

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015 年 8 月 27 日 (27.08.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/123918 A1

(51) 国际专利分类号:

C22C 19/05 (2006.01) C22C 1/06 (2006.01)
C22C 30/00 (2006.01) C22F 1/10 (2006.01)
C22C 1/03 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2014/075474

(22) 国际申请日: 2014 年 4 月 16 日 (16.04.2014)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201410054132.2 2014 年 2 月 18 日 (18.02.2014) CN

(71) 申请人: 上海发电设备成套设计研究院 (SHANGHAI POWER EQUIPMENT RESEARCH INSTITUTE) [CN/CN]; 中国上海市闵行区剑川路 1115 号, Shanghai 200240 (CN)。 北京科技大学 (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 30 号, Beijing 100083 (CN)。

(72) 发明人: 谢锡善 (XIE, Xishan); 中国上海市闵行区剑川路 1115 号, Shanghai 200240 (CN)。 林富生 (LIN, Fusheng); 中国上海市闵行区剑川路 1115 号,

Shanghai 200240 (CN)。 赵双群 (ZHAO, Shuangqun); 中国北京市海淀区学院路 30 号, Beijing 100083 (CN)。

(74) 代理人: 上海申汇专利代理有限公司 (SHANGHAI SHENHUI PATENT AGENT CO., LTD.); 中国上海市徐汇区漕宝路 103 号 2415 室, Shanghai 200233 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

[见续页]

(54) Title: HIGH-TEMPERATURE NICKEL-BASED ALLOY FOR 700°C GRADE ULTRA-SUPERCritical COAL-FIRED POWER STATION AND PREPARATION THEREOF

(54) 发明名称: 700°C 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金及其制备

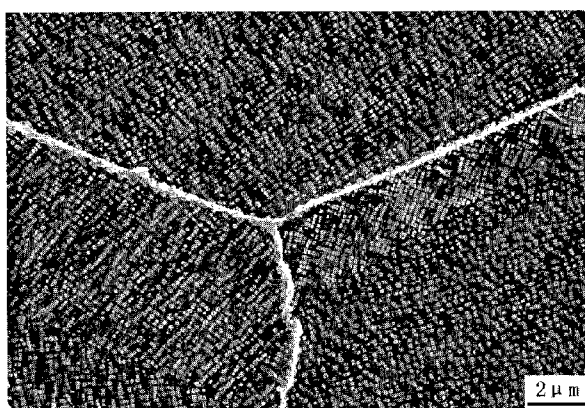


图 2 / FIG.2

(57) Abstract: A high-temperature nickel-based alloy for a 700°C grade ultra-supercritical coal-fired power station, comprising: 0.01-0.07 wt% of C, 23-25.5 wt% of Cr, 10-14.6 wt% of Co, 0.3-3.5 wt% of Mo, 0.5-2.5 wt% of W, 0.8-2.2 wt% of Nb, 1.0-2.5 wt% of Ti, 1.0-2.5 wt% of Al, 0.001-0.005 wt% of B, 0.01-0.3 wt% of Zr, 0.002-0.015 wt% of Mg, 0.01-0.5 wt% of V, 0.001-0.005 wt% of La, and the balance being Ni and unavoidable impurity elements, wherein the ratio (Al/(Ti+Nb)) of the atomic number of Al to the sum of the atomic numbers of Ti and Nb is between 1.0 to 1.3, the sum of atomic percentages of Al, Ti and Nb is 5.5-6.2 at%, the ratio (Cr/(Mo+W)) of the atomic number of Cr to the sum of the atomic numbers of Mo and W is more than 12, and the sum of the atomic percentages of Cr, Mo and W is not more than 30 at%.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2015/123918 A1



IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 本国际公布:

RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD,
TG)。

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

一种 700°C 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金, 含有: C 为 0.01~0.07wt%、Cr 为 23~25.5wt%、Co 为 10~14.6wt%、Mo 为 0.3~3.5wt%、W 为 0.5~2.5wt%、Nb 为 0.8~2.2wt%、Ti 为 1.0~2.5wt%、Al 为 1.0~2.5wt%、B 为 0.001~0.005wt%、Zr 为 0.01~0.3wt%、Mg 为 0.002~0.015wt%、V 为 0.01~0.5wt%、La 为 0.001~0.005wt%, 余量为 Ni 和不可避免的杂质元素, 其中, Al 的原子数与 Ti 和 Nb 原子数之和的比值($Al/(Ti+Nb)$)为在 1.0 到 1.3 之间, Al、Ti 和 Nb 的原子百分数之和为 5.5~6.2at%, Cr 的原子数与 Mo 和 W 的原子数之和的比值($Cr/(Mo+W)$)大于 12, 且 Cr、Mo 和 W 的原子百分数之和不超过 30at%。

700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金及其制备

技术领域

本发明属于镍基高温合金材料技术领域，尤其涉及一种 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基合金材料，适用于制造蒸汽温度为 700℃等级的先进超超临界燃煤电站高温部件，在实际使用温度 800℃左右以下长期使用。

背景技术

能源供应紧张和环境保护问题已经成为当今世界各国经济、社会和环境可持续发展的主要制约因素。电力作为二次能源在今后相当长的时期内仍将在能源消费市场中占据主要地位。在电力生产结构中，除少数国家外，火力发电在绝大多数国家占据主导地位，并且在今后相当长时期内不会改变。现阶段世界上燃煤电站仍然是以蒸汽参数为 538℃/18.5MPa 等级的亚临界电站为主。但是，自上个世纪末以来，蒸汽参数为 566℃/24MPa 等级的超临界电站和蒸汽参数为 600℃/27MPa 等级的超超临界电站的发展在燃煤电站的发展中占据了主要地位。电站的热效率已经由亚临界机组的 35%左右提高到了超超临界机组的 45%左右。对节约燃煤和降低污染物 SO_x、NO_x 和 CO₂ 等的排放发挥了重要作用。同时，十余年来，世界主要经济发达国家和组织，如欧盟、美国和日本，陆续开展 700℃（或 760℃）等级先进超超临界燃煤发电技术的研发，欧盟最先于 1998 年开始此项研究计划，将蒸汽参数提高到了 700℃/720℃/35MPa，预计发电效率从目前的 45%提高到超过 50%。美国和日本则随后于 21 世纪初启动了类似的研究项目。2011 年，我国也开始开展 700℃等级先进超超临界燃煤发电技术的研发。在我国的电力结构中，火力发电占到了 80%以上，而我国的电站平均煤耗则远高于世界上经济发达的国家，因此提高燃煤电站的蒸汽参数，从而降低煤耗，节约煤炭资源和减少 CO₂ 等排放，对经济、社会 and 环境的可持续发展具有重要意义。

随着燃煤发电机组的温度和压力提高到 700℃/720℃/35MPa 等级，对电站关键高温部件，如汽轮机中的高、中压转子和汽缸与阀壳，锅炉中的过热器和再热器管，以及集箱和蒸汽管道等材料，在强度和耐腐蚀性能方面提出了更高的要求。一般认为，锅炉内部过热器和再热器管的外壁温度要比管内的蒸汽温度高 50℃

左右。因此，当过热器和再热器管内的蒸汽温度达到 700℃和 720℃时，管外壁的最高温度可能达到 770℃左右，甚至还要更高一些。同时，管内的蒸汽压力也提高了。在这样的蒸汽温度和压力条件下，原来在 600℃等级的超超临界燃煤电站中广泛使用的 9~12Cr%钢和奥氏体耐热钢，如 Super304H 和 HR3C 已不能满足强度和耐蚀性能的要求，必须使用镍基高温合金。

现今在民用（如石化）领域使用的镍基合金，通常需考虑在氧化或还原环境下的耐腐蚀性能和高温性能，在航空领域使用的一些时效硬化型镍基合金，高温强度的要求则显得更重要一些，但运行时间短。由于这些用途区别较大，特别是超超临界电站具有运行时间长（30~40 年）的突出特点，使得现有的镍基高温合金，通常不能同时满足高温强度、最高使用温度和组织稳定性、耐氧化/硫化性能的要求，以致于不能满足 700℃等级超超临界燃煤电站高温部件长时间应用的要求。欧盟在 700℃等级超超临界发电计划中研究了 Inconel 617 和 Nimonic 263 镍基合金，并通过对 617 合金的成分优化得到了 617B 合金，目前也在对 263 合金进行优化。日本 Sumitomo 金属公司发展了 Fe-Ni 基合金 HR6W，瑞典 Sandvik 公司也发展了 Fe-Ni 基的 Sanicro25 合金，这些合金都不能满足在最高温度段部件的要求。美国 SMC 为欧盟的 700℃超超临界计划发展了 Inconel 740 合金，兼具强度高和耐蚀性能良好的明显特点，成为机组高温部件主要的候选材料。中国也正在原用作舰船锅炉过热器的、镍-铁基合金 GH2984 的基础上，积极发展可以在更高温度应用的合金。迄今为止，上述合金仍然处在发展和研究之中。

