



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107109542 B

(45)授权公告日 2019.02.15

(21)申请号 201580060224.4

(73)专利权人 巴西冶金采矿公司

(22)申请日 2015.10.05

地址 巴西米纳斯基拉斯

(65)同一申请的已公布的文献号

(72)发明人 K·A·塞尼克

申请公布号 CN 107109542 A

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

(43)申请公布日 2017.08.29

代理人 李跃龙

(30)优先权数据

(51)Int.Cl.

14/533,843 2014.11.05 US

C22C 19/05(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C22C 1/03(2006.01)

2017.05.05

C22B 5/04(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C22B 34/24(2006.01)

PCT/IB2015/002636 2015.10.05

C22B 34/32(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

审查员 周海峰

W02016/110740 EN 2016.07.14

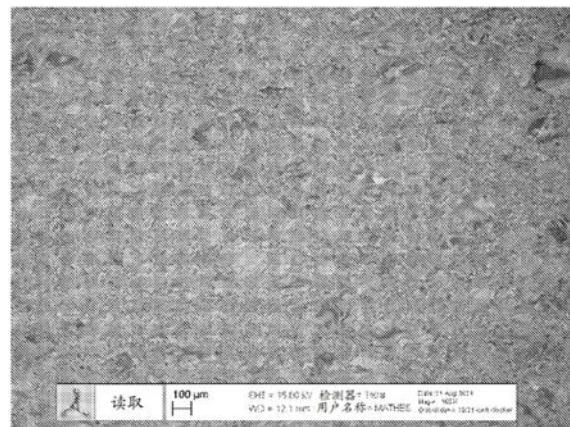
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

用于生产低氮、基本上不含氮化物的铬和含有铬加铌的镍基合金的方法以及所得铬和镍基合金

(57)摘要

用于生产低氮、基本上不含氮化物的铬或含有铬加铌的镍基合金的方法包括将不溶解可感知量的呈熔融状态的氮的元素或化合物装入真空感应炉内的耐火坩埚中，在减压下熔化其中的所述元素或化合物，并且以受控的方式进行非均匀基于碳的气泡成核。所述方法还包括，在气泡形成停止时，将具有低于10ppm的氮含量的低氮铬或低氮含铬母合金添加至所述熔体，将所述添加的铬或含铬母合金熔化并且分布在整个所述熔体中，使所述所得熔体达到一定温度和周围压力以允许出料，并且将所述所得熔体直接或间接地放出到金属模具中，并且使所述熔体在减压下凝固和冷却。



1. 用于生产含有铬的镍基合金的方法,所述方法包括:

a) 将不溶解可感知量的呈熔融状态的氮的元素或元素的化合物装入真空感应炉内的耐火坩埚并且在低于0.1毫巴的减压下熔化其中的所述元素或化合物;

b) 以受控的方式进行非均匀基于碳的气泡成核,从而实现从熔体中除去氮和氧;

c) 在气泡形成停止后,将具有低于5ppm氮含量的铬添加至所述熔体,所述铬通过如下制备:

i) 对容纳于能够耐受铝热剂反应的真空容器内的包含铬化合物和金属还原剂的铝热剂混合物进行真空脱气至小于1毫巴的初始压力;并用惰性气体回填至100-200毫巴的压力;

ii) 点燃所述铝热剂混合物以实现所述容器内的所述铬化合物在减压下的还原;

iii) 使反应产物在减压下凝固;以及

iv) 将反应产物在减压下冷却至环境温度,

其中步骤ii)至iii)在100至200毫巴的压力下进行;

d) 在减压下将所述添加的铬熔化并分布到整个所述熔体中;

e) 使所得合并熔体达到一定温度和周围压力以允许出料;以及

f) 将所述所得的熔体直接或间接地放出到金属模具中且使所述熔体在减压下凝固和冷却,其中所得合金具有按重量计小于5ppm的氮含量。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中在所述铬化合物先前所经受的所述方法中采用的所述还原剂是铝。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中在所述铬化合物先前所经受的所述方法中采用的所述铝热剂混合物额外包含至少一种能量增强剂。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中通过石墨的受控注入进行所得熔体的非均匀基于碳的气泡成核。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中在真空弧再熔炉中将所得合金进行再熔,使其均匀,然后锻造成所需形状。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中通过碳的受控插入进行基于碳的气泡成核,所述碳为选自以下中的一员的形式:粒状碳、棒状、管状或柱状形式的碳、或其组合。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中通过在步骤c)中添加的铬是含铬铌母合金。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中在步骤i)中所述的铬化合物包括铬和铌的化合物。

