

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580017460.4

[51] Int. Cl.

C22C 33/06 (2006.01)

C22C 38/18 (2006.01)

C22C 38/24 (2006.01)

C22C 38/26 (2006.01)

C23C 14/48 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 5 月 30 日

[11] 公开号 CN 1973057A

[22] 申请日 2005.4.1

[21] 申请号 200580017460.4

[30] 优先权

[32] 2004.4.2 [33] GB [31] 0407531.3

[86] 国际申请 PCT/GB2005/001280 2005.4.1

[87] 国际公布 WO2005/095662 英 2005.10.13

[85] 进入国家阶段日期 2006.11.29

[71] 申请人 拉夫伯勒大学企业有限公司

地址 英国莱斯特郡

[72] 发明人 R·福尔克纳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘冬 李连涛

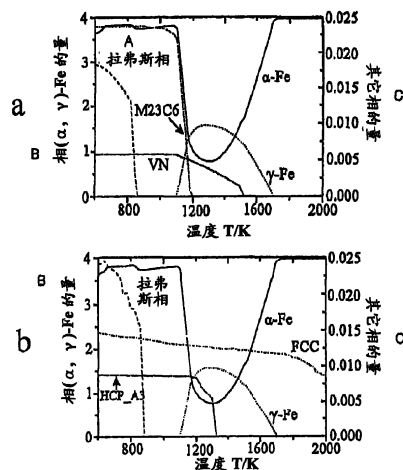
权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 9 页

[54] 发明名称

含 0.5% 原子的部分离子注入钨的高铬铁素体钢

[57] 摘要

本申请涉及改善如 E911(表 1) 的标准铬 - 钢在高温下的耐腐蚀性和蠕变特性的问题。为了解决这个问题, 提供在浇铸或模制过程中, 通过离子注入加入最高达 0.5% 原子钨的方法。因为所有的碳均被钨捕获而形成碳化钨, 所以随着它形成微细分布的稳定第二相以及随着有害 $M_{23}C_6$ 的消失, 其中钨的加入改善了耐腐蚀性和蠕变特性。



1. 一种铬合金, 所述铬合金包含钪。
2. 权利要求 1 的铬合金, 所述铬合金包含最高达 1%原子的钪。
3. 权利要求 2 的铬合金, 所述铬合金包含最高达 0.5%原子的钪。
4. 权利要求 1-3 中任一项的合金, 所述合金是钢。
5. 权利要求 4 的合金, 所述合金是不锈钢。
6. 权利要求 5 的合金, 所述合金是铁素体等级的钢。
7. 权利要求 1-6 中任一项的合金, 其中所述钪为碳化钪的形式。
8. 权利要求 1-7 中任一项的合金, 其中所述钪处于所述合金的外部 1-2 μm 处。
9. 前述权利要求中任一项的合金, 所述合金包含小于 12%重量的铬。
10. 权利要求 9 的合金, 所述合金包含小于 10%重量的铬。
11. 前述权利要求中任一项的合金, 所述合金含有一种或多种选自周期表第 3-16 族的元素。
12. 权利要求 11 的合金, 所述合金含有一种或多种选自第 3-12 族的元素。
13. 权利要求 12 的合金, 其中所述元素选自铝、钼、钛、碳、硅、锰、磷、硫、镍、钒、铌、钨和氮。
14. 权利要求 13 的合金, 所述合金包含钒、铌、钼和氮。
15. 一种超临界动力装置, 所述装置包含权利要求 1-14 中任一项的合金。
16. 一种制备钢的方法, 所述方法包括步骤:
 - (i) 将钪加到钢中;
 - (ii) 对步骤(i)形成的钢进行热处理。
17. 权利要求 16 的方法, 其中所述钢为铬合金。
18. 权利要求 17 的方法, 其中所述钢为不锈钢。

19. 权利要求 18 的方法，其中所述钢为铁素体等级的钢。
20. 权利要求 16-19 中任一项的方法，其中所述钢含有最高达 10% 重量的铬。
21. 权利要求 16-20 中任一项的方法，其中所述钢合金含有一种或多种第 3-16 族的元素。
22. 权利要求 21 的方法，其中所述钢合金含有一种或多种第 3-12 族的元素。
23. 权利要求 21 或 22 的方法，其中所述钢合金含有一种或多种下列元素：铝、钼、钛、碳、硅、锰、磷、硫、镍、钒、铌、钨和氮。
24. 权利要求 16-23 中任一项的方法，其中将所述铪注入所述钢中。
25. 权利要求 24 中任一项的方法，其中所述铪通过离子注入加入。
26. 权利要求 25 的方法，其中将离子注入施用到所述钢的表面层。
27. 权利要求 24-26 的方法，其中将所述铪注入到所述钢的外部 1-2 μm 表面。
28. 权利要求 16-27 中任一项的方法，其中向所述钢中加入最高达 1.0% 原子的铪。
29. 权利要求 28 的方法，其中向所述钢中加入最高达 0.5% 原子的铪。
30. 前述权利要求中任一项的方法，其中在步骤(ii)中将所述钢热处理至 700-760 $^{\circ}\text{C}$ 的温度。
31. 权利要求 30 的方法，其中所述热处理的时间为 1-2 小时。
32. 一种制备钢的方法，其中所述钢适用于权利要求 16-31 中任一项的超临界动力装置。
33. 一种将铪引入钢中的方法，其特征在于通过离子注入直接将

铅加到所述钢中。

34. 铅在制备钢中的用途。

35. 权利要求 34 的用途，其中所述钢为不锈钢。

36. 权利要求 35 的用途，其中所述钢为铁素体等级的钢。

37. 钢，所述钢可由权利要求 16-33 中任一项的方法得到。

38. 基本上如前所述的钢或方法。

含 0.5%原子的部分离子注入铪的高铬铁素体钢

本发明涉及包含铪的铬合金。特别是本发明涉及包含铪的钢以及制备所述钢的方法。

在最近几年,适用于超临界动力装置(power plant)应用的新合金的开发引起了人们的极大兴趣。一种改善蠕变特性的方法是加入微合金元素。已有大量使用实验观察和计算机模拟进行的这类研究^(1, 2)。例如,研究显示加入微量的铈,急剧地提高铬钢的抗蠕变力和降低氧化速率^(3, 4)。它也减少铬由于辐射而从晶界的损耗⁽⁵⁾。Vodarek 和 Strang 研究了 12CrMoV 钢在 550℃蠕变期间,镍对析出过程的影响,发现当镍的含量超过大约 0.6%重量时,这种材料的蠕变特性会有相当大的下降⁽⁶⁾。