本发明通过对 Co、Cr、Mo、W、Al、Ti、Nb 和 C 等元素对组织和性能的研究，综合考虑合金固溶强化和析出强化的合理搭配，并辅以良好的晶界强化得到一种可以在 800℃以下高温范围内长期使用的镍基合金，室温和高温拉伸及持久性能好，抗腐蚀性优越，在蒸汽温度为 700℃等级超超临界燃煤电站装备中的应用前景广阔。

发明内容

本发明的目的在于提供一种 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金材料及其制备方法，成分设计合理，具有热加工塑性好、高温性能好和耐蚀腐蚀性能优越以及高温长期组织稳定等优点。

为了达到上述目的,本发明提供了一种 700℃ 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金,其特征在于,包括: C 0.01~0.07wt%、Cr 23~25.5wt%、Co 10~14.6wt%、Mo 0.3~3.5wt%、W 0.5~2.5wt%、Nb 0.8~2.2wt%、Ti 1.0~2.5wt%、Al 1.0~2.5wt%、B 0.001~0.005wt%、Zr 0.01~0.3wt%、Mg 0.002~0.015wt%、V 0.01~0.5wt%, La 0.001~0.005wt%, 余量为 Ni 和不可避免的杂质元素,杂质元素中 S、P、Si 和 Mn 的范围为: S <0.010wt%、P <0.015wt%、Si <0.3wt%和 Mn <0.5wt%,; 其中,所述的 Al 的原子数与 Ti 和 Nb 原子数之和的比值 ($Al/(Ti+Nb)$) 为在 1.0 到 1.3 之间, Al、Ti 和 Nb 的原子百分数之和为 5.5-6.2at%, Cr 的原子数与 Mo 和 W 的原子数之和的比值 ($Cr/(Mo+W)$) 大于 12, 且 Cr、Mo 和 W 的原子百分数之和不超过 30at%。

进一步地,所述的 700℃ 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的 γ' 时效析出强化相的量在 14~19wt%。

本发明还提供了上述 700℃ 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的制备方法,其特征在于,具体步骤为:

第一步: 将 0.01~0.07 重量份的 C、23~25.5 重量份的 Cr、10~14.6 重量份的 Co、0.3~3.5 重量份的 Mo、0.5~2.5 重量份的 W、0.8~2.2 重量份的 Nb、1.0~2.5 重量份的 Ti、1.0~2.5 重量份的 Al、0.001~0.005 重量份的 B、0.01~0.3 重量份的 Zr、0.01~0.5 重量份的 V, 和 48~58 重量份的 Ni 装入真空感应炉中,应保持原料中 Al 的原子数与 Ti 和 Nb 原子数之和的比值 ($Al/(Ti+Nb)$) 为在 1.0 到 1.3 之间, Al、Ti 和 Nb 的原子百分数之和为 5.5~6.2at%, Cr 的原子数与 Mo 和 W 的原子数之和的比值($Cr/(Mo+W)$) 大于 12, 且 Cr、Mo 和 W 的原子百分数之和不超过 30at%, 同时装入纯度大于 99.5% 的干燥辅料 3~6 重量份装入真空感应炉中,所述的辅料由 CaF_2 40wt%、CaO 40wt%和 Al_2O_3 20wt%组成,在不低于 10^{-3} Bar 的真空条件下,于真空感应炉内熔炼;原料全部溶化后,保持不低于 10^{-3} Bar 的真空条件,进行时间不低于 30min 的精炼以去除气体;精炼完毕后,充入氩 (Ar) 保护气体,压力为 0.4bar,同时加入 Ni-20Ca 合金 0.3~0.6 重量份进行去除有害杂质元素 S,出钢前钢液温度不低于 1500℃,相继加入 Ni-20Mg 合金 0.01~0.025 重量份和金属 La 0.001~0.005 重量份进行脱硫和纯净化,经充分熔化和搅拌均匀后,过滤,在氩气环境下浇注成合金锭;

第二步：将合金锭进行扩散退火、开坯锻造、固溶和时效处理后，得到 700℃ 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金。

优选地，所述第二步中扩散退火的温度为 1150~1220℃，时间为 16~48h。

优选地，所述第二步中的开坯锻造的温度为不低于 1050℃。

优选地，所述第二步中的固溶处理的温度为 1100~1200℃，时间为 0.5~2h。

优选地，所述第二步中的时效处理的温度为 800℃，时间为 4~16h。

优选地，所述第二步中，在对合金锭进行扩散退火之前，先将合金锭采用真空自耗重熔方法或有保护气氛的电渣重熔方法将合金锭进行二次精炼。

更优选地，所述的第二步采用真空自耗重熔方法时，应严格控制熔化速率，保持每小时熔速不大于 300kg。

更优选地，所述的第二步采用有保护气氛的电渣重熔方法时，采用复杂五元提纯渣系，所述的复杂五元提纯渣系包括 CaF_2 40~45wt%、 Al_2O_3 20~30wt%、 CaO 15~20wt%、 MgO 5~10wt%和 TiO_2 5~10wt%，所述的复杂五元提纯渣系在使用前需经过提纯，保证其中 $\text{SiO}_2 < 0.5\%$ ，且经过 800℃ 烘烤 4h。采用（40~45% CaF_2 +20~30% Al_2O_3 +15~20% CaO +5~10% MgO +5~10% TiO_2 ）可保证稳定的 Al、Ti 和 Mg 的成分。

本发明镍基高温合金的主要合金元素 Ni、Cr、Co、Mo、W、Nb、Ti、Al、B、Zr、Mg、V、La 和一些在工业化生产过程中不可避免的杂质元素 S、P、Si、Mn 等的含量控制范围如上所述。除此之外，还应当按照现有工业化生产技术，严格控制 Pb、Sn、As、Sb、Bi 等微量有害微量杂质元素的含量，他们对合金的锻造加工和合金的持久性能或高温塑性有害。

下面将描述本发明用于 700℃ 等级超超临界燃煤电站镍基合金组分范围限定的原因。

C 作为强化元素在晶界形成 M_{23}C_6 碳化物对合金高温持久强度有利，当 C 含量小于 0.01% 时，不足以在晶界形成一定量的 M_{23}C_6 。C 可与 Ti 和 Nb 一起形成一次碳化物 MC，有助于控制晶粒尺寸，含量过高时会过多消耗掉 Ti 和 Nb，应当保持在 0.06% 以下。此外，C 也具有在浇注时保证熔融金属的流动性的作用。

Cr 是提高镍基合金的抗氧化性能、抗腐蚀性能和高温强度的重要元素，也是晶界碳化物的主要形成元素。研究表明，在锅炉管道内部所处的高温水蒸气环境

中, 当合金中 Cr 含量大于 23% 时, 可以保证在管道内壁形成保护性的 Cr_2O_3 氧化膜, 同时也可以保证管道外壁有足够的抗烟气腐蚀性能。Cr 含量过高时会影响合金的组织稳定性和加工性能, 其含量以不超过 25.5% 为宜。

Co 有益于镍基合金在高温范围内热强性的提高, 而且对抗高温热腐蚀有益。Co 在 Ni-Cr 固溶体中可以降低堆垛层错能, 起到良好的固溶强化作用。当 Co 含量低于 10% 时, 高温强度降低。然而 Co 为一种价格偏高的战略性稀缺元素, 过量的 Co 会促进合金中不利其性能的 η 相形成, 同时会影响合金的可锻性。因此, Co 含量限制在 10.0~14.5% 之间。是本发明对强化元素合理控制, 降低合金成本的一个重要因素。

Mo 进入镍基合金的基体, 起重要的固溶强化作用, 特别是在降低 Co 含量相对减弱固溶强化作用时, 必须辅以 Mo 的固溶强化也是本发明强化元素控制特点之一。但是, 当过量 Mo 加入时, 不仅对合金在燃煤环境中抗烟气腐蚀明显有害, 而且会促进 σ 相形成, 并使得高温加工性不好。因此, Mo 含量控制在 0.3~3.5% 之间。

W 在 γ 基体和强化相 γ' 中各占一半。W 原子半径比较大, 比基体 Ni 的半径大百分之十几, 固溶强化作用明显, 特别是 W 与 Mo 同时加入起到复合的固溶强化作用更为有利。但是 W 是加速热腐蚀的一种元素, 为此, 其含量控制在 0.5~2.5% 之间。

Nb 控制在 0.8-2.2% 之间。Nb 与 Ni 的原子半径差别比 Mo 和 W 与 Ni 的差别还大, 是本发明合金中重要的析出强化和固溶强化元素, 和 Al 与 Ti 一起作为析出 γ' 相的强化元素。但是必须适量控制 Nb, 过量的 Nb 不仅会促进 η 相的形成也会降低氧化膜的保护性能, 并使焊接性能变坏, 产生液化裂纹。