9. 根据权利要求7所述的方法,其中在步骤d)中所述的铬包括所述添加的含铬和铌母合金。

10. 根据权利要求7所述的方法,其中在所述含铬和铌母合金先前所经受的所述方法中采用的所述还原剂是铝。

11. 根据权利要求7所述的方法,其中在所述含铬和铌母合金先前所经受的所述方法中采用的所述铝热剂混合物额外包含至少一种能量增强剂。

12. 根据权利要求7所述的方法,其中通过石墨的受控插入进行所得熔体的非均匀基于碳的气泡成核。

13. 根据权利要求7所述的方法,其中在真空弧再熔炉中将所得合金进行再熔,使其均匀,然后锻造成所需形状。

14.根据权利要求7所述的方法,其中通过碳的受控插入进行非均匀基于碳的气泡成核,所述碳为选自以下中的一员的形式:粒状碳、棒状、管状或柱状形式的碳、或其组合。

用于生产低氮、基本上不含氮化物的铬和含有铬加铌的镍基合金的方法以及所得铬和镍基合金

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2014年11月5日提交的美国专利申请号14/533,843的权益，所述美国专利申请的内容以引用的方式整体并入本文。

[0003] 发明背景

1. 发明领域

[0004] 本发明涉及用于生产低氮、基本上不含氮化物的铬和含有铬加铌的镍基合金的方法以及所得铬和镍基合金。

2. 相关技术说明

[0006] 飞机发动机中的旋转金属零件的寿命通常由疲劳开裂决定。在此过程中，裂纹在金属内的某些成核位置处引发，并且以与材料特性和部件所经受的应力相关的速率传播。这进而限制零件在其使用寿命期间将承受的循环次数。

[0007] 针对超合金开发的清洁熔化生产技术(clean melting production technique)已经引起基本上消除此类合金中的氧化物夹杂物，其程度为使得现在疲劳裂纹主要起源于结构特征，例如起源于晶界或初级沉淀物簇如碳化物和氮化物。

[0008] 已经发现，在合金718(参见合金718规格(AMS 5662和API 6A 718)，其以引用的方式并入本文)的凝固期间形成的初级氮化物颗粒(其是用于生产飞机发动机旋转零件以及用于石油和天然气钻探和生产设备的主要合金之一)是纯TiN(氮化钛)，并且通过在TiN颗粒表面上的非均匀成核发生初级Nb-TiC(铌-碳化钛)的沉淀，从而增加沉淀物粒度。可通过两种方式降低粒度：通过尽可能降低碳含量或通过降低氮含量。

[0009] 通常为了防止在使用温度下的晶界滑移，超合金、不锈钢和其他特种钢的许多商业规格建立最小碳含量。因此，在组成上减小粒度的唯一实用手段是尽可能广泛地降低材料中的氮含量。那么，由于氮化物首先沉淀，所以除去氮取代除去碳的重要性。

[0010] 然而，一旦氮化物沉淀被抑制，由于碳将不会通过在氮化物颗粒周围沉淀而被消耗，所以本体液体的碳含量也可降低。这将导致凝固前沿处的枝晶间液体与本体液体之间的密度最终差异的改进。因此，可获得较小程度的熔析，这有利于生产大于工业中当前标准的铸块，同时仍然满足使用中的所有特性和预期性能标准。

[0011] 此外，这种类型的材料的开发在单晶镍基超合金的生产方面提供显著优点。所述技术的主要问题之一是避免氮化钛沉淀的有害作用，因为那些颗粒变成充当额外凝固前沿的树枝状晶体的不均匀核。这将产生边界，从而防止铸件具有均匀结构。在Solidification and Precipitation in IN718, A. Mitchell and T. Wang, Superalloys 718.625.706 and Various Derivations, E.A. Loria编辑, TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), 2001中，据报道，如果可获得不含氮化物的原料，则它将使凝固速率相对于用于使用常规材料生产相同零件的固化速率加倍。

发明内容

[0012] 本发明提供用于制造合金的方法，其中可基本上消除氮化物在其凝固期间的沉淀。这种结果通过本发明的两步熔化法获得。

[0013] 在第一步中，将不溶解可感知量的氮的元素或此类元素的化合物或合金（例如钴、镍、铁、钼、钨、铜、铼、钴镍、铁钼、铁钴、铁钨、铁镍等）装入真空感应炉内的耐火坩埚中并在其中熔化。在熔化完成后，进行剧烈和受控的非均匀气泡成核或碳沸腾，以便除去由那些元素或化合物携带到熔体中的最大部分的残余氮。通过以受控方式向熔体中添加碳以便使可能导致在固体金属中形成碳化物的碳增量（carbon pick up）最小化来引发碳沸腾。沸腾作用通过搅拌促进熔融液体的冲洗或洗涤，从而导致氮扩散至气体/液体界面并将氮吸收到气泡中，所述气泡上升至熔体表面并且在所述炉内维持的减压下除去。为了说明碳沸腾及其在除去氮方面的有效性，合金718的典型组成包含铁、镍和钼，它们通常一起占合金的约76重量%并且一起向装料贡献约20ppm氮。因此，这将向最终合金组成中添加约15ppm氮。然而，通过采用碳沸腾技术，15ppm氮可在最终合金组合物中被减少至约0至约2ppm氮的范围。