已经进行了许多关于铪对高温合金微观结构和特性的影响研究。Kim 等发现把铪和碳加入 Nb-Mo-W 合金中,结果生成(Nb, Mo, Hf)C。该合金的屈服应力为 1773 K,该合金在室温下的断裂韧性随着合金中(铪+碳)含量的增加而提高⁽⁷⁾。Garg 等发现把少量的铪加入常规加工的 NiAl 单晶中,导致 5 至约 50 nm 尺寸的高密度立方 G 相颗粒析出($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$)⁽⁸⁾。

至今仍然没有在制备铬合金例如钢中直接使用铪的已知方法。因此,本发明的目的是提供进一步改善和制备铬合金,例如钢的方法。

按照本发明的第一方面,提供包含铪的铬合金。

在本发明的优选方面,铬合金是钢。更优选,这种钢是不锈钢,例如铁素体等级的钢。

在动力装置铁素体钢中,大量微细(finely)分布的稳定第二相颗粒有利于改善材料在高温和应力下的蠕变特性。通过使用离子注入法和模拟方法,研究铪对铁素体钢微观结构的影响,意外地发现本发明导

致钢的形成, 这种钢含有大量的钎富集小颗粒。发现按照本发明制备的钢具有改善的蠕变特性以及更高的铬含量, 因而具有改善的耐腐蚀性。

已尝试通过直接将更多的铬加入 12% 铬的铁素体钢中, 来提高含铬铁素体钢的铬含量。发现当钢中铬含量升高到 12% 以上时, 钢的微观结构开始转换成 δ 铁素体 (Schneider. H, Foundry Trade J., 108: p.562 (1960))。因为合金的强度取决于马氏体的形成, 所以通过 δ 铁素体来稀释马氏体会迅速导致整个合金的强度损失。

铬合金可以包含最高达 1% 原子, 例如最高达 0.5% 原子的钎。

铬合金可以包含碳的原子百分率最高达 1%, 例如最高达 0.5% 或最高达 0.4%。钎可以和合金中的碳反应形成碳化钎, 该碳化钎可以为碳化钎颗粒的形式。优选, 在本发明的合金表面提供钎或碳化钎。因而本发明提供铬合金, 其中钎在该合金外部 1-2 μm 处, 即在该合金的表面。

优选, 本发明的铬合金没有 M_{23}C_6 颗粒, 其中 M 是铬与少量钼以及铁的合金。更优选, 本发明的合金包含 M_2N 颗粒。

本发明的合金可以包含小于 12% 重量的铬, 例如小于 10% 重量铬, 如 8% 或 9% 重量铬。

合金可以包含一种或多种选自第 3 到 16 族的元素, 例如一种或多种选自第 3 到 12 族的元素。典型地, 合金含有选自铝、钼、钛、碳、硅、锰、磷、硫、镍、钒、铌、钨和氮的一种或多种元素。优选, 本发明的合金含有钒、铌、钼和氮。

再一方面, 本发明提供超临界动力装置, 该装置包含本发明的合金。本文使用的 "超临界动力装置" 将包括但不限于操作温度为 565°C 以上的锅炉。

可以在钢的模制或浇铸期间, 将钎加入钢中。或者, 可以将铁、铬、钎和任选其它合金元素的粉末混合在一起, 机械铸成合金。然后, 可将所得粉末密封于包含氩或真空密闭容器内, 然后可以将粉末均衡

热压，在高温(例如 200℃)下熔结，然后挤出成棒或条形。

再一方面，本发明提供制备钢的方法，这种方法包括下列步骤：

(i)将铪加入钢中；

(ii)热处理步骤(i)形成的钢。

优选，通过注入钢内的方法，将铪加到钢中，在优选的本发明实施方案中，通过离子注入将铪加到钢中。这种方法具有优势，因为允许铪以相对高的浓度均匀地分散在钢中。

本发明人发现：将铪注入钢的表面内即足以减少钢晶体内的腐蚀。使用离子注入法，优选这种表面改性发生于钢外部 1-2 μm 处。

优选该热处理步骤发生于 700-760℃ 的温度下。该回火处理可能需用 1 到 2 小时，可以接着进行已回火钢的冷却。

在本发明的优选方法中，加到钢中的铪最高达 1.0% 原子，例如最高达 0.5% 原子铪。

优选钢是铬合金，例如不锈钢。该不锈钢可以是铁素体等级的钢。该钢可以包含小于 12% 重量铬，例如小于 10% 重量铬，例如 8% 或 9% 重量铬。该钢可以包含一种或多种选自第 3 到 16 族的元素，例如一种或多种选自第 3 到 12 族的元素。典型地，该钢包含一种或多种选自铝、钼、钛、碳、硅、锰、磷、硫、镍、钒、铌、钨和氮的元素。优选，该钢包含钒、铌、钼和氮。