Ti 控制在 1.0~2.5% 之间, 是一种重要的形成 γ' 相的强化元素。Ti 元素同时也是重要的晶粒尺寸稳定剂, 与 Nb 一起形成一次碳化物 $(\text{Ti}, \text{Nb})\text{C}$ 。但是 Ti 含量过高时会促进有害的 η 相的形成, 并容易发生内氧化而导致降低合金基体的塑性。

Al 有益于抗氧化, 可改善氧化膜的结构, 且与 Ti 和 Nb 一起与 Ni 形成 γ' 强化相。Al 是稳定 γ' 相和抑制 η 相形成的一个重要元素, Al 含量过低时, 强化效果不明显, 高温强度会降低, 含量过高时将显著降低合金的塑性和韧性, 降低合

金的加工温度范围。同时，在高温硫化环境中，高 Al 含量会导致内氧化和内硫化腐蚀增加。因此，Al 限制在 1.0~2.5%之间。

B 是一种微合金化元素，B 在晶界富集，增加晶界结合力。晶界硼化物可以阻止晶界滑移和空洞的连接与扩展，对提高合金的蠕变持久性能非常明显，存在一个最佳的含量范围，本发明合金中控制在 0.001~0.005%之间。

Zr 控制在 0.01-0.3%之间，有助于净化晶界，增强晶界结合力，和 B 一起有助于保持合金的高温强度和持久塑性。过量加入会降低热加工能力。Zr 的另一个作用是可以明显增加合金表面保护性氧化膜的粘附能力。

Mg 作为微合金化元素加入，适量的 Mg 有利于提高合金持久寿命和塑性。Mg 在晶界和相界偏聚可以降低晶界能和相界能，改善第二相的析出形态，降低局部应力集中。还可以和杂质元素结合，净化晶界。控制在 0.004~0.015%即可。

V 分布与固溶体中，能有效地增大晶格畸变，增强固溶强化作用。同时，一部分 V 也进入强化相 γ' 中置换 Al。V 也易在凝固时形成一次析出的、细小且弥散的 VC，对细化晶粒有益。另外，V 可改善合金的热加工塑性，控制在 0.001~0.5wt%之间。

La 作为微合金化元素加入，可以和杂质元素特别是有害元素 S 的结合起到净化和强化晶界的作用，另一方面 La 对抗氧化性能有利，La 控制在 0.001~0.005%之间。

S 是一种有害杂质元素，凝固过程中促进元素偏析和有害相形成。合金中 S 偏聚于晶界和相界，对合金的热塑性和高温持久性能有严重的影响，不仅控制在 0.010%以下，而且应当尽可能降低。

P 具有双重作用，凝固过程中促进元素偏析和有害相析出。适量的 P 可以改善持久蠕变性能，过量时会在晶界偏析严重，使晶界连接强度降低，影响韧性应控制在 0.015%以下。

Si 是一种常见的杂质元素，富集于晶界，降低晶界强度，促进 TCP 相的形成，本发明的研究结果明确指出高 Si 含量会促进脆性富 Si 的 G 相在晶界析出，以致显著影响合金的塑性、韧性和加工性能，必须控制在 0.3%以下。

Mn 和其他杂质一样，偏聚于晶界，削弱晶界结合力，降低持久强度，也会促进晶界有害相的形成，应控制在 0.5%以下。

Ni 最重要的基体组成元素和析出强化相 γ' 的形成元素，为了保证组织的稳定性和获得足够的高温强度、韧塑性以及使合金具有良好的加工能力，其含量必须保持在 50%左右。

如图 1 所示，为 γ' 析出量与 Al+Ti+Nb 含量的关系试验研究结果图，本发明合金成分设计中，析出强化元素 Al、Ti 和 Nb 的控制原则为：Al/(Ti+Nb)比值在 1.0 到 1.3 之间，Al+Ti+Nb 之和为 5.5~6.2at%，可以使得合金中 γ' 强化相析出量在 14~19wt%之间，形成适当的析出强化效应，是获得适当高强度的首要保证因素，而且没有 γ' 相向 η 相的转变，合金强化析出相的组织稳定。

本发明合金中的 γ' 相为 $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti,Nb})$ 型，虽然 Nb 和 Ti 在 700-800℃具有良好的强化效果，但由于 γ'/γ 失调度大而产生大的共格应变场，使得 γ' 相不稳定而易于析出 $\text{Ni}_3(\text{Ti,Nb})$ 型 η 相。本合金在合理控制成分，以及冶炼工艺、开坯成型方法及热处理制度下，可以使得 γ' 相在高温时效时晶界有利位置析出，呈现出不连续分布的特征，可以阻止合金沿晶裂纹的扩展，提高了合金的冲击性能和高温蠕变性能，这是本发明提高 γ' 相稳定性，优化 γ' 相强化作用的组织设计上的一个特点。如图 2 所示，为本发明合金高温时效的显微组织图。

本发明合金成分设计中，Mo 和 Cr 元素的控制原则为：Cr/(Mo+W)原子比值大于 12，且 Mo+Cr+W 的总量不超过 30at%，在该合金中以及在 700-800℃温度范围长期时效时不会有 σ 相或 μ 相等生成，而且，杂质元素 Si 的含量控制在 0.3wt%之下，以抑制 G 相析出。合金的原始组织和高温长期时效组织如图 2 所示。

总之，本发明合金考虑了 Ni-Cr-Co-Mo 复杂多元奥氏体中添加适量 W 的复合固溶强化以及 Al、Ti、和 Nb 析出强化元素的合理组合，并加入少量的钒加强强化，对微合金化元素 B、Zr 和 Mg 进行优化，严格控制常规有害杂质元素 S、P、Si 和 Mn 的含量，尤其是冶炼过程中加入微量的 La，起到净化晶界和强化晶界的作用。合金成分设计更加合理，高温长期组织稳定性良好，形成 14~19wt%的 γ' 相析出强化，且抑制了时效过程中 η 相、G 相和 σ 相等有害相的析出。合金中的 γ' 相为 $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti,Nb})$ 型，Al、Ti 和 Nb 总量以及 Al/(Ti+Nb)的比例合理控制以保证获得适当数量及稳定的 γ' 强化相，配合以相应的纯净化冶炼工艺、开坯成型方法和热处理制度，可以使得 γ' 相在晶界有利位置析出，能够有效阻止合金

沿晶失效裂纹的扩展，提高合金的冲击韧性和高温持久蠕变性能。

附图说明

图 1 为 γ' 析出量与 Al+Ti+Nb 含量的关系试验研究结果图；

图 2 为本发明合金高温时效的显微组织图；

图 3 为比较例合金 2 的 η 相析出的 TTT 图；

图 4 为比较例合金 3 的 σ 相析出的 TTT 图。

具体实施方式

为使本发明更明显易懂，兹以优选实施例，作详细说明如下。实施例 1~6 和比较例 1~3 中的 Ni-20Ca 合金和 Ni-20Mg 合金购自北京北冶功能材料有限公司。

实施例 1

一种 700℃ 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金，包括 C、Cr、Co、Mo、W、Nb、Ti、Al、B、Zr、Mg、V、La、Ni 和不可避免的杂质元素，实测得到的各成分的重量百分比以及杂质中 S、P、Si 和 Mn 的重量百分比见表 1，合金中所述的 Al 的原子数与 Ti 和 Nb 原子数之和的比值 ($Al/(Ti+Nb)$)、Al、Ti 和 Nb 的原子百分数之和 ($Nb+Ti+Al$)、Cr 的原子数与 Mo 和 W 的原子数之和的比值 ($Cr/(Mo+W)$) 以及 Cr、Mo 和 W 的原子百分数之和 ($Cr+Mo+W$) 见表 1。

上述 700℃ 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的制备方法为：

选取优质的合金原料，将 0.05 重量份的 C、24.3 重量份的 Cr、14.2 重量份的 Co、0.32 重量份的 Mo、1.05 重量份的 W、1.48 重量份的 Nb、1.52 重量份的 Ti、1.61 重量份的 Al、0.003 重量份的 B、0.02 重量份的 Zr、0.18 重量份的 V 和 55 重量份的 Ni 以及纯度为 99.5% 的干燥辅料 5 重量份装入真空感应炉中，所述的辅料由 CaF_2 40wt%、CaO 40wt% 和 Al_2O_3 20wt% 组成，在 10^{-3} Bar 的真空条件下，于真空感应炉内熔炼；原料全部溶化后，保持不低于 10^{-3} Bar 的真空条件，进行时间为 10min 的精炼以去除气体；精炼完毕后，充入氩保护气体，压力为 0.4bar，同时加入 Ni-20Ca 合金 0.5 重量份进行去除有害杂质元素 S，出钢前钢液温度为 1520℃，相继加入 Ni-20Mg 合金 0.015 重量份和金属 La 0.005 重量份进

行脱硫和纯净化,经充分熔化和搅拌均匀后,过滤,在氩气环境下浇注成合金锭;