[0014] 当系统中的氧耗尽时，碳沸腾消退并且最终完成。一旦完成碳沸腾，就可将用于制造超合金、不锈钢和其他特种钢所需的剩余元素或化合物（例如，铬铌、钛、铝原材料等）添加至熔体。考虑到这些元素或其化合物、特别是铬和铌溶解大量的氮（通常介于约150与200ppm之间），目前可获得的原料完全不适合于获得低氮含铬的镍基超合金，因为在典型的镍基合金规格中铬和铌含量的总和是约15%，并且特别是对于合金718通常是约24%。因此，含铬和铌的原料必须以不允许存在于大气中的氮在制造期间污染金属相的方式生产，因为一旦吸收氮，除去就将极其困难和昂贵。然而，通过添加铬和铌作为通过在减压下进行的金属热反应获得的低氮母合金，可实现获得低氮、基本上不含氮化物的铬或含有铬加铌的镍基合金的目标，其中首先通过排空系统除去空气，将混合物点燃，并且在减压下进行材料的还原、固化和冷却，从而产生含有少于10ppm氮的铬-铌母合金。

[0015] 电子束熔化是用于生产低氮镍基合金的熟知方法；然而，当与生产率高至少一个数量级的现有技术真空感应熔化炉相比时，它非常昂贵并且极其慢。例如，电子束熔化法的生产率是每小时约100千克；而真空感应熔化炉的生产率是每小时约3至5公吨。

[0016] 本发明通过真空感应熔化途径实现低氮、基本上不含氮化物的铬和含有铬加铌的镍基合金的可靠生产。

[0017] 本发明的方法包括首先将具有较低氮溶解度的元素或此类元素的化合物装入真空感应熔化炉并且熔化其中的所述装料。在装料熔化完成后，将碳源引入熔体中，从而产生剧烈沸腾，在此期间溶解于液态金属中的氮被吸收在沸腾时形成的碳氧化物（CO/CO₂）气泡中并且通过由上升的气泡实现的冲洗或洗涤作用而从熔体中除去。所述方法的这种第一顺序对于获得含低氮的中间产物（即具有少于10ppm氮的产物）来说是必要的；然而，第一顺序本身不足以确保获得基本上不含氮化物的产品。因此，在系统中的氧耗尽（氮和氧两者都被气泡吸收）并且沸腾作用消退之后，可将具有高氮溶解度的材料（例如铬和铌）加入熔体中。为了获得基本上不含氮化物的合金，首先将含有铬和铌的原料通过在完全在减压下进行的方法中从其氧化物或其他可还原化合物还原来生产为母合金，所述方法包括金属热反应点燃、凝固和冷却至足够低的温度以用于安全处理，所有这些都在减压下进行。

[0018] 本发明还提供由在减压下生产的低氮金属铬或含铬母合金和上述碳沸腾程序获得的含铬的镍基超合金，如合金718、625、925、600、720等，所述镍基超合金含有氮含量低于10ppm的铬。本发明还提供通过相同方法生产的氮含量低于10ppm的不锈钢。通过采用上述两个步骤顺序，可以可靠地生产基本上不含氮化物的这些材料。

[0019] 附图简述

[0020] 图1是实施例1中获得的横截面样品的一部分在100x放大率下的显微照片；

[0021] 图2是实施例1中获得的横截面样品的一部分在250x放大率下的显微照片；

[0022] 图3是实施例1中获得的横截面样品的一部分在500x放大率下的显微照片；

[0023] 图4是实施例1中获得的横截面样品的一部分在3,000x放大率下的显微照片，其中白色颗粒是碳化物(Nb,Ti)C；并且

[0024] 图5是在实施例1中由配备有EDS的扫描电子显微镜进行的光谱分析产生的光谱。

[0025] 优选实施方案的详细描述

[0026] 本发明的实施方案提供用于通过以下步骤生产低氮、基本上不含氮化物的镍基超合金和不锈钢的方法：将具有低氮溶解度的元素或其化合物装入真空感应熔化炉并且熔化其中的所述装料；在所述装料完全熔化之后在液态金属中进行强碳沸腾作用；在沸腾消退时添加具有高氮溶解度的金属；所述具有高氮溶解度的金属首先通过在减压下还原其氧化物或其他可还原化合物而产生，所述方法包括反应点燃、金属热还原、凝固和冷却至足够低的温度以用于安全处理，所有都在减压下进行。