优选，本发明的方法用于钢的制备，该钢适用于超临界动力装置中应用。

再一方面，本发明提供将铪引入钢中的方法，其特征在于：通过离子注入直接将铪加到钢中。

还再一方面，本发明提供铪在制备钢中的用途，该钢可以是不锈钢，例如铁素体等级的钢。

再一方面，本发明提供可通过本发明的方法得到的钢。

现在，通过实施例、仅结合附图来描述本发明，其中：

图 1. (a)在接受条件(as-received)下和(b)760℃下回火 1 小时后，

E911 的微观结构。

图 2. E911 原料晶界析出物图谱。

图 3. MX 颗粒的 EDX 图谱: (a) V 富集; (b) Nb 富集。

图 4. 760℃下回火 1 小时后, 注入~1%原子铪的 E911 微观结构的 TEM 图象。

图 5. TEM 图象显示注铪 E911 样品中密集分布的小析出物。

图 6. 存在于(a)E911 原料和(b)注铪 E911 材料中的平衡相的量。

图 7. 使用 MTDATA 计算的注铪 E911 材料中, (a) FCC 相和(b) HCP_A3 相中不同元素的摩尔分数。

图 8. 760℃下回火 1 小时后, 注铪 E911 样品中小析出物的 EDX 图谱。

图 9. 760℃下回火 1 小时后, 注铪 E911 样品中大析出物的 EDX 图谱。

图 10. 小颗粒富集区域的电子衍射图。

图 11. 注铪 E911 样品中大颗粒的电子衍射图。在该图中标注了同一颗粒的(h、k、l)值。

图 12. 测自 TEM 图象的当量圆直径为注入水平的函数。

图 13. 测得析出面积分数为铪注入水平的函数。

图 14. 注铪 E911 内 M_2N 、HfC 和原料内 VN 的预测析出曲线(线性)。符号为回火结束时的测量值。圆形: M_2N ; 四方形: HfC; 三角形: VN。

图 15. 鉴于注铪 E911 材料中 HfC 和 M_2N 以及 E911 原料中 VN 的第二相颗粒粗化效应的预测蠕变曲线。温度为 600℃, 应力为 150 MPa。

实施例

材料

该试验使用的材料为 9%重量铬的铁素体钢 E911。该材料的化学

组成见表 1 所示。该材料由 Corus 在接受条件下提供, 即: 在 1060℃ 下将其标准化 1 小时, 然后空气冷却。从接受材料切割并抛光用于 TEM 检查的薄箔, 不需任何进一步处理。

离子注入

离子注入在 Hokkaido University, Japan (日本北海道大学) 进行。使用的机器是 ULVAC 400 kV 离子加速器。用于注入的铪靶由 the Institute of Pure Chemicals Japan (日本纯化学品研究所) 制备。铪靶纯度为 99.99%。离子流保持在大约 1 μ A (10^{-6} 安培), 然后注入样品 30 和 60 分钟。这两种注入水平大约等于注入 0.5% 和 1.0% 原子的铪。

回火和 TEM

然后, 在 Hokkaido University, Japan 的 JEM-ARM1300 型高压 TEM 机器中, 使用原位炉, 在 760℃ 下将注入铪的薄箔回火 1 小时。大约 5 分钟, 将样品加热到回火温度, 然后在该温度下保持 1 小时。当炉冷却后, 拍摄样品微观结构的 TEM 照片, 使用图像分析软件 Image-Pro Plus 测量颗粒的尺寸和体积分数。使用 FEI Tecnai F20 型场致发射枪透射式电子显微镜完成颗粒的成分确定。使用 JEOL JEM 100CX TEM 获得电子衍射图谱。

结果与讨论

未加铪材料的微观结构

接受材料(as-received material)的微观结构见图 1(a)所示。如所期望, 接受材料显示了清晰的板条结构, 无任何析出的明显迹象。板条宽度为几百纳米。回火后, 形成两种析出物。一种析出物主要位于晶界, 并且具有沿晶界伸长的轴, 而另一种析出物主要在基质内, 呈球形, 它们比晶界析出物小很多(见图 1(b))。晶界颗粒的 EDX 图谱见图 2 所示。虽然该图谱受基质组成的影响, 但很显然晶界析出物为铬富集的相。因此推断出 $M_{23}C_6$ 颗粒存在于大多数铁素体钢中, 并主要位于晶界。也很显然, 有少量的钼存在于这些晶界析出物中。

和在大多数铁素体钢内一样, 这些小的晶粒内颗粒被认为是 MX

颗粒。在回火后的 E911 样品中发现两类 MX 颗粒。这些颗粒的 EDX 图谱见图 3 所示。在一类颗粒中，有可靠的依据证明钒的存在。可认识到该图谱很可能有基质引起的大量噪声(noise)，而在小颗粒情况下基质引起的失真会更加严重，因此我们确信这些是 VN 或 V(C,N)颗粒。在另一类小颗粒中，有清楚的迹象显示高含量钒的存在。然而，在这些颗粒中铌的含量远高于钒的含量。因此，这些颗粒是(Nb,V)C 或(Nb,V) (C,N)析出物。这些观察结果与文献报道有很好的一致性⁽⁸⁾。

注钎材料的微观结构

在 760℃ 下回火 1 小时后，注钎 E911 的微观结构见图 4 所示。注钎 E911 样品和 E911 原料样品的微观结构之间具有明显的差异。首先，如图 5 中清晰显示，其中有大量的小颗粒。第二，较大颗粒不仅沿着晶界分布，而且也见于基质内。因此推断出：与原料相比，随着钎的注入，可能形成某些种类的新相。

MTDATA 计算

为了确定存在于注钎材料中的相，使用 MTDATA^(10, 11)测定平衡相。图 6 显示存在于(a)原料中和(b)注钎材料中不同相的计算量为温度的函数。在该研究采用的回火温度即 1033 K 下，在原料中主要有 3 个相，它们是 α -Fe、 $M_{23}C_6$ 和 VN。这和上面讨论的实验观测结果有很好的一致性。将图 6(b)和(a)比较， $M_{23}C_6$ 相消失。而新相 HCP_A3 出现。该相可存在于比 $M_{23}C_6$ 更高的温度下。也存在另一个 FCC 相，但它不再是 VN，因为它的溶解温度比 VN 高得多。

图 7(a)中显示，按照 MTDATA 的 FCC 相组成为温度的函数。在回火温度下，钎的原子分数是 0.5，在不同温度下几乎是恒值。碳的原子分数在 0.33-0.43 内变化，在该研究采用的温度下值为 0.37。该相也含有 0.07-0.17 原子分数的空位。这些原子分数值明确提示 FCC 相是 HfC，并且大部分碳位未被占领。这也可以解释 $M_{23}C_6$ 颗粒从注钎材料中的消失。因为注入钎的量高(0.5-1.0%原子)，而材料中的碳含量远低于钎，因此所有的碳均被钎捕获而形成 HfC。这支持该观测结果：钎