将合金锭在 1190℃进行扩散退火 24h,在 1200℃开坯锻造,经三火后锻造成成为 $\varnothing$ 15mm 棒材,将棒材在 1150℃进行固溶处理 1h,水冷,将棒材在 800℃进行时效处理 16h,空冷,得到 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金。所述的 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的 γ' 时效析出强化相的量在 16.8wt%。

实施例 2

一种 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金,包括 C、Cr、Co、Mo、W、Nb、Ti、Al、B、Zr、Mg、V、La、Ni 和不可避免的杂质元素,实测得到的各成分的重量百分比以及杂质中 S、P、Si 和 Mn 的重量百分比见表 1,合金中所述的 Al 的原子数与 Ti 和 Nb 原子数之和的比值 ($Al/(Ti+Nb)$)、Al、Ti 和 Nb 的原子百分数之和 ($Nb+Ti+Al$)、Cr 的原子数与 Mo 和 W 的原子数之和的比值 ($Cr/(Mo+W)$) 以及 Cr、Mo 和 W 的原子百分数之和 ($Cr+Mo+W$) 见表 1。

上述 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的制备方法为:

选取优质的合金原料,将 0.05 重量份的 C、24.5 重量份的 Cr、10.2 重量份的 Co、1.35 重量份的 Mo、1.05 重量份的 W、1.67 重量份的 Nb、1.49 重量份的 Ti、1.72 重量份的 Al、0.003 重量份的 B、0.02 重量份的 Zr、0.17 重量份的 V,和 57 重量份的 Ni 以及纯度为 99.5% 的干燥辅料 5 重量份装入真空感应炉中,所述的辅料由 CaF_2 40wt%、CaO 40wt%和 Al_2O_3 20wt%组成,在 10^{-3} Bar 的真空条件下,于真空感应炉内熔炼;原料全部溶化后,保持不低于 10^{-3} Bar 的真空条件,进行时间为 10min 的精炼以去除气体;精炼完毕后,充入氩保护气体,压力为 0.4bar,同时加入 Ni-20Ca 合金 0.5 重量份进行去除有害杂质元素 S,出钢前钢液温度为 1520℃,相继加入 Ni-20Mg 合金 0.015 重量份和金属 La 0.005 重量份进行脱硫和纯净化,经充分熔化和搅拌均匀后,过滤,在氩气环境下浇注成合金锭;

将合金锭在 1190℃进行扩散退火 24h,在 1200℃开坯锻造,经三火后锻造成成为 $\varnothing$ 15mm 棒材,将棒材在 1150℃进行固溶处理 1h,水冷,将棒材在 800℃进行时效处理 16h,空冷,得到 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金。所述的 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的 γ' 时效析出强化相的量在

18.5wt%。

实施例 3

一种 700℃ 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金，包括 C、Cr、Co、Mo、W、Nb、Ti、Al、B、Zr、Mg、V、La、Ni 和不可避免的杂质元素，实测得到各成分的重量百分比以及杂质中 S、P、Si 和 Mn 的重量百分比见表 1，合金中所述的 Al 的原子数与 Ti 和 Nb 原子数之和的比值 ($Al/(Ti+Nb)$)、Al、Ti 和 Nb 的原子百分数之和 ($Nb+Ti+Al$)、Cr 的原子数与 Mo 和 W 的原子数之和的比值 ($Cr/(Mo+W)$) 以及 Cr、Mo 和 W 的原子百分数之和 ($Cr+Mo+W$) 见表 1。

上述 700℃ 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的制备方法为：

选取优质的合金原料，将 0.05 重量份的 C、24.7 重量份的 Cr、14.5 重量份的 Co、2.43 重量份的 Mo、1.15 重量份的 W、1.62 重量份的 Nb、1.56 重量份的 Ti、1.56 重量份的 Al、0.002 重量份的 B、0.04 重量份的 Zr、0.10 重量份的 V 和 52 重量份的 Ni 以及纯度为 99.5% 的干燥辅料 5 重量份装入真空感应炉中，所述的辅料由 CaF_2 40wt%、CaO 40wt% 和 Al_2O_3 20wt% 组成，在 10^{-3} Bar 的真空条件下，于真空感应炉内熔炼；原料全部溶化后，保持不低于 10^{-3} Bar 的真空条件，进行时间为 10min 的精炼以去除气体；精炼完毕后，充入氩保护气体，压力为 0.4bar，同时加入 Ni-20Ca 合金 0.5 重量份进行去除有害杂质元素 S，出钢前钢液温度为 1520℃，相继加入 Ni-20Mg 合金 0.015 重量份和金属 La 0.005 重量份进行脱硫和纯净化，经充分熔化和搅拌均匀后，过滤，在氩气环境下浇注成合金锭；

将合金锭在 1190℃ 进行扩散退火 24h，在 1200℃ 开坯锻造，经三火后锻造成 $\varnothing 15$ mm 棒材，将棒材在 1150℃ 进行固溶处理 1h，水冷，将棒材在 800℃ 进行时效处理 16h，空冷，得到 700℃ 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金。所述的 700℃ 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的 γ' 时效析出强化相的量在 17wt%。

实施例 4

一种 700℃ 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金，包括 C、Cr、Co、Mo、W、Nb、Ti、Al、B、Zr、Mg、V、La、Ni 和不可避免的杂质元素，实测得到的各成分的重量百分比以及杂质中 S、P、Si 和 Mn 的重量百分比见表 1，合金中所述的 Al 的原子数与 Ti 和 Nb 原子数之和的比值 ($Al/(Ti+Nb)$)、Al、Ti 和 Nb 的

原子百分数之和 (Nb+Ti+Al)、Cr 的原子数与 Mo 和 W 的原子数之和的比值 ($\text{Cr}/(\text{Mo}+\text{W})$) 以及 Cr、Mo 和 W 的原子百分数之和 ($\text{Cr}+\text{Mo}+\text{W}$) 见表 1。

上述 700℃ 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的制备方法为：

选取优质的合金原料，将 0.07 重量份的 C、25.0 重量份的 Cr、14.6 重量份的 Co、2.87 重量份的 Mo、1.20 重量份的 W、1.56 重量份的 Nb、1.60 重量份的 Ti、1.58 重量份的 Al、0.002 重量份的 B、0.04 重量份的 Zr、0.15 重量份的 V 和 51 重量份的 Ni 以及纯度为 99.5% 的干燥辅料 5 重量份装入真空感应炉中，所述的辅料由 CaF_2 40wt%、CaO 40wt% 和 Al_2O_3 20wt% 组成，在 10^{-3}Bar 的真空条件下，于真空感应炉内熔炼；原料全部溶化后，保持不低于 10^{-3}Bar 的真空条件，进行时间为 10min 的精炼以去除气体；精炼完毕后，充入氩保护气体，压力为 0.4bar，同时加入 Ni-20Ca 合金 0.5 重量份进行去除有害杂质元素 S，出钢前钢液温度为 1520℃，相继加入 Ni-20Mg 合金 0.015 重量份和金属 La 0.005 重量份进行脱硫和纯净化，经充分熔化和搅拌均匀后，过滤，在氩气环境下浇注成合金锭；

将合金锭在 1190℃ 进行扩散退火 24h，在 1200℃ 开坯锻造，经三火后锻造成 $\varnothing 15\text{mm}$ 棒材，将棒材在 1150℃ 进行固溶处理 1h，水冷，将棒材在 800℃ 进行时效处理 16h，空冷，得到 700℃ 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金。所述的 700℃ 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的 γ' 时效析出强化相的量在 17.3wt%。

实施例 5

一种 700℃ 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金，包括 C、Cr、Co、Mo、W、Nb、Ti、Al、B、Zr、Mg、V、La、Ni 和不可避免的杂质元素，实测得到的各成分的重量百分比以及杂质中 S、P、Si 和 Mn 的重量百分比见表 1，合金中所述的 Al 的原子数与 Ti 和 Nb 原子数之和的比值 ($\text{Al}/(\text{Ti}+\text{Nb})$)、Al、Ti 和 Nb 的原子百分数之和 (Nb+Ti+Al)、Cr 的原子数与 Mo 和 W 的原子数之和的比值 ($\text{Cr}/(\text{Mo}+\text{W})$) 以及 Cr、Mo 和 W 的原子百分数之和 ($\text{Cr}+\text{Mo}+\text{W}$) 见表 1。

上述 700℃ 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的制备方法为：

选取优质的合金原料，将 0.06 重量份的 C、24.4 重量份的 Cr、13.6 重量份的 Co、3.04 重量份的 Mo、1.16 重量份的 W、1.51 重量份的 Nb、1.51 重量份的 Ti、1.51 重量份的 Al、0.003 重量份的 B、0.05 重量份的 Zr、0.16 重量份的 V 和

