 °C)的锻造温度，在此温度下，镦锻该合金的锭至少 50%，拉到它的原始长度，然后再镦锻至少 50%。以这种方式生产的锻件优选在约 2050 °F-约 2100 °F(约 1120 °C-约 1150 °C)的温度下固溶热处理约一到约四小时，优选约两小时，接着进行水淬火。作为热机械处理的结果，该合金能够具有 ASTM No.5 或更细的平均粒径。在锻铸的涡轮机用锻制护套的生产中，该合金优选具有 ASTM No.4 或更细的平均粒径，更优选 ASTM No.5 或更细。

配制、熔融、铸造并锻造下表 1 中列出的具有近似化学性质的七种合金。把每种合金的多个样品浇铸成锭状。然后每个样品在约 2150°F-约 2250°F(约 1175°C-约 1230°C)的温度范围内经受锻造，接着进行热处理循环，其包括在约 2100°F(约 1150°C)下真空中固溶热处理大约两小时，从其中这些样品经受迅速的水淬火到环境温度。锻造操作包括 50% 镍锻、拉到原始长度，和第二次 75% 镍锻。

表 1

熔炼批号

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Fe	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
Cr	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Ti	0.8	1.2	0.25	0.25	0.30	0.10	0.30
Zr	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
C	0.06	0.06	0.06	0.12	0.12	0.06	0.12
N	0.20	0.20	0.20	0.20	0.15	0.20	0.10
C:N	1:3.33	1:3.33	1:3.33	1:1.67	1:1.25	1:3.33	1:0.83
Al	--	--	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Mo	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
B	--	--	--	0.006	0.006	0.006	0.006
Ni	余量						

选择上述合金的含量来评价碳、氮、钛和锆的含量，以及加入铝和硼的效果。例如，熔炼批号#1 和#2 仅仅在钛含量方面不同，和熔炼批号#3 和#4 仅仅在它们的碳含量和#4 的硼含量方面不同。熔炼批次还区别于碳和氮存在的相对量(C:N)方面，和作为形成的碳氮化物沉淀物中的碳和氮的相对量的结果。熔炼批号 #4 和 #5 的 C: N 比在 1: 2 和 1: 1 之间，而全部其它的熔炼的 C: N 都在这范围以外。

在热处理之后，每个熔炼批号的样品的抗拉强度以由锻造样品加工的标准圆钢样品进行测量。由最佳完成的合金，熔炼批号#4，制得的样品的测试结果在图 3 中概括。这些结果表明：这种合金相对于现有的护套材料具有改进的室温和提高温度的抗拉强度。图 4 给出了由熔炼批号#4 的合金形成的样品的低循环疲劳(LCF)特性，并表示该合金的 LCF 特性和现有的护

套材料的相等或更好。发现由熔炼批号#4 和#5 两者的合金形成的样品的抗张和 LCF 特性优于其余熔炼批号的抗张和 LCF 特性。

按照以上所述处理的熔炼批号#4 的合金的典型的微观结构示于图 1 和 2 中(图 1 和 2 中的线段分别表示 200 和 20 微米的距离)。从这些图中证实了在热机械处理后呈现的碳氮化物沉淀物的精制的晶粒结构和细小的分散。

虽然本发明已经用优选的实施方案进行了描述，但是显然，本领域熟练人员可以采用其它的形式。因此，本发明的范围仅仅受限于下面的权利要求书。

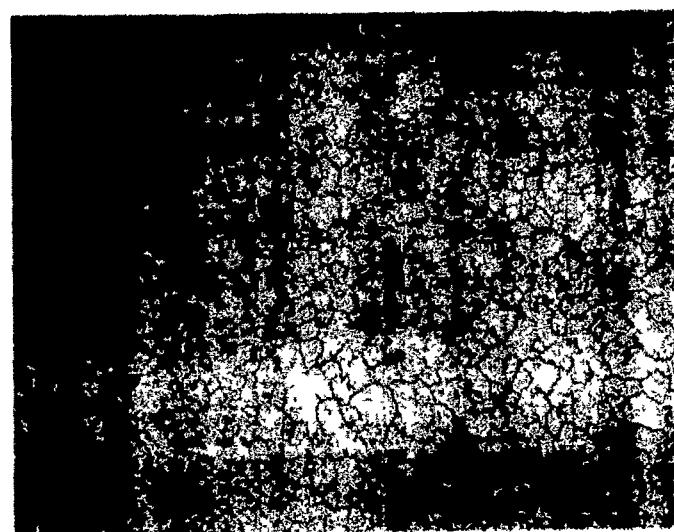


图 1



图 2

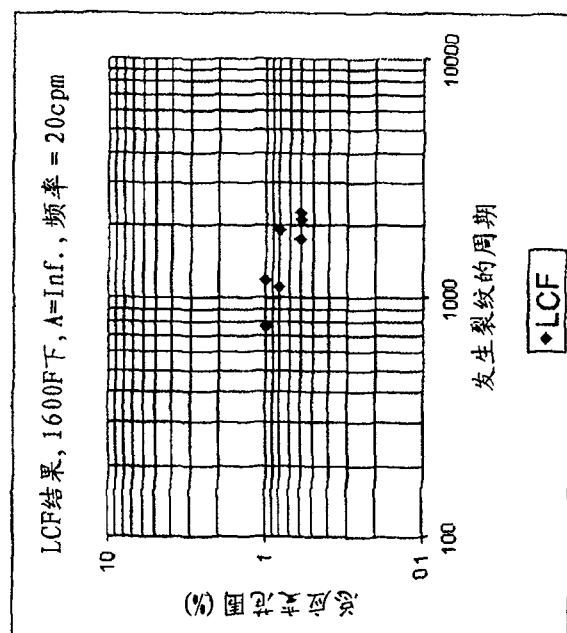


图 3

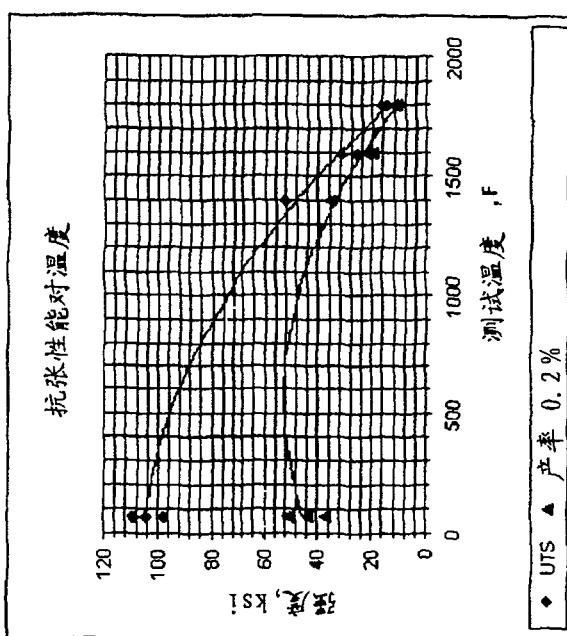


图 4