[0027] 最初，将对氮具有低亲和力的元素或化合物装入由真空密封的金属壳体包围的感应熔化炉耐火坩埚，所述金属壳体的盖适于安置于其底部上，从而压缩其之间的柔性密封环。所述壳体被连接至与真空泵系统连接的排空口，设备一关闭，所述真空泵系统就可开始从其内部除去气氛。当压力低于0.1毫巴时，接通电源以加热并在减压下熔化所述装料。

[0028] 在装料变得熔融并且熔体的温度在约1400°C以上之后，通过炉装料系统将碳源(无论是呈微粒形式还是呈棒、管、圆柱体等形式)以可控方式引入至熔融装料中。当碳接触熔融装料时，溶解于熔融装料中的氧与所添加的碳之间的反应将随之发生。逐渐地并以受控方式添加碳，直到沸腾由于从熔融液体中消除溶解的氧而自然消退。

[0029] 在气泡形成和逸出的过程中，氮和氧被捕获在气泡中。这些气泡上升至熔融液体的表面，并且在系统中的减压下从熔体中除去。温度保持尽可能恒定，因为它可能通过干扰氮解吸过程影响氮除去。

[0030] 在沸腾消失之后，剩余原料(即，通过在共同未决的美国申请序列号14/533,741中描述的方法生产的低氮铬-铌母合金，所述申请在2014年11月5日与本文同时提交，其公开内容整体并入本文)的装料立即开始。所述方法包括以下步骤：(i)对容纳于真空容器内的包含金属化合物和金属还原粉末的铝热剂混合物进行真空脱气，(ii)点燃铝热剂混合物以实现所述容器内的金属化合物在减压(即低于1巴)下的还原，以及(iii)在减压下在所述容器中进行整个还原反应(包括凝固和冷却)以产生氮含量低于10ppm的最终母合金。

[0031] 优选地，所述铝热剂混合物包含：

[0032] a) 铬氧化物或其他铬化合物如铬酸等，所述铬氧化物或其他铬化合物可被还原以产生金属铬和低氮含铬合金；

[0033] b) 至少一种还原剂，如铝、硅、镁等，优选呈粉末形式；

[0034] c) 至少一种能量增强剂,如盐,例如NaClO₃、KC1O₄、KC1O₃等;和/或过氧化物如CaO₂等,以在熔体内提供足够高的温度来确保良好熔融以及金属和炉渣的分离。

[0035] 所述方法任选地包括铬氧化物或其他铬化合物如铬酸等的金属热还原以产生金属,或将铬氧化物或其他铬化合物与其他元素如镍、铁、钴、硼、碳、硅、铝、钛、锆、铪、钒、铌、钽、钼、钨、铼、铜及其呈其金属形式或作为能够进行金属热还原的其化合物的混合物一起还原。

[0036] 优选地,所提出的混合物的还原剂可以是铝、镁、硅等;优选地,使用呈粉末形式的铝。

[0037] 通过将混合物装入优选衬有耐火材料的陶瓷或金属真空容器来进行铝热剂反应。将容器放置在连接至真空系统的真空密封的水冷却室,优选金属室内部。所述真空系统将除去所述容器内的空气,直到所述系统达到优选低于1毫巴的压力。

[0038] 在达到减压条件(优选低于1毫巴)以确保除去含氮气氛之后,可使用非含氮气体(如惰性气体,例如氩气或氧气等)将所述系统内的压力升高至达约200毫巴的压力,以有利于除去在铝热剂反应期间形成的副产物。一旦铝热剂混合物被点燃,压力就随着反应期间形成的气体的释放而升高,并且随着反应产物凝固和冷却,由于反应而形成的气体的体积缩小并且压力降低但总是低于1毫巴。以这种方式,还原过程在减压下在与负载重量相称的时间段(通常数几分钟)内完成。所述过程使得形成金属铬或含有低于10ppm氮的含铬母合金。这是最重要的,因为有充分的证据表明,一旦氮存在于铬金属或含铬合金中,即使通过采用诸如昂贵得多的电子束熔化法的技术也显著难以除去氮。

[0039] 使通过上述两步法获得的所得熔体凝固并冷却至足够低的温度以允许在相同的减压气氛下安全处理,以便避免在这些最终阶段中的氮吸收。在实现本发明的实施方案的低氮含量金属和合金方面,认为从预燃、点燃、凝固和冷却的整个过程在如本文所述的减压下进行是关键的。