52 重量份的 Ni 以及纯度为 99.5% 的干燥辅料 0.5 重量份装入真空感应炉中, 所述的辅料由 CaF_2 40wt%、 CaO 40wt% 和 Al_2O_3 20wt% 组成, 在 10^{-3}Bar 的真空条件下, 于真空感应炉内熔炼; 原料全部溶化后, 保持不低于 10^{-3}Bar 的真空条件, 进行时间为 10min 的精炼以去除气体; 精炼完毕后, 充入氩保护气体, 压力为 0.4bar, 同时加入 Ni-20Ca 合金 0.5 重量份进行去除有害杂质元素 S, 出钢前钢液温度为 1520°C , 相继加入 Ni-20Mg 合金 0.020 重量份和金属 La 0.005 重量份进行脱硫和纯净化, 经充分熔化和搅拌均匀后, 过滤, 在氩气环境下浇注成合金锭;

采用真空自耗方法将真空感应熔炼后的合金锭进行二次重熔: 先将电极在 900°C 退火 1h; 去除表面氧化皮, 在 10^{-3}mmHg 真空下焊接好电极; 使用 25 伏电压进行熔炼, 真空度控制为 10^{-3}mmHg ; 保持熔化速率在每小时熔炼 250kg; 最后将合金锭在 900°C 退火 1h。将重熔后的合金锭在 1190°C 进行扩散退火 24h, 在 1200°C 开坯锻造, 经三火后锻造成为 $\varnothing 15\text{mm}$ 棒材, 将棒材在 1150°C 进行固溶处理 1h, 水冷, 将棒材在 800°C 进行时效处理 16h, 空冷, 得到 700°C 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金。所述的 700°C 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的 γ' 时效析出强化相的量在 15wt%。

实施例 6

一种 700°C 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金, 包括 C、Cr、Co、Mo、W、Nb、Ti、Al、B、Zr、Mg、V, La, Ni 和不可避免的杂质元素, 实测得到的各成分的重量百分比以及杂质中 S、P、Si 和 Mn 的重量百分比见表 1, 合金中所述的 Al 的原子数与 Ti 和 Nb 原子数之和的比值 ($\text{Al}/(\text{Ti}+\text{Nb})$)、Al、Ti 和 Nb 的原子百分数之和 ($\text{Nb}+\text{Ti}+\text{Al}$)、Cr 的原子数与 Mo 和 W 的原子数之和的比值 ($(\text{Cr}/\text{Mo}+\text{W})$) 以及 Cr、Mo 和 W 的原子百分数之和 ($\text{Cr}+\text{Mo}+\text{W}$) 见表 1。

上述 700°C 等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的制备方法为:

选取优质的合金原料, 将 0.06 重量份的 C、24.7 重量份的 Cr、12.9 重量份的 Co、0.53 重量份的 Mo、2.23 重量份的 W、1.59 重量份的 Nb、1.62 重量份的 Ti、1.54 重量份的 Al、0.004 重量份的 B、0.005 重量份的 Zr、0.15 重量份的 V 和 54 重量份的 Ni 以及纯度为 99.5% 的干燥辅料 5 重量份装入真空感应炉中, 所述的辅料由 CaF_2 40wt%、 CaO 40wt% 和 Al_2O_3 20wt% 组成, 在 10^{-3}Bar 的真空条件下, 于真空感应炉内熔炼; 原料全部溶化后, 保持不低于 10^{-3}Bar 的真空条

件，进行时间为 10min 的精炼以去除气体；精炼完毕后，充入氩保护气体，压力为 0.4bar，同时加入 Ni-20Ca 合金 0.5 重量份进行去除有害杂质元素 S，出钢前钢液温度为 1520℃，相继加入 Ni-20Mg 合金 0.025 重量份和金属 La 0.005 重量份进行脱硫和纯净化，经充分熔化和搅拌均匀后，过滤，在氩气环境下浇注成合金锭；

采用有保护气氛的电渣重熔方法将真空感应熔炼后的合金锭进行二次重熔：先将合金锭去除表面氧化皮，并焊接好电极；采用（40%CaF₂+25%Al₂O₃+15%CaO+10%MgO+10%TiO₂）复杂五元提纯渣系进行电渣重熔，渣料提纯要保证 SiO₂<0.5%，且经过 800℃/4h 烘烤；保持炉口冶炼电压 50 伏，冶炼速率保持每小时 250kg；最后电渣锭在 900℃退火 1h。将重熔后的合金锭在 1190℃进行扩散退火 24h，在 1200℃开坯锻造，经三火后锻造成为∅15mm 棒材，将棒材在 1150℃进行固溶处理 1h，水冷，将棒材在 800℃进行时效处理 16h，空冷，得到 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金。所述的 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的γ'时效析出强化相的量在 17.2wt%。

比较例 1

一种 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金，包括 C、Cr、Co、Mo、W、Nb、Ti、Al、B、Zr、Mg、V、La、Ni 和不可避免的杂质元素，实测得到的各成分的重量百分比以及杂质中 S、P、Si 和 Mn 的重量百分比见表 1，合金中所述的 Al 的原子数与 Ti 和 Nb 原子数之和的比值（Al/(Ti+Nb)）、Al、Ti 和 Nb 的原子百分数之和（Nb+Ti+Al）、Cr 的原子数与 Mo 和 W 的原子数之和的比值（Cr/(Mo+W)）以及 Cr、Mo 和 W 的原子百分数之和（Cr+Mo+W）见表 1。

上述 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的制备方法为：

选取优质的合金原料，将 0.05 重量份的 C、24.98 重量份的 Cr、14.6 重量份的 Co、1.36 重量份的 Mo、1.19 重量份的 W、1.54 重量份的 Nb、1.53 重量份的 Ti、1.51 重量份的 Al、0.002 重量份的 B、0.04 重量份的 Zr 和 53 重量份的 Ni 以及纯度为 99.5% 的干燥辅料 0.5 重量份装入真空感应炉中，所述的辅料由 CaF₂ 40wt%、CaO 40wt%和 Al₂O₃ 20wt%组成，在 10⁻³Bar 的真空条件下，于真空感应炉内熔炼；原料全部溶化后，保持不低于 10⁻³Bar 的真空条件，进行时间为 10min 的精炼以去除气体；精炼完毕后，充入氩保护气体，压力为 0.4bar，同时加入

Ni-20Ca 合金 0.5 重量份进行去除有害杂质元素 S，出钢前钢液温度为 1520℃，再加入 Ni-20Mg 合金 0.015 重量份，经充分熔化和搅拌均匀后，过滤，在氩气环境下浇注成合金锭；

采用真空自耗方法将真空感应熔炼后的合金锭进行二次重熔。先将电极在 900℃退火 1h，并去除表面氧化皮，在 10^{-3} mmHg 真空下焊接好电极；使用 25 伏电压进行熔炼，真空度控制为 10^{-3} mmHg；保持熔化速率在每小时熔炼 250kg；最后将合金锭在 900℃退火 1h。将重熔后的合金锭在 1190℃进行扩散退火 24h，在 1200℃开坯锻造，经三火后锻造成为 $\varnothing$ 15mm 棒材，将棒材在 1150℃进行固溶处理 1h，水冷，将棒材在 800℃进行时效处理 16h，空冷，得到 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金。所述的 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的 γ' 时效析出强化相的量在 16wt%。

比较例 2

一种 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金，包括 C、Cr、Co、Mo、W、Nb、Ti、Al、B、Zr、Mg、V、La、Ni 和不可避免的杂质元素，实测得到的各成分的重量百分比以及杂质中 S、P、Si 和 Mn 的重量百分比见表 1，合金中所述的 Al 的原子数与 Ti 和 Nb 原子数之和的比值 ($Al/(Ti+Nb)$)、Al、Ti 和 Nb 的原子百分数之和 ($Nb+Ti+Al$)、Cr 的原子数与 Mo 和 W 的原子数之和的比值 ($Cr/(Mo+W)$) 以及 Cr、Mo 和 W 的原子百分数之和 ($Cr+Mo+W$) 见表 1。

上述 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的制备方法为：

选取优质的合金原料，将 0.05 重量份的 C、24.4 重量份的 Cr、13.6 重量份的 Co、1.19 重量份的 Mo、1.06 重量份的 W、1.81 重量份的 Nb、1.73 重量份的 Ti、1.14 重量份的 Al、0.003 重量份的 B、0.05 重量份的 Zr、0.16 重量份的 V 和 54 重量份的 Ni 以及纯度为 99.5% 的干燥辅料 0.5 重量份装入真空感应炉中，所述的辅料由 CaF_2 40wt%、CaO 40wt%和 Al_2O_3 20wt%组成，在 10^{-3} Bar 的真空条件下，于真空感应炉内熔炼；原料全部溶化后，保持不低于 10^{-3} Bar 的真空条件，进行时间为 10min 的精炼以去除气体；精炼完毕后，充入氩保护气体，压力为 0.4bar，同时加入 Ni-20Ca 合金 0.5 重量份进行去除有害杂质元素 S，出钢前钢液温度为 1520℃，相继加入 Ni-20Mg 合金 0.020 重量份和金属 La 0.005 重量份进行脱硫和纯净化，经充分熔化和搅拌均匀后，过滤，在氩气环境下浇注成合金锭；