是比铬更强的碳化物形成者。

图 7(b)显示 HCP_A3 相的组成为温度函数。很明显,该相主要包含 Cr、V、Nb、Mo 和 N。N 的原子分数大约是 1/3。因此该新相具有 M_2N 组成,它相似于通常已知的 Z-相($CrNbN$)⁽¹²⁾。区别是 Z-相具有四角形结构而不是六角形结构。我们认为该相是 Cr_2N 相的变型, Cr_2N 相也有六角形晶状结构。然而,由于 MTDATA 使用的数据库中不包括 Z-相,因此我们不排除该相是 Z-相的可能性。也显然,该相几乎没有 VN 颗粒,因为大多数氮已被新的 M_2N 相捕获。

EDX 研究

也使用 TEM 来研究注钎 E911 材料中存在的颗粒组成。从该材料的小颗粒中获取的典型 EDX 图谱见图 8 所示。因为从该图中可以看出,有清楚的迹象表明钎存在于这些小颗粒中。因为这些颗粒非常小(直径小于 10 nm),所以该图含有非常高的基质贡献。据此,我们可以断定该材料中的小颗粒钎富集。

图 9 显示注钎 E911 样品中存在的较大颗粒 EDX 图谱实例。这些颗粒的铬含量远低于原料中 $M_{23}C_6$ 颗粒的铬含量(参见图 2)。这表明这些颗粒最不可能是 $M_{23}C_6$ 析出物。也显然,这些较大颗粒不含有可测出量的 Nb,如在 Z-相的情况。因此这些较大颗粒可能不是 Z-相。

总之,EDX 研究显示注钎材料中存在微细钎富集相,和不是 $M_{23}C_6$ 颗粒的较大析出物分布。这和前部分讨论的 MTDATA 计算结果有很好的 consistency。

电子衍射图谱

小颗粒的电子衍射图谱很难获得,因为它们低于仪器的分辨限度。因此,衍射图谱取自有很多小颗粒的区域,例如图 5 所示的区域。实例见图 10 所示。由于基质和其它颗粒的衍射,衍射图谱有很多噪声,很难确定对应于特定相的点,然而,也很明显图谱中有某些种类的环状结构。用 HfC 的 X 射线标准衍射数据拟合图 10 所示图谱的相应 d-值。发现 HfC X 射线衍射数据中所列的大多数 d-值可以匹配。结

合 EDX 分析和 MTDATA 计算的结果,推断出存在于注钎 E911 材料中的小颗粒是 HfC。

注钎 E911 样品中较大颗粒的电子衍射图谱见图 11 所示。因为这些颗粒的尺寸(直径~65 nm)远大于 HfC 颗粒,所以衍射图更清晰。采用与测定 HfC 颗粒的结构相似的方法。表 2 列出了 $(\text{Cr, Fe})_2\text{N}_{1-x}$ 的 X 射线衍射 d 值,和该研究获得电子衍射图谱的 d 值比较。很显然,列于衍射数据表中的所有 d 值均合理地恰当匹配,特别是最强线匹配得非常好。也分析了相对于 Z-相衍射数据的大颗粒电子衍射图谱,见表 3 所示。很明显,列于标准 X 射线衍射数据表的大部分 d 值没有匹配。另外,这些未匹配的 d 值包括一些 X 射线衍射的强衍射线。因此,这些大颗粒更可能是六角形的 M_2N ,而不是 Z-相。考虑到这些颗粒的 EDX 未显示有可测出量的 Nb 这一事实,如 Z-相 (CrNbN) 中的情况,我们推断出注钎 E911 材料中较大颗粒是六角形的 M_2N 。

根据以上的讨论,很显然钎对 E911 材料的微观结构具有非常显著的影响。第一,它通过形成 FCC 结构的 HfC,捕获了材料中大多数碳,从而防止存在于原料中的 M_{23}C_6 颗粒形成。根据我们的蠕变模拟计算, M_{23}C_6 迅速粗化,因此相当加速了蠕变损伤。从这一点来看,通过形成 HfC 来去除 M_{23}C_6 ,对材料的蠕变特性非常有益。第二,形成了两个新相: HfC 和 M_2N 。因为大多数氮已被 M_2N 相捕获,所以几乎没有 VN 颗粒。因为与原料中的 M_{23}C_6 颗粒(直径~90 nm)相比, M_2N 的尺寸较小,以及因为 M_2N 到处分布,而不是主要沿晶界和板条边界分布,所以认为对于材料的蠕变特性而言, M_2N 将比 M_{23}C_6 更好。期望 HfC 具有与 VN 相似的行为。然而,由于 HfC 的体积分数(~1.9%)远高于原料中 VN 的体积分数(~0.3%),因此它也可以导致材料蠕变特性的改善。

钎对 E911 微观结构的另一个重要影响在于它提高在基质中的铬含量,并因此提高晶界中的铬含量。根据注钎材料中 M_2N 和原料中 M_{23}C_6 的体积分数,以及那两个相中的铬含量,可以计算出由于钎的

加入, 当 $M_{23}C_6$ 被 M_2N 替代时, 基质中铬含量将提高约 1% 原子。这将相当程度地改善材料的抗腐蚀特性。

铪的注入对析出物尺寸和体积分数的影响

如上所讨论, 铪的注入在材料中引进了大量非常小的颗粒。因此, 对总体平均粒度和颗粒的体积分数产生了相当大的影响。图 12 和 13 显示了注铪水平对析出物平均尺寸和体积分数的影响。

测量平均粒度作为当量圆直径, 即具有相同面积圆的直径。注入水平表示为: 注入时间 1 小时粗略相当于注入 1.0% 原子。很明显, 铪的加入相当大地减小了析出物的平均尺寸, 因为形成了大量铪富集的较小颗粒。铪的浓度越高, 平均粒度越小。然而, 当注入水平超过 0.5% 原子时, 粒度的减小显著减慢。总体平均粒度的减小大于 50%。

测量析出物的体积分数作为这些颗粒的面积分数。可容易地理解, 这可能不表示材料中颗粒的真实体积分数, 因为在这儿我们采取一定体积的材料样品。然而, 面积分数是颗粒真实体积分数的指标。颗粒的面积分数为注入时间的函数, 见图 13。很显然, 铪的加入相当大地增加了析出物的总体积分数。