[0040] 优选地,所产生的金属或母合金将包含按重量计少于约5ppm的氮。最优选地,所产生的金属或母合金将包含按重量计少于约2ppm氮,并且最优选0ppm氮。

[0041] 一旦实现母合金装料,就将温度和压力调节至所需出料值,然后如果必要或需要可添加任何次要的、易于蒸发的元素例如镁等,并且然后可将坩埚中的所得熔融液体合金放出到中间包或流槽中并输送至金属模具,或者可根据炉配置直接放出到金属模具中。

[0042] 或者,熔融液体可在碳沸腾结束时放出,并且使其在金属模具中凝固和冷却,之后将它再次负载在相同类型的炉中,熔化并且再加热至它在先前放出时的大约相同温度。一旦再次加热至熔融液体阶段,所述方法可以上述方式进行:将剩余的原料(即低氮铬和/或铬-铌母合金)装入熔融液体中,将温度和压力调节至所需的出料值,添加任何次要元素(通常可能是可能需要的易于蒸发的元素),并且直接或经由中间包或流槽放出到金属模具中。在一情况下,一旦在模具中,在减压下(即,在1毫巴下)使金属液体凝固并冷却至足够低的温度以用于安全处理。

实施例

[0043] 进行以下实施例以确立本发明的实施方案在获得低氮、基本上不含氮化物的铬和含有铬加铌的镍基合金方面的有效性。

[0044] 实施例1

[0045] 将由低氮溶解度元素组成的原始装料:38.70kg镍、13.5kg铁和2.30kg钼负载到位于真空感应熔化炉内的氧化铝/氧化镁坩埚中。将系统内的压力抽空至低于0.1毫巴,并且打开电源。在装料完全熔化后,将温度升至1450°C。通过向熔融金属中添加20克纯石墨来引发碳沸腾。在沸腾消退之后,将熔融装料的温度升高至1534°C,并且放出到模具中,在所述模具中使其凝固和冷却直到它可被安全地处理。

[0046] 单独地,将氧化铬、铝粉末与KC1O₄一起在真空容器内混合以形成铝热剂混合物。对铝热剂混合物进行真空脱气直至系统达到低于1毫巴的压力。然后通过引入氩气将系统内的压力升高至200毫巴。然后点燃铝热剂混合物,并且使所得还原反应继续进行几分钟,从而形成金属铬,使所述金属铬在相同减压下凝固和冷却,直到所得混合物可安全处理。所得铬金属含有少于10ppm氮。

[0047] 以相同的方式,通过如上所述将氧化铬、氧化铌、铝粉末和KC1O₄在真空容器中混合以形成铝热剂混合物来制备铬铌母合金。将铝热剂混合物点燃、凝固并且在减压下冷却,以获得具有少于10ppm氮的铬铌合金。

[0048] 然后将41.4kg的原始装料负载到真空感应炉中的氧化铝/氧化镁坩埚中。然后将系统抽空至低于0.1毫巴的压力,并且打开电源。在完全熔化后,将如上所述产生的9.8kg的低氮铬和4.8kg的低氮铬铌合金添加至熔体。在所添加的低氮材料完全熔化之后,将温度升高至1510°C,并且向熔体中添加0.56kg钛。然后,将0.40kg镍镁合金(15%Mg)添加至熔体,并且在完全熔化后,将熔体的温度调节至1460°C的出料目标,并且将熔融体放出到铸锭模中。使铸块凝固并冷却,直到其可安全处理。此后,将铸块在真空电弧重熔炉中重熔,使其均化且然后锻造成3x 3英寸的棒。一旦棒可安全处理的,就从棒的底部300mm处取得横截面样品,抛光并且放置在配备有能量色散光谱仪的扫描电子显微镜(Zeiss,型号LEO Gemini 1550)中,从而得到图5所示的光谱,其清楚地证实根据本实施例获得的超级合金基本上不含氮化物(1.1ppm N₂(3个样品的平均值))。

[0049] 实施例2

[0050] 以与实施例1中阐述的相同方式,将由38.7kg镍、13.5kg铁和2.30kg钼组成的原始装料负载到位于真空感应熔化炉内的氧化铝/氧化镁坩埚中。将系统内的压力抽空至低于0.1毫巴的压力,且然后打开电源。在完全熔化后,将温度升至1460°C。通过向熔融金属混合物中添加20克纯石墨来引发碳沸腾。在沸腾消退之后,将熔融装料的温度升高至1495°C,并且放出到模具中,在所述模具中使其凝固和冷却直到它可被安全地处理。