采用真空自耗方法将真空感应熔炼后的合金锭进行二次重熔。先将电极在 900℃退火 1h，并去除表面氧化皮，在 10^{-3} mmHg 真空下焊接好电极；使用 25 伏电压进行熔炼，真空度控制为 10^{-3} mmHg；保持熔化速率在每小时熔炼 250kg；最后将合金锭在 900℃退火 1h。将重熔后的合金锭在 1190℃进行扩散退火 24h，在 1200℃开坯锻造，经三火后锻造成为 $\varnothing$ 15mm 棒材，将棒材在 1150℃进行固溶处理 1h，水冷，将棒材在 800℃进行时效处理 16h，空冷，得到 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金。所述的 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的 γ' 时效析出强化相的量在 13.4wt%。

比较例 3

一种 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金，包括 C、Cr、Co、Mo、W、Nb、Ti、Al、B、Zr、Mg、V、La、Ni 和不可避免的杂质元素，实测得到的各成分的重量百分比以及杂质中 S、P、Si 和 Mn 的重量百分比见表 1，合金中所述的 Al 的原子数与 Ti 和 Nb 原子数之和的比值 ($Al/(Ti+Nb)$)、Al、Ti 和 Nb 的原子百分数之和 ($Nb+Ti+Al$)、Cr 的原子数与 Mo 和 W 的原子数之和的比值 ($(Cr/Mo+W)$) 以及 Cr、Mo 和 W 的原子百分数之和 ($Cr+Mo+W$) 见表 1。

上述 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的制备方法为：

选取优质的合金原料，将 0.06 重量份的 C、24.4 重量份的 Cr、12.91 重量份的 Co、3.41 重量份的 Mo、2.33 重量份的 W、1.59 重量份的 Nb、1.63 重量份的 Ti、1.53 重量份的 Al、0.004 重量份的 B、0.005 重量份的 Zr、0.15 重量份的 V 和 51 重量份的 Ni 以及纯度为 99.5% 的干燥辅料 5 重量份装入真空感应炉中，所述的辅料由 CaF_2 40wt%、CaO 40wt%和 Al_2O_3 20wt%组成，在 10^{-3} Bar 的真空条件下，于真空感应炉内熔炼；原料全部溶化后，保持不低于 10^{-3} Bar 的真空条件，进行时间为 10min 的精炼以去除气体；精炼完毕后，充入氩保护气体，压力为 0.4bar，同时加入 Ni-20Ca 合金 0.5 重量份进行去除有害杂质元素 S，出钢前钢液温度为 1520℃，相继加入 Ni-20Mg 合金 0.025 重量份和金属 La 0.005 重量份进行脱硫和纯净化，经充分熔化和搅拌均匀后，过滤，在氩气环境下浇注成合金锭；

采用有保护气氛的电渣重熔方法将真空感应熔炼后的合金锭进行二次重熔。先将合金锭表面去除氧化皮，并焊接好电极；采用

(40%CaF₂+25%Al₂O₃+15%CaO+10%MgO+10%TiO₂) 复杂五元提纯渣系进行电渣重熔，渣料提纯要保证 SiO₂<0.5%，且经过 800℃/4h 烘烤；保持炉口冶炼电压 50 伏，冶炼速率保持每小时 250kg；最后电渣锭在 900℃退火 1h。将重熔后的合金锭在 1190℃进行扩散退火 24h，在 1200℃开坯锻造，经三火后锻造成为Ø15mm 棒材，将棒材在 1150℃进行固溶处理 1h，水冷，将棒材在 800℃进行时效处理 16h，空冷，得到 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金。所述的 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的γ'时效析出强化相的量在 18.2wt%。

表 1 实施例合金 1~6 和比较例合金 1~3 的的实测化学成分

序号	wt%																	原子比				
	C	Cr	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	S	Zr	Mg	V	La	Si	P	Sb	Mn	Ni	Al/(Ti+Nb)	Nb+Ti-Al (%)	Cr/(Mo+W)	Cr+Mo-W (%)
实施例	1	0.032	24.16	14.06	9.52	1.62	1.42	1.55	0.003	0.62	0.003	0.13	0.003	0.0065	0.005	0.005	0.005	※	1.257	5.831	52.117	26.718
	2	0.034	24.33	14.13	1.24	1.65	1.43	1.6	0.003	0.6	0.003	0.13	0.003	0.0064	0.005	0.005	0.005	※	1.282	6.100	33.900	27.672
	3	0.036	24.46	14.2	1.14	1.55	1.5	1.5	0.003	0.6	0.003	0.13	0.003	0.0065	0.005	0.005	0.005	※	1.139	5.998	15.028	28.643
	4	0.033	24.73	14.53	1.14	1.5	1.5	1.5	0.003	0.6	0.003	0.13	0.003	0.0065	0.005	0.005	0.005	※	1.168	5.968	13.216	29.215
	5	0.044	24.14	13.5	3.03	1.15	1.45	1.4	0.003	0.6	0.003	0.13	0.003	0.0066	0.004	0.009	0.005	※	1.173	5.693	12.243	28.713
	6	0.042	24.12	12.78	0.52	1.3	1.5	1.4	0.003	0.6	0.003	0.13	0.003	0.0065	0.004	0.007	0.005	※	1.126	5.923	26.608	27.470
比较例	1	0.033	24.73	14.53	1.1	1.4	1.4	1.4	0.003	0.6	0.003	0.13	0.003	0.0065	0.005	0.005	0.005	※	1.154	5.758	23.223	28.486
	2	0.034	24.14	13.58	1.1	1.7	1.6	1.8	0.003	0.6	0.003	0.13	0.003	0.0066	0.004	0.008	0.005	※	0.759	5.376	25.779	27.519
	3	0.042	24.12	12.78	3.3	1.3	1.5	1.5	0.003	0.6	0.003	0.13	0.003	0.0065	0.004	0.007	0.005	※	1.142	6.053	9.709	29.324

实施例合金 1~6 的实测成分都符合本发明合金成分范围和限制条件的要求。比较例合金 1 在冶炼时没有添加 V 和 La，比较例合金 2 的 Al/(Ti+Nb)原子比和 Nb+Ti+Al 原子总量不符合本发明合金的限制条件，比较例 3 的 Cr/(Mo+W)原子比不符合本发明合金的限制条件。

室温和高温拉伸性能检验：

将实施例 1~6 和比较例 1~3 中的 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金加工成圆棒状拉伸试样，分别进行室温、700℃和 800℃的拉伸性能测试。拉伸性能试验结果如表 2 所示。

表 2 实施例和比较例镍基合金的室温和高温拉伸性能

试验温度	合金	力学性能			
		屈服强度	抗拉强度	延伸率	收缩率

			R _{p0.2} /MPa	R _m /MPa	A/%	Z/%
室温	实施例	1	796.9	1225.8	32.4	38.9
		2	824.7	1239.7	30.0	37.2
		3	788.1	1214.9	28.0	33.0
		4	814.2	1233.1	27.6	32.5
		5	795.6	1218.3	24.2	32.3
		6	804.1	1209.3	24.9	31.1
	比较例	1	708.4	1119.5	18.1	22.3
		2	652.9	1010.2	30.7	39.6
		3	813.9	1219.4	23.5	32.1
700℃	实施例	1	646.0	1008.0	27.2	31.3
		2	666.8	1023.0	24.8	32.4
		3	645.3	986.0	27.2	31.4
		4	662.1	1020.2	23.8	31.4
		5	650.9	1006.9	23.9	30.5
		6	645.2	1012.4	24.7	30.0
	比较例	1	561.8	886.2	14.9	19.0
		2	519.5	822.6	22.5	30.4
		3	659.3	978.0	20.2	26.1
800℃	实施例	1	611.2	841.3	19.8	25.5
		2	628.3	849.1	20.8	27.5
		3	602.1	809.3	18.0	25.6
		4	622.9	845.0	18.0	25.6
		5	619.5	815.6	20.1	28.2
		6	615.2	816.8	19.1	27.2
	比较例	1	540.3	708.9	9.8	14.4
		2	491.7	642.2	16.3	24.0
		3	616.1	837.5	14.9	<u>24.1</u>

对比表 2 中的数据可以看出：实施例 1~6 中的 700℃ 等级超超临界燃煤电站

用镍基高温合金的室温拉伸时屈服强度大于 780MPa，抗拉强度大于 1200Mpa，延伸率大于 24.0%，断面收缩率大于 32.0%；700℃高温拉伸时，屈服强度大于 640MPa，抗拉强度大于 980Mpa，延伸率大于 23.0%，断面收缩率大于 30.0%；800℃高温拉伸时，屈服强度大于 600MPa，抗拉强度大于 800Mpa，延伸率大于 17.0%，断面收缩率大于 25.0%；室温和高温拉伸时都具有高的强度。韧塑性良好。