认为很大体积分数的微细分布第二相颗粒, 将改善动力装置铁素体钢在高温下的蠕变行为。从图 12 和 13 可以推断出, 将铪加入动力装置铁素体钢中将达到这个目的。

HfC 和 M_2N 的析出和蠕变行为

为了观察将铪导入 E911 材料中产生的两个新相的长期效应, 采用我们最近开发的模型^(13, 14), 模拟两个新相的析出动力学, 采用连续蠕变损伤力学(CDM)模型⁽¹⁵⁾来模拟这些相对蠕变行为的影响, 并把结果与原料中 VN 的模拟结果比较。

图 14 显示了注铪 E911 材料中 M_2N 和 HfC 颗粒的预测析出动力学, 该 E911 材料在 760℃ 下回火 1 小时, 然后在 600℃ 下老化最长达 1,000,000 小时。为了便于比较, 也提供了相同热处理条件下 E911 原料中 VN 的预测析出曲线。符号是回火结束时粒度的实验测量值。一

一般而言,模型预测与测量一致。HfC 和 M_2N 两者的粗化均比原料中的 VN 快。这是因为这两个相的体积分数远高于 VN,因而颗粒间距更小。所以颗粒之间的溶质原子更容易扩散。然而,由于相同原因,如使用 CDM 模拟所预测,在材料的正常寿命时间范围内,含 HfC 和 M_2N 的材料比含 VN 颗粒的材料具有更好的蠕变行为。图 15 中清楚地显示这一点,其中显示了所有三类颗粒的预测蠕变曲线。

结论

将钎注入 E911 对 Fe-9Cr 钢的微观结构具有显著的影响。钎进入新的析出相,该相是非常微细分布的球形碳化钎。碳化钎的颗粒密度非常大。通常存在于动力装置钢内的 $M_{23}C_6$ 颗粒,在注钎材料中不存在,这是由于大多数碳原子已被碳化钎捕获。这表明钎可以防止 $M_{23}C_6$ 颗粒的形成。在注钎材料中形成新的铬富集六角形 M_2N 相,取代了铬富集 $M_{23}C_6$ 相。这些颗粒的直径大约为 65 nm,均匀地分布于材料中,而不是沿晶界分布。由 M_2N 相取代 $M_{23}C_6$ 颗粒使基质的铬水平增加接近 1%原子,这导致该注入材料抗腐蚀性提高。将钎注入 E911 导致析出物的总体平均尺寸显著减小,和第二相颗粒的体积分数增高。两个新相的长期析出行为是相似的,但粗化比原料中的 VN 快。然而,由于它们远高于 VN 的体积分数,如采用 CDM 模拟所预测,它们的存在将显著改善材料的蠕变行为。

参考文献

1. H. Okada, S. Muneki, K. Yamada, H. Okubo, M. Igarashi, and F. Abe: *ISIJ INTERNATIONAL*, 2002, **42**, 1169-1174.
2. Y. F. Yin, and R. G. Faulkner: *Materials Science and Engineering A*, 2003, **344**, 92-102.
3. A. V. Ryabchenkov, V. A. Tarzhumanova, and S. A. Yuganova: *Materials Science and Heat Treatment*, 1985, **27**, 756-759.
4. V. A. Repin, L. I. Shvedov, G. V. Volkov, and V. V. Suprunenk: *STEEL IN THE USSR*, 1991, **21**, 237-239.

5. N. Shigenaka, S. Ono, Y. Isobe, T. Hashimoto, H. Fujimori, and S. Uchida: *Journal of Nuclear Science and Technology*, 1996, **33**, 577-581.
6. V. Vodarek, and A. Strang: *SCRIPTA MATERIALIA*, 1997, **38**, 101-106.
7. W. Y. Kim, H. Tanaka, M. S. Kim, and S. Hanada: *Materials Science and Engineering A*, 2003, **346**, 65-74.
8. A. Garg, R. D. Noebe, and R. Darolia: *Acta Materialia*, 1996, **44**, 2809-2820.
9. P. J. Ennis, and A. Czyrska-Filemonowicz: *OMMI*, 2002, **1**, 1-28.
10. R. H. Davies 等, *Proc. Conf. ASM/TMS Fall meeting on 'Applications of thermodynamics in the synthesis and processing of materials'*, Rosemont, IL, USA, Oct 1994, 371-384.
11. R. H. Davies, A. T. Dinsdale, T. G. Chart, T. I. Barry, and M. H. Rand: *High Temperature Science*, 1990, **26**, 251-262.
12. T. Sourmail: *Materials Science and Technology*, 2001, **17**, 1-14.
13. Y. F. Yin, and R. G. Faulkner: *Materials Science and Technology*, 2003, **19**, 91- 98.
14. Y. F. Yin, and R. G. Faulkner: In '*Power Technology*', (J. Lecomte-Beckers 等 编 著), Vol. 21, 1247-1256; 2002, Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH.
15. B. Dyson: *Journal of Pressure Vessel Technology*, 2000, **122**, 281-296.

表 1 E911 化学组成(%重量, Fe 余量)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V	Al	Nb	W	N
0.115	0.19	0.35	0.007	0.003	9.10	1.00	0.22	0.23	0.006	0.069	0.98	0.069

表 2 HfC X-射线衍射数据, 与此处所得电子衍射图谱中发现的 d 值比较。

X-射线衍射图表数据			匹配误差	
d/Å	I/I ₁	hkl	d/Å	(%)
2.68	100	111		
2.321	90	200	2.33	0.39
1.641	70	220	1.645	0.25
1.399	80	311	1.396	-0.22
1.340	30	222	1.32	-1.5
1.160	10	400	1.17	0.87
1.065	50	331	1.06	-0.47
1.038	50	420		
0.9473	40	422	0.960	1.4
0.8932	50	333,511		
0.8204	30	440		
0.7845	80	531		
0.7735	70	600		