[0051] 单独地,如本文所述将氧化铬、铝粉末和KC1O₄在真空容器内混合以形成铝热剂混合物。对铝热剂混合物进行真空脱气直到系统达到低于1毫巴的压力,然后通过引入氩气将系统压力升高至介于100-200毫巴之间。点燃铝热剂混合物,并且使所得还原反应继续进行几分钟,从而形成金属铬,使所述金属铬凝固和冷却,直到所得混合物可安全处理。所得铬金属含有少于10ppm氮。

[0052] 以相同的方式,通过如上所述将氧化铬、氧化铌、铝粉末和KC1O₄在真空容器中混合以形成铝热剂混合物来制备铬铌母合金。将铝热剂混合物点燃、凝固并且在减压下冷却,以获得具有少于10ppm氮的铬铌合金。

[0053] 将40.3kg的原始装料连同0.40kg镍和0.30kg铁负载到真空感应熔化炉中的氧化

铝/氧化镁坩埚中。将系统抽空至低于0.1毫巴的压力，并且打开电源。在完全熔化后，将如上所述产生的9.7kg的低氮铬和4.5kg的低氮铬镍合金添加至熔体。在所添加的低氮材料完全熔化之后，将温度升高至1460°C，并且向熔体中添加0.57kg钛和0.10kg铝。然后，将0.40kg镍镁(15%mg)添加至熔体，并且在所有添加的材料完全熔化之后，将熔体的温度调节至1460°C的出料目标，并且将熔融体放出到铸锭模中，使其凝固和冷却直到它可安全处理。此后，将铸块在真空电弧重熔炉中重熔，使其在再加热炉中均化，且然后锻造成3x 3英寸的棒。如在施例1中，从所述棒取得样品，抛光并用如实施例1中所用的配备有能量色散光谱仪的同一扫描电子显微镜进行分析。发现样品含有0.8ppm氮(两个样品的平均值)。由于合金718中氮化钛的溶解度限制是5ppm，因此得出结论，在此实施例中生产的超合金基本上不含氮化物。