与之形成对比的是，比较例合金 1 中因不含 V 和 La，不仅影响到强度，特别是合金中的 S 含量较高，对韧塑性影响大，拉伸塑性比实施例降低 35%~50%；比较例合金 2 中 Nb、Ti 和 Al 的成分不符合限制条件，其强度相对较低，拉伸强度比实施例降低 15%~20%，且合金的平衡相中含有 η 相，如图 3 所示；比较例合金 3 中的 Cr、Mo 和 W 的成分不符合限制条件，不仅影响到强度和韧塑性，而且在合金的平衡相中存在脆性的 σ 相，见图 4。本发明提出的成分范围和限制条件为合金具备良好的拉伸性能提供了有力保证。

高温持久性能检验：

将实施例 1~6 中的 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金加工成圆棒状持久试验试样，分别开展 750℃、800℃和 850℃的持久性能测试。

实施例 1~6 的 750℃/205MPa 的持久寿命大于 5000h，延伸率大于 12.0%，断面收缩率大于 16.0%；800℃/125MPa 的持久寿命大于 5000h，延伸率大于 14.0%，断面收缩率大于 18.0%；850℃/100MPa 的持久寿命大于 1500h，延伸率大于 20.0%，断面收缩率大于 25.0%。

比较例合金 1~3 的 750℃/205MPa 的持久寿命小于 3000h，延伸率小于 8.0%，断面收缩率小于 11.0%；800℃/125MPa 的持久寿命小于 2500h，延伸率小于 10.0%，断面收缩率小于 14.0%；850℃/100MPa 的持久寿命小于 750h，延伸率小于 12.0%，断面收缩率小于 17.0%。

本发明镍基合金的锻造性能良好，可以用于制造 700℃等级超超临界燃煤电站汽轮机和锅炉最高温度部件，以及其他需要抗高温氧化和腐蚀、抗蠕变和高强度的领域。

权利要求

1、一种 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金，其特征在于，包括：C 0.01~0.07wt%、Cr 23~25.5wt%、Co 10~14.6wt%、Mo 0.3~3.5wt%、W 0.5~2.5wt%、Nb 0.8~2.2wt%、Ti 1.0~2.5wt%、Al 1.0~2.5wt%、B 0.001~0.005wt%、Zr 0.01~0.3wt%、Mg 0.002~0.015wt%、V 0.01~0.5wt%，La 0.001~0.005wt%，余量为Ni和不可避免的杂质元素，杂质元素中S、P、Si和Mn的范围为：S <0.010wt%、P <0.015wt%、Si <0.3wt%和Mn <0.5wt%；其中，所述的Al的原子数与Ti和Nb原子数之和的比值为在1.0到1.3之间，Al、Ti和Nb的原子百分数之和为5.5-6.2at%，Cr的原子数与Mo和W的原子数之和的比值大于12，且Cr、Mo和W的原子百分数之和不超过30at%。

2、权利要求1所述的700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的制备方法，其特征在于，具体步骤为：

第一步：将0.01~0.07重量份的C、23~25.5重量份的Cr、10~14.6重量份的Co、0.3~3.5重量份的Mo、0.5~2.5重量份的W、0.8~2.2重量份的Nb、1.0~2.5重量份的Ti、1.0~2.5重量份的Al、0.001~0.005重量份的B、0.01~0.3重量份的Zr、小于0.5重量份的V，和48~58重量份的Ni以及纯度大于99.5%的干燥辅料3~6重量份装入真空感应炉中，所述的辅料由CaF₂ 40wt%、CaO 40wt%和Al₂O₃ 20wt%组成，在不低于10⁻³Bar的真空条件下，于真空感应炉内熔炼；原料全部溶化后，保持不低于10⁻³Bar的真空条件，进行时间不低于30min的精炼以去除气体；精炼完毕后，充入氩保护气体，压力为0.4bar，同时加入Ni-Ca合金0.3~0.6重量份进行去除有害杂质元素S，出钢前钢液温度不低于1500℃，相继加入Ni-Mg合金0.01~0.025重量份和金属La 0~0.005重量份进行脱硫和纯净化，经充分熔化和搅拌均匀后，过滤，在氩气环境下浇注成合金锭；

第二步：将合金锭进行扩散退火、开坯锻造、固溶和时效处理后，得到700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金。

3、如权利要求2所述的700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的制备方法，其特征在于，所述第二步中扩散退火的温度为1150~1220℃，时间为16~48h。

4、如权利要求2所述的700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的制备方法，其特征在于，所述第二步中的不低于1050℃的温度为不低于1050℃。

- 5、如权利要求 2 所述的 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的制备方法,其特征在于,所述第二步中的固溶处理的温度为 1100~1200℃,时间为 0.5~2h。
- 6、如权利要求 2 所述的 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的制备方法,其特征在于,所述第二步中的时效处理的温度为 800℃,时间为 4~16h。
- 7、如权利要求 2 所述的 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的制备方法,其特征在于,所述第二步中,在对合金锭进行扩散退火之前,先将合金锭采用真空自耗重熔方法或有保护气氛的电渣重熔方法将合金锭进行二次精炼。
- 8、如权利要求 7 所述的 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的制备方法,其特征在于,所述的第二步采用真空自耗重熔方法时,应严格控制熔化速率,保持每小时熔速不大于 300kg。
- 9、如权利要求 7 所述的 700℃等级超超临界燃煤电站用镍基高温合金的制备方法,其特征在于,所述的第二步采用有保护气氛的电渣重熔方法时,采用复杂五元提纯渣系,所述的复杂五元提纯渣系包括 CaF_2 40~45wt%、 Al_2O_3 20~30wt%、 CaO 15~20wt%、 MgO 5~10wt%和 TiO_2 5~10wt%,所述的复杂五元提纯渣系在使用前需经过提纯,保证其中 $\text{SiO}_2 < 0.5\%$,且经过 800℃烘烤 4h。