表 3 (Cr, Fe)₂N_{1-x} X-射线衍射数据, 与此处所得电子衍射图谱中发现的 d 值比较

X-射线衍射图表数据			匹配误差	
d/Å	I/I ₁	hkl	d/Å	(%)
2.399	16	110	2.3572	-1.8
2.233	40	002	2.174	-2.7
2.114	100	111	2.1191	0.25
1.634	35	112	1.639	0.31
1.387	25	300	1.399	0.87
1.266	30	113	1.264	-0.16
1.178	20	302	1.174	-0.34
1.159	16	221	1.174	1.3
1.115	10	004	1.081	-3.1
1.054	8	222	1.081	2.6
1.013	8	303	1.002	-1.1
0.9342	35	223	0.9336	-0.07

表 4 Z-相(CrNbN) X-射线衍射数据, 与此处所得电子衍射图谱中发现的 d 值比较

X-射线衍射图表数据			匹配误差	
$d/\text{\AA}$	I/I_1	hkl	$d/\text{\AA}$	(%)
7.380	1	001		
3.650	3	002		
2.803	8	101	2.779	-0.9
2.461	25	003		
2.344	55	102	2.357	0.6
2.144	40	110	2.152	0.4
2.051	1	111	2.098	2.3
1.913	18	103	1.899	-0.8
1.853	3	112	1.890	2.0
1.847	15	004	1.840	-0.4
1.618	40	113	1.639	1.3
1.578	10	104	1.566	-0.8
1.518	35	200	1.554	2.4
1.491	1	201		
1.478	18	005		
1.403	1	202	1.399	-0.4
1.400	30	114	1.399	-0.1
1.336	17	211	1.399	4.7
1.329	55	105		
1.292	40	203		
1.275	100	212		
1.231	7	006		
1.218	65	115	1.174	-3.7
1.189	40	213	1.174	-1.3
1.175	50	204	1.174	-0.1