[0054] 本发明的实施方案的参数的许多变化对于本领域的技术人员将是显而易见的并且可采用，同时仍然获得其益处。因此强调，本发明不限于其中所述的特定实施方案。

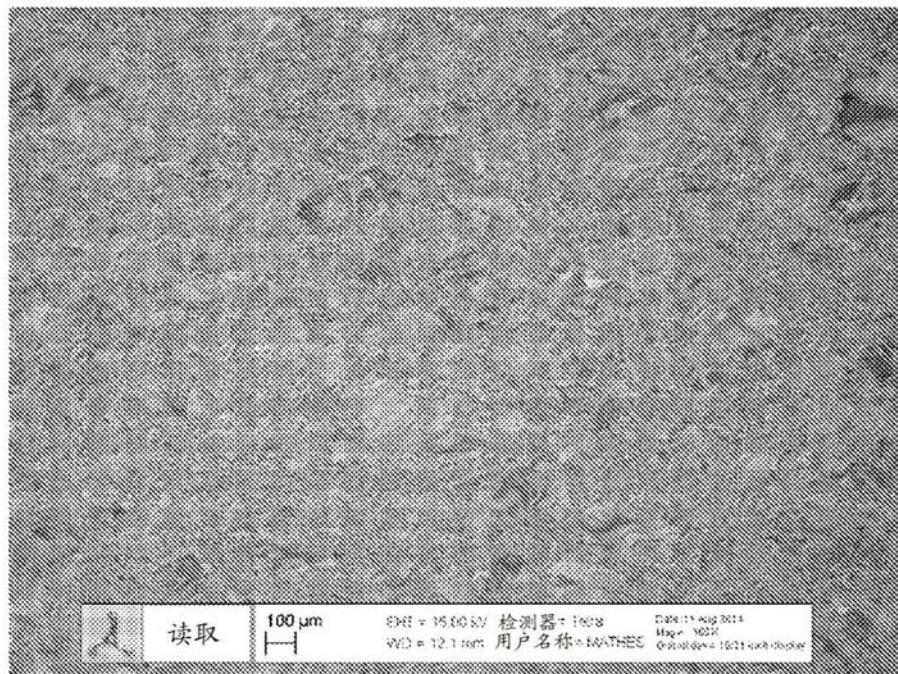


图1

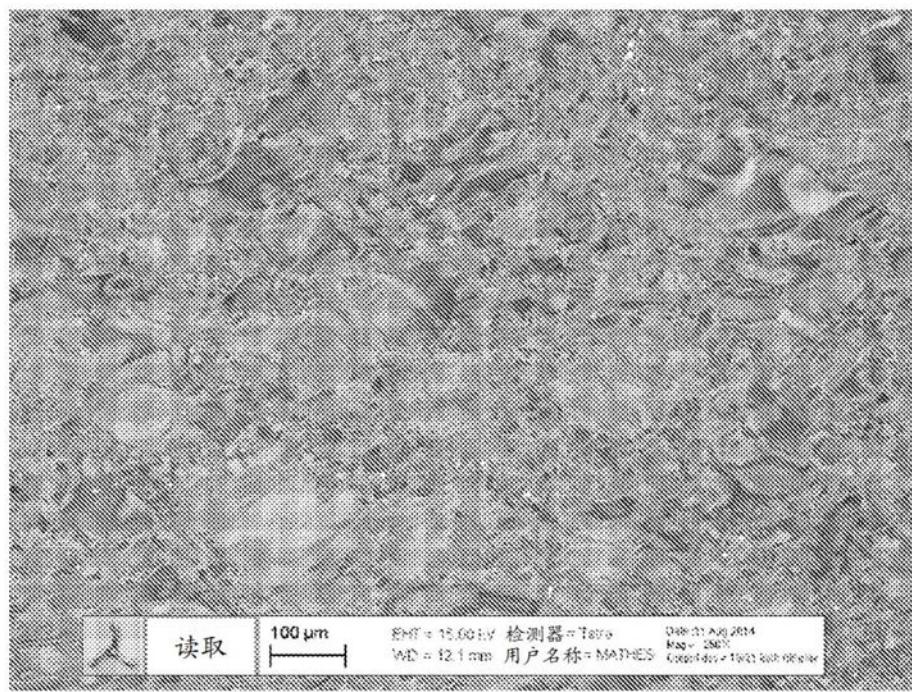