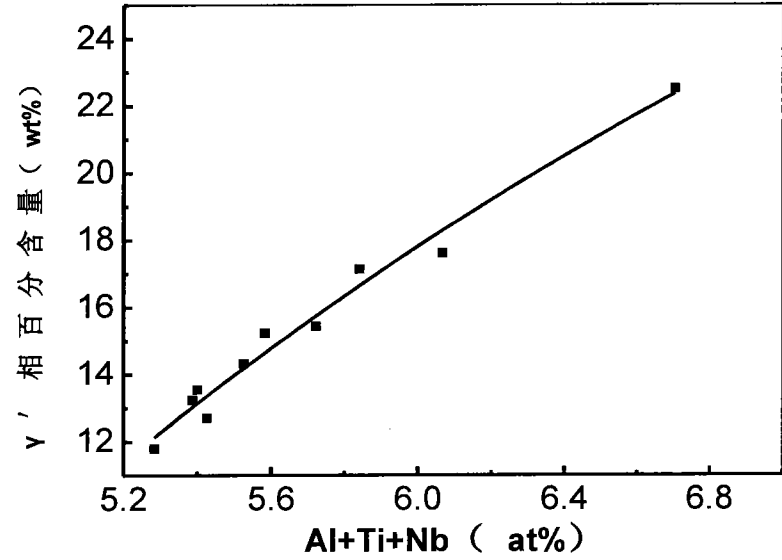


图 1

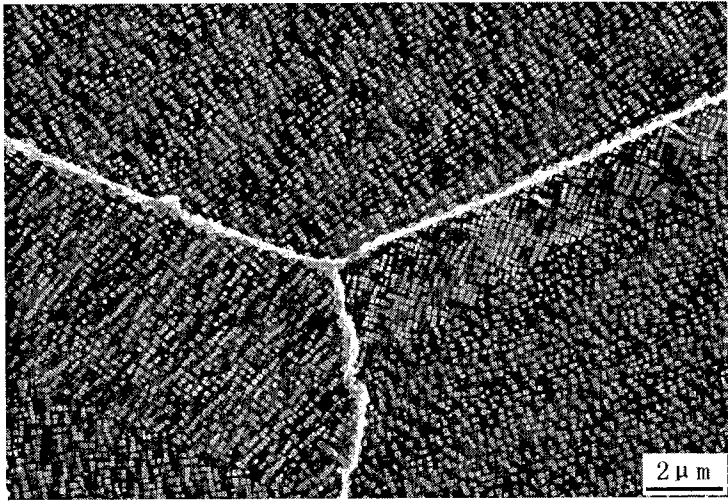


图 2

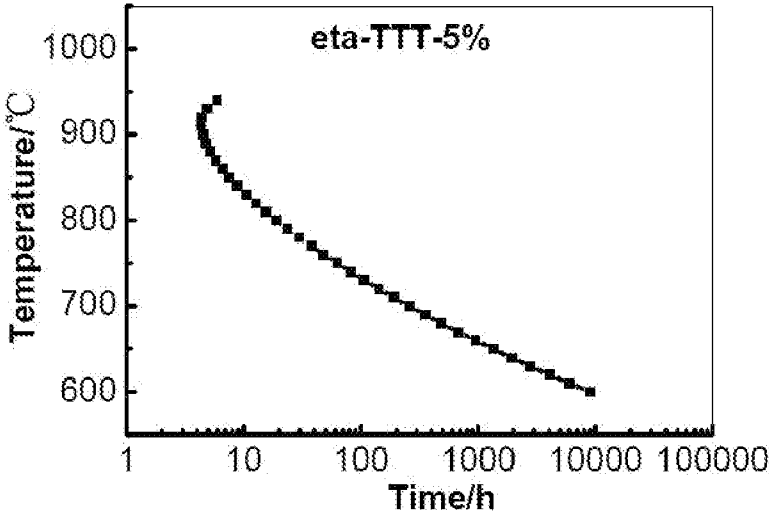


图 3

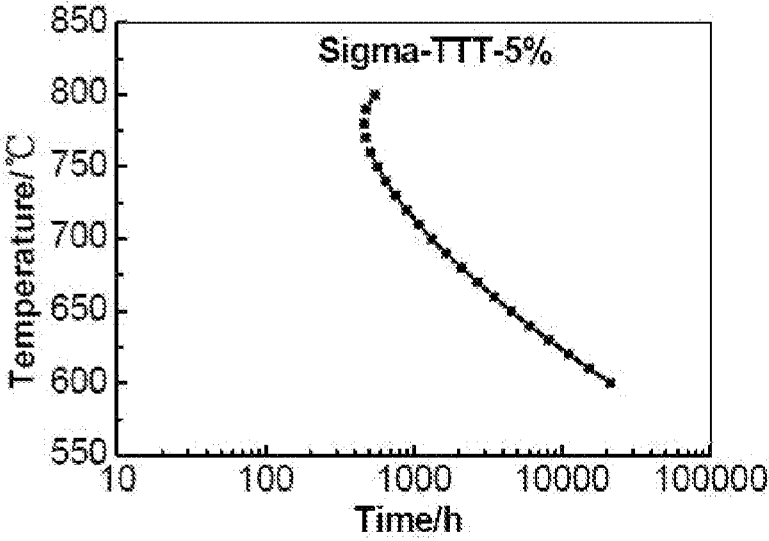


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/075474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 19/05 (2006.01) i; C22C 30/00 (2006.01) i; C22C 1/03 (2006.01) i; C22C 1/06 (2006.01) i; C22F 1/10 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 19; C22C 1

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, WPI, EPODOC: Cr, Chromium, Chrome, Chrom, Co, cobalt, Mo, Molybdenum, W, Tungsten, Wolfram, Nb, Niobium, Niob, Ti, Titanium, Titanic, Al, Aluminium, Aluminum, B, boron, boracium, Zr, Zirconium, Mg, Magnesium, V, Vanadium, RE, REM, rare earth, La, lanthanum,

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2006157171 A1 (HONDA MOTOR CO LTD et al.) 20 July 2006 (20.07.2006) the whole document	1-9
A	CN 86108748 A (BEIJING IRON AND ST) 10 August 1988 (10.08.1988) the whole document	1-9
A	US 5855699 A (DAIDO STEEL CO LTD et al.) 05 January 1999 (05.01.1999) the whole document	1-9
A	CN 102084014 A (HUNTINGTON ALLOYS CORP.) 01 June 2011 (01.06.2011) the whole document	1-9
A	US 6458318 B1 (SUMITOMO METAL IND) 01 October 2002 (01.10.2002) the whole document	1-9
A	CN 102719683 (SHANXI TAIGANG STAINLESS STEEL CO., LTD.) 10 October 2012 (10.10.2012) the whole document	7-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 31 October 2014	Date of mailing of the international search report 04 December 2014
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer DANG, Xing Telephone No. (86-10) 62084417

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/075474

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2006157171 A1	20 July 2006	EP 1696108 A1	30 August 2006
		JP 4830466 B2	07 December 2011
		JP 2006225756 A	31 August 2006
		EP 1696108 B1	17 October 2007
		DE 602006000160 T2	24 July 2008
		DE 602006000160 E	29 November 2007
CN 86108748 A	10 August 1988	CN 1009209 B	15 August 1990
US 5855699 A	05 January 1999	DE 19536978 A1	04 April 1996
		JP 3485980 B2	13 January 2004
		JP H08103867 A	23 April 1996
CN 102084014 A	01 June 2011	EP 2274453 A4	04 May 2011
		US 2009257908 A1	15 October 2009
		KR 20100134721 A	23 December 2010
		WO 2009151759 A3	18 February 2010
		EP 2274453 B1	18 June 2014
		WO 2009151759 A2	17 December 2009
		CN 102084014 B	13 August 2014
		JP 2011516735 A	26 May 2011
		EP 2274453 A2	19 January 2011
		IN KOLNP201004211 E	07 January 2011
US 6458318 B1	01 October 2002	KR 20010007520 A	26 January 2001
		EP 1065290 B1	27 August 2003
		KR 100372482 B1	17 February 2003
		DE 60004737 T2	17 June 2004
		CA 2312581 A1	30 December 2000
		CA 2312581 C	26 October 2004
		EP 1065290 A1	03 January 2001
		JP 2001073053 A	21 March 2001
		JP 2001040443 A	13 February 2001
		JP 3596430 B	02 December 2004
		JP 3644532 B	27 April 2005
		DE 60004737 E	02 October 2003
CN 102719683	10 October 2012	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/075474

A. 主题的分类

C22C 19/05(2006.01)i; C22C 30/00(2006.01)i; C22C 1/03(2006.01)i; C22C 1/06(2006.01)i; C22F 1/10(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C22C 19; C22C 1

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNKI;WPI;EPDOC:铬, 钴, 钼, 钨, 铌, 钛, 铝, 硼, 锆, 镁, 钒, 稀土, 钨, Cr, Chromium, Chrome, Chrom, Co, cobalt, Mo, Molybdenum, W, Tungsten, Wolfram, Nb, Niobium, Niob, Ti, Tium, Titanic, Al, Aluminium, Aluminum, B, boron, boracium, Zr, Zirconium, Mg, Magnesium, V, Vanadium, RE, REM, rare earth, La, lanthanum,

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2006157171 A1 (HONDA MOTOR CO LTD 等) 2006年 7月 20日 (2006 - 07 - 20) 全文	1-9
A	CN 86108748 A (北京钢铁学院) 1988年 8月 10日 (1988 - 08 - 10) 全文	1-9
A	US 5855699 A (DAIDO STEEL CO LTD等) 1999年 1月 05日 (1999 - 01 - 05) 全文	1-9
A	CN 102084014 A (亨廷顿冶金公司) 2011年 6月 01日 (2011 - 06 - 01) 全文	1-9
A	US 6458318 B1 (SUMITOMO METAL IND) 2002年 10月 01日 (2002 - 10 - 01) 全文	1-9
A	CN 102719683 (山西太钢不锈钢股份有限公司) 2012年 10月 10日 (2012 - 10 - 10) 全文	7-9

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2014年 10月 31日

国际检索报告邮寄日期

2014年 12月 04日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
北京市海淀区蓟门桥西土城路6号
100088 中国

传真号 (86-10)62019451

受权官员

党兴

电话号码 (86-10)62084417

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/075474

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
US	2006157171	A1	2006年 7月 20日	EP	1696108	A1	2006年 8月 30日
				JP	4830466	B2	2011年 12月 07日
				JP	2006225756	A	2006年 8月 31日
				EP	1696108	B1	2007年 10月 17日
				DE	602006000160	T2	2008年 7月 24日
				DE	602006000160	E	2007年 11月 29日
CN	86108748	A	1988年 8月 10日	CN	1009209	B	1990年 8月 15日
US	5855699	A	1999年 1月 05日	DE	19536978	A1	1996年 4月 04日
				JP	3485980	B2	2004年 1月 13日
				JP	H08103867	A	1996年 4月 23日
CN	102084014	A	2011年 6月 01日	EP	2274453	A4	2011年 5月 04日
				US	2009257908	A1	2009年 10月 15日
				KR	20100134721	A	2010年 12月 23日
				WO	2009151759	A3	2010年 2月 18日
				EP	2274453	B1	2014年 6月 18日
				WO	2009151759	A2	2009年 12月 17日
				CN	102084014	B	2014年 8月 13日
				JP	2011516735	A	2011年 5月 26日
				EP	2274453	A2	2011年 1月 19日
				IN	KOLNP201004211	E	2011年 1月 07日
US	6458318	B1	2002年 10月 01日	KR	20010007520	A	2001年 1月 26日
				EP	1065290	B1	2003年 8月 27日
				KR	100372482	B1	2003年 2月 17日
				DE	60004737	T2	2004年 6月 17日
				CA	2312581	A1	2000年 12月 30日
				CA	2312581	C	2004年 10月 26日
				EP	1065290	A1	2001年 1月 03日
				JP	2001073053	A	2001年 3月 21日
				JP	2001040443	A	2001年 2月 13日
				JP	3596430	B	2004年 12月 02日
				JP	3644532	B	2005年 4月 27日
				DE	60004737	E	2003年 10月 02日
CN	102719683		2012年 10月 10日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)