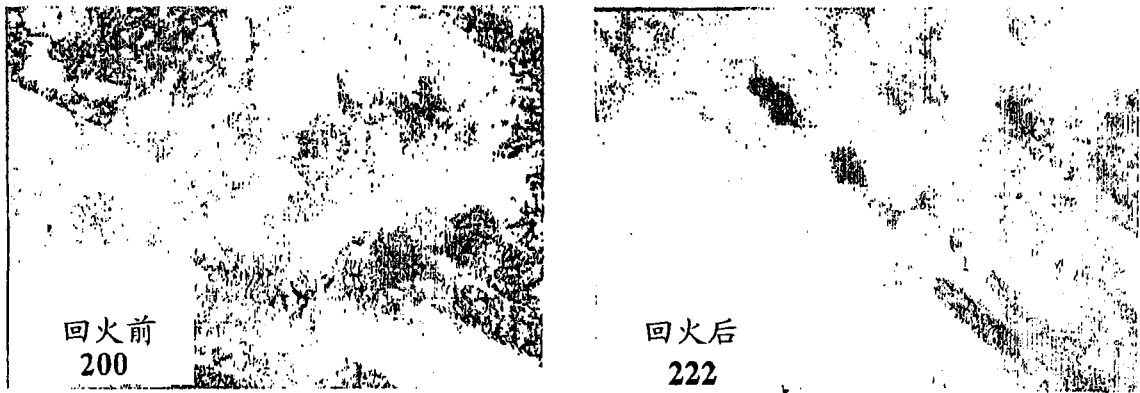


图 1

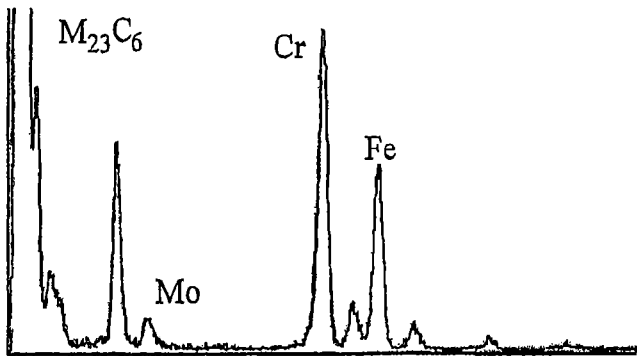


图 2

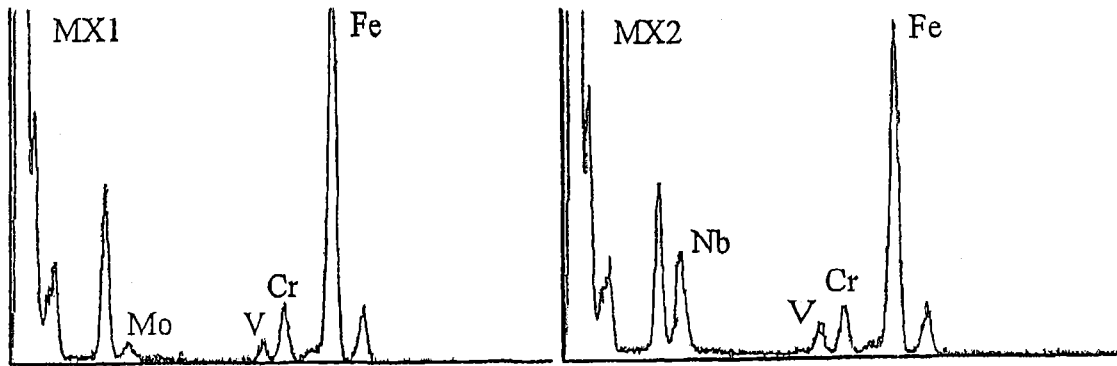


图 3



图 4

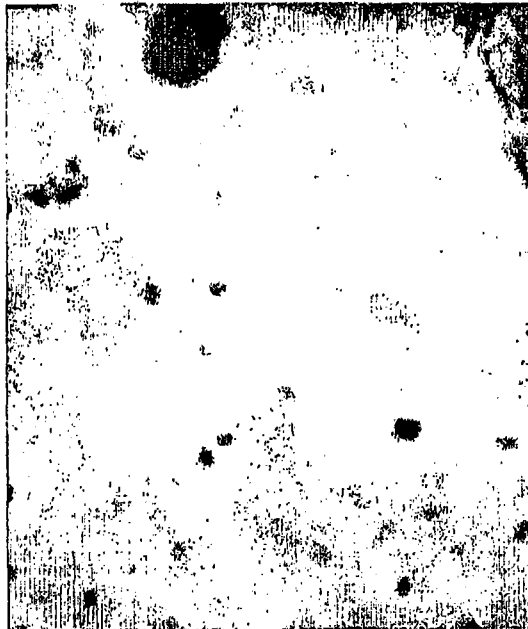


图 5

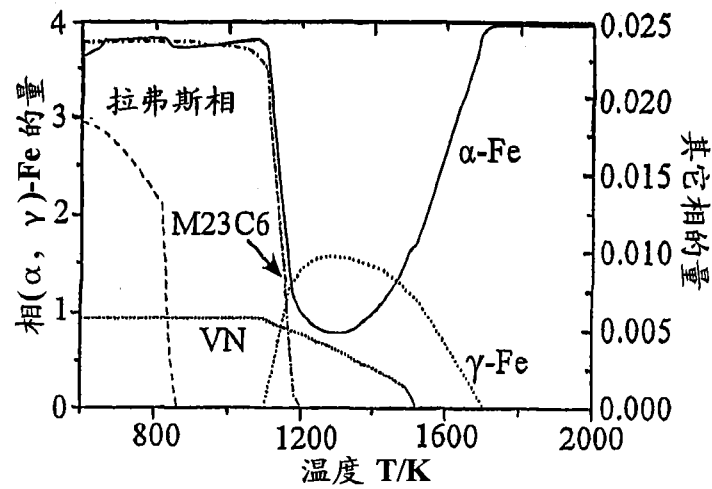


图 6a

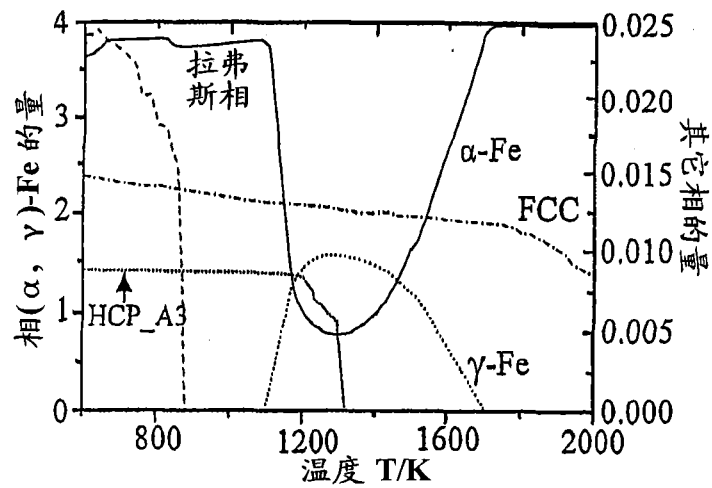


图 6b

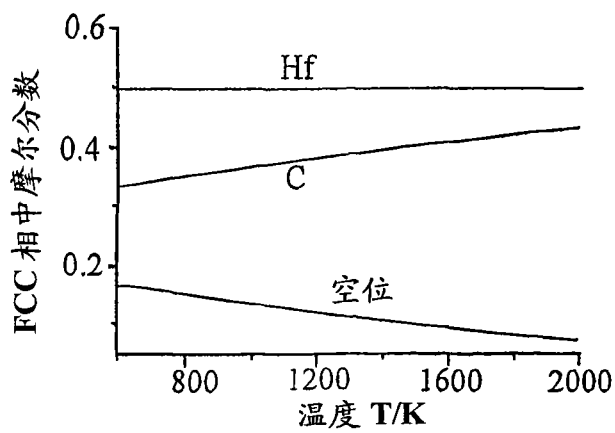


图 7a

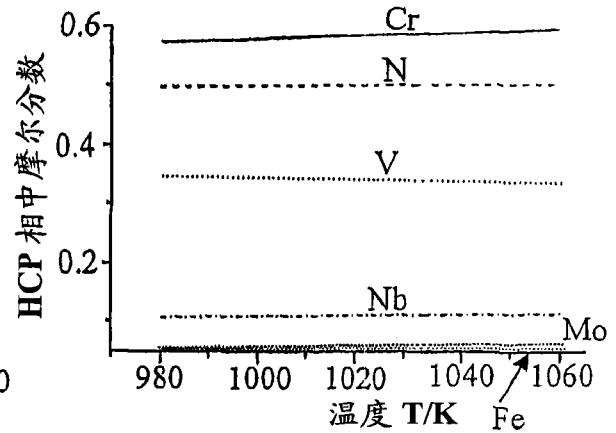