图2

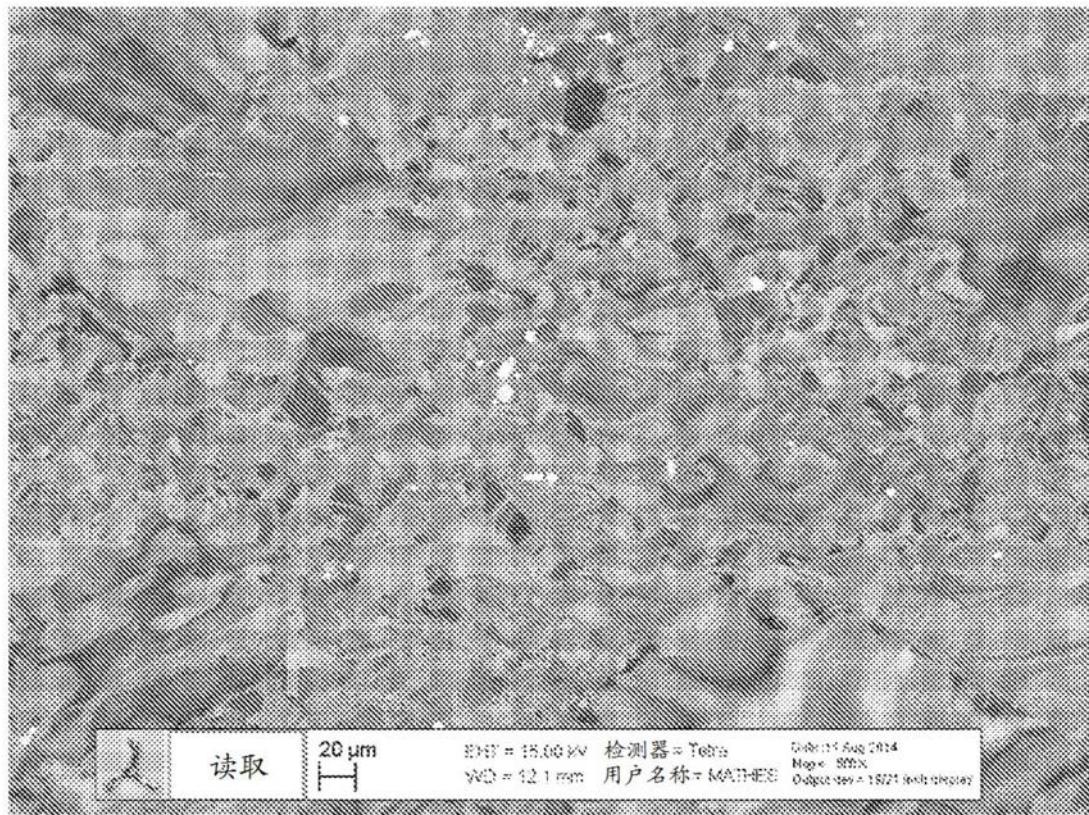


图3

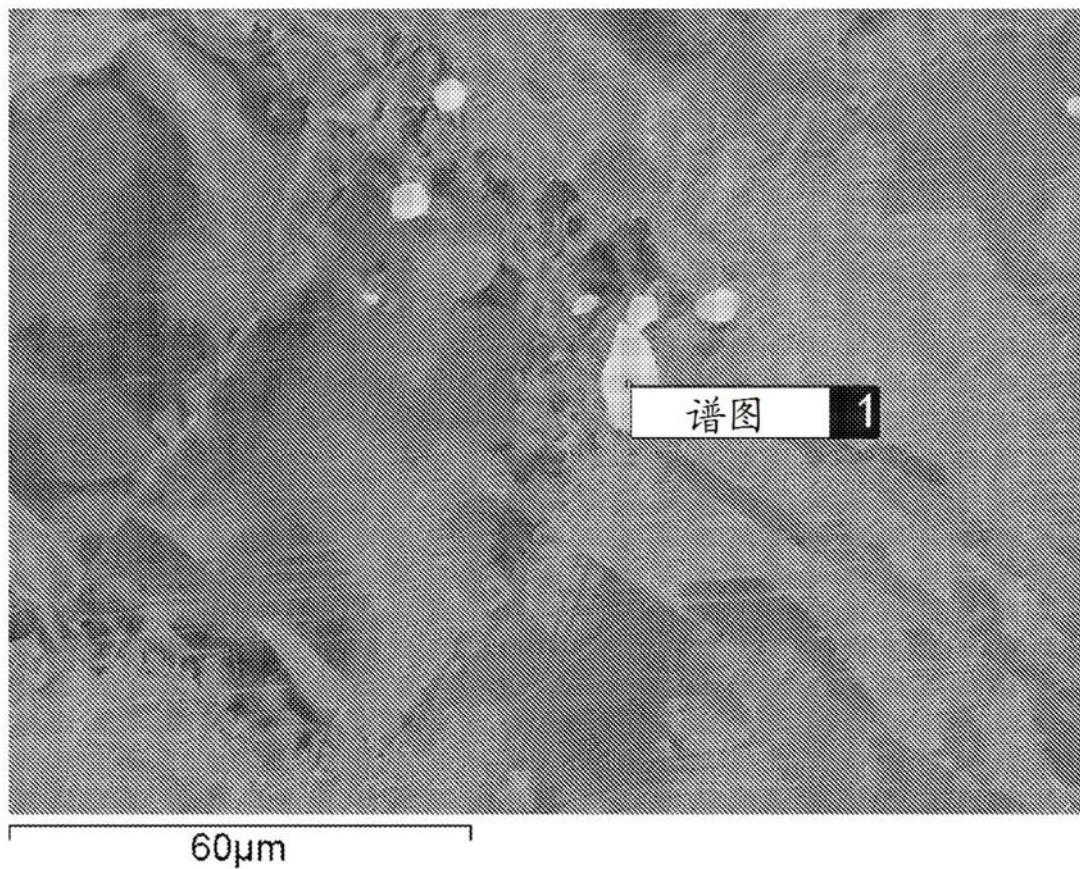


图4

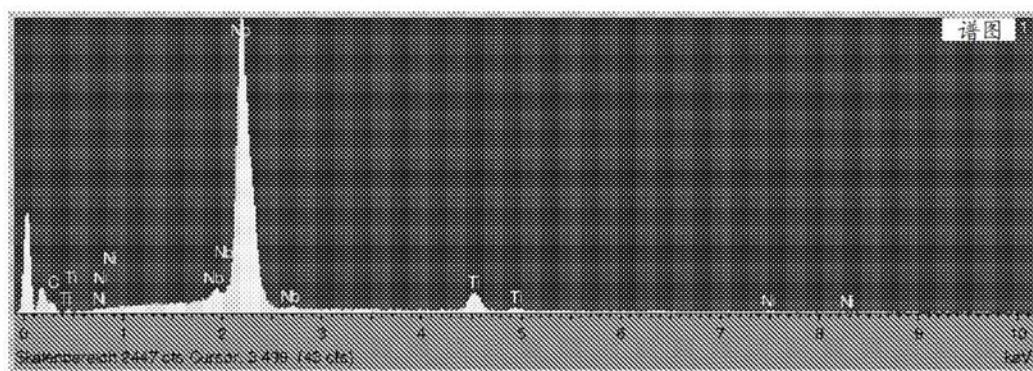


图5