图 7b

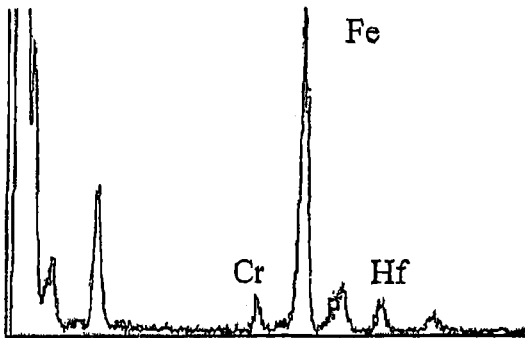


图 8

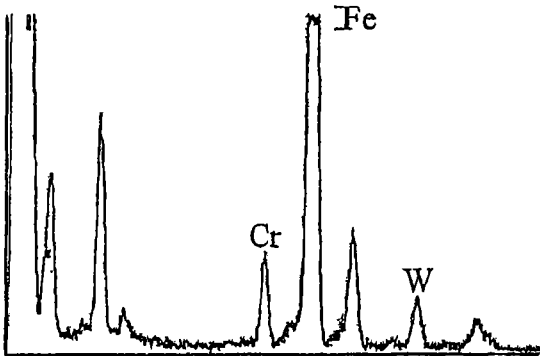


图 9

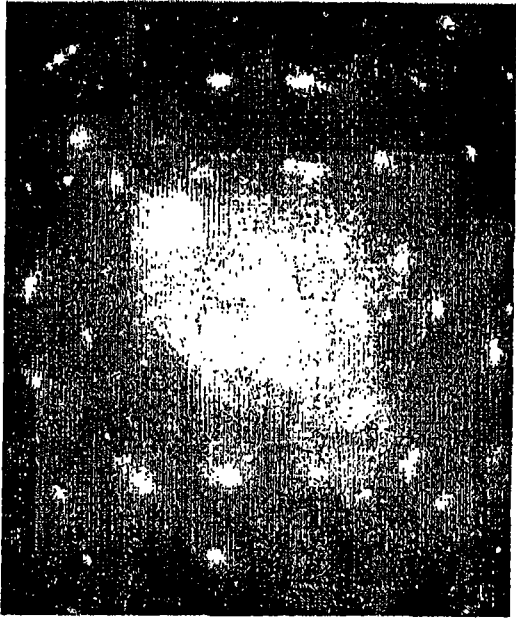


图 10

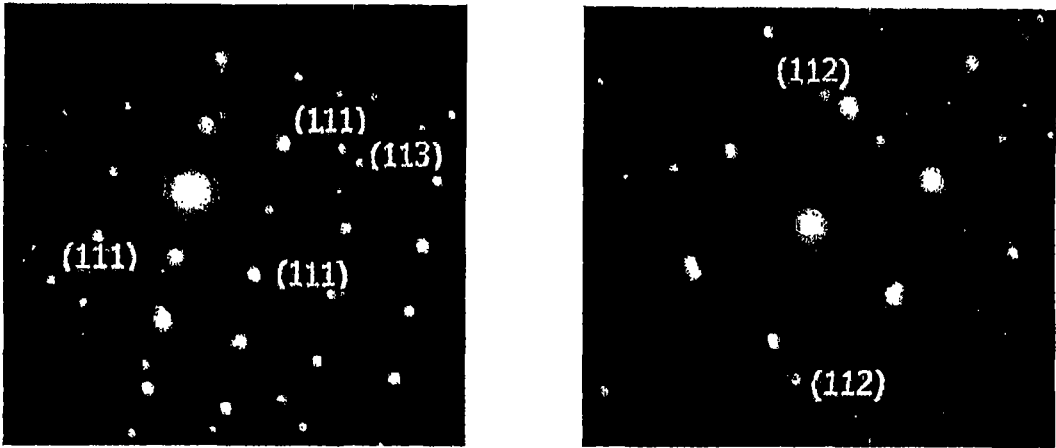


图 11

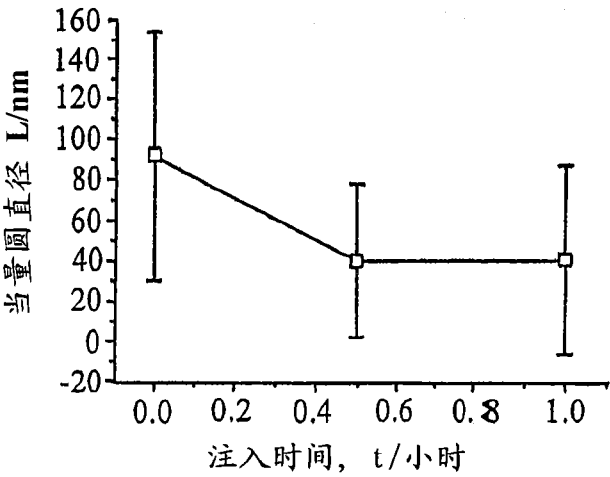


图 12

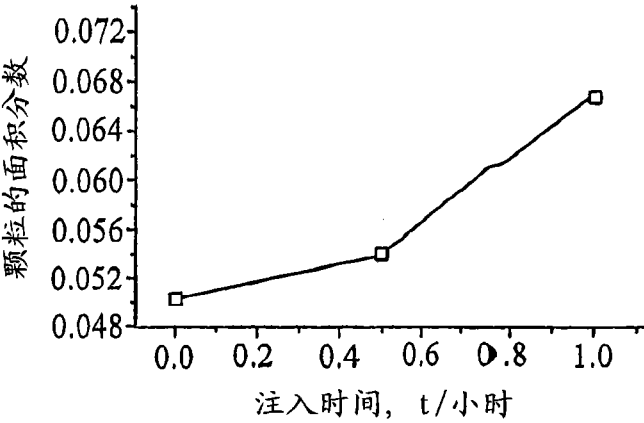


图 13

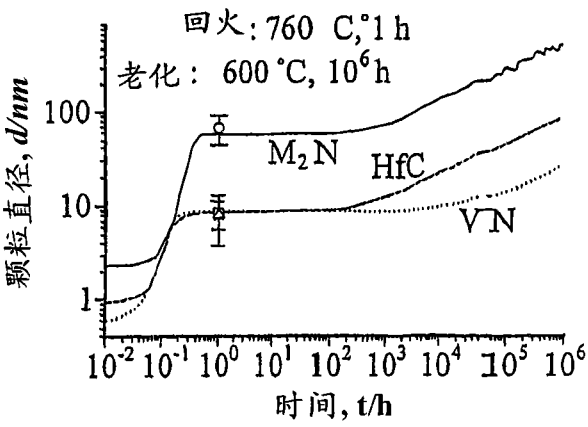


图 14

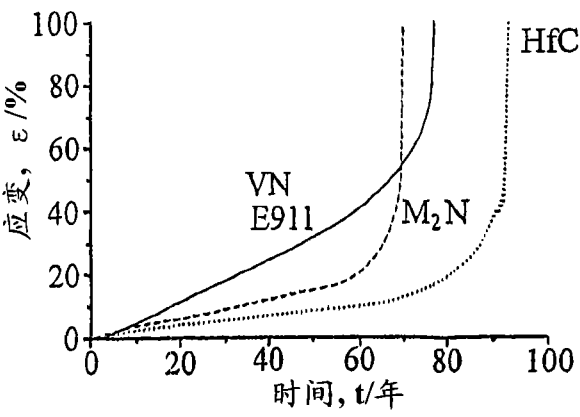


图 15