

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C22C 19/05

C22F 1/10



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02147208.4

[43] 公开日 2003 年 4 月 23 日

[11] 公开号 CN 1412331A

[22] 申请日 2002. 6. 27 [21] 申请号 02147208.4

[30] 优先权

[32] 2001. 6. 28 [33] US [31] 09/894,179

[32] 2002. 6. 7 [33] US [31] 10/165,650

[71] 申请人 海恩斯国际公司

地址 美国印第安纳

[72] 发明人 L·M·小派克

D·L·克拉斯卓姆

M·F·罗斯曼

[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

代理人 蔡胜有

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称 镍 - 铬 - 钼合金的两步时效处理

[57] 摘要

本发明提供一种对含 12% - 23.5% 铬的 Ni - Cr - Mo 合金进行两步热处理的工艺, 与根据现有技术的时效硬化后的类似合金相比, 该工艺能使处理的合金具有更高的屈服强度, 高的抗拉强度和其它可比的机械性能, 整个处理工艺在不超过 50 小时内完成。但是, 该工艺只适用于那些其中的合金元素的存在量满足本申请中公开的公式的合金。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种镍-铬-钼合金，包括下述元素：

12%–23.5%的铬；

13%–23%的钼；

最高约3%的铁；

至少一种选自下述元素的合金元素：铝、硼、碳、钴、铜、铪、铁、锰、  
铌、硅、钽、钨、钒和锆；和

余量的镍及杂质；

其中，合金的P值为31.2–35.9，P值定义为：

$$P=2.46Al+0.19Co+0.83Cr-0.16Cu+0.39Fe+0.59Mn+1.0Mo+0.81Zr+2.15Si+1.06V+0.39W+0.68Nb+0.52Hf+0.45Ta+1.35Ti$$

用两步热处理法加工该合金，该方法包括：在约691℃至约760℃下将该合金时效硬化处理至少8小时；将合金冷却到约538℃至约718℃；合金在此温度下停留至少8小时；然后将合金冷却至室温。

2、根据权利要求1的合金，其中，两步热处理法包括：

在约704℃–760℃下将该合金时效硬化处理16小时；

将合金冷却至约593℃至约621℃；

合金在此温度下停留32小时；和

然后将合金冷却至室温。

3、根据权利要求1的合金，其还包括：

最高约0.1%的稀土元素；

最高约2.0%的铜；

最高约1.25%的铌；

最高约0.04%的磷；

最高约0.75%的硅；

最高约0.03%的硫；

最高约2.2%的钽；

最高约0.7%的钛；和

最高约0.35%的钒。

- 4、根据权利要求1的合金，其还含有铈或钽。
- 5、根据权利要求1的合金，其中，该合金包含下述元素：
  - 12%-23.5%的铬；
  - 13%-23%的钼；
  - 0.12%-0.2%的铝；
  - 0.002%-0.006%的碳；
  - 0.30%-0.34%的锰；
  - 1.0%-1.7%的铁；
  - 0.05%-0.8%的钴；
  - 0.10%-0.34%的钨； 和
  - 0.002%-0.005%的硼。
- 6、根据权利要求5的合金，其还包括：
  - 0.005%-0.009%的铈；
  - 0.01%-0.06%的铜；
  - 0.001%-0.004%的镁；
  - 0.002%-0.005%的磷；
  - 0.001%-0.004%的硫； 和
  - 0.01%-0.02%的钒。
- 7、根据权利要求1的合金，其中，合金元素包含下述元素：
  - 最高约0.5%的铝；
  - 最高0.02%的碳；
  - 最高约1.5%的锰；
  - 最高约3%的铁；
  - 最高约2.5%的钴；
  - 最高约4.5%的钨； 和
  - 最高约0.015%的硼。
- 8、根据权利要求1的合金，其还包括最高约1.25%的铈和最高约0.015%的硼。
- 9、根据任一上述权利要求的合金，其中，将合金冷却至约538℃至约718℃是通过先将合金冷却至室温，然后再将合金加热到约538℃至约718℃进行的。

10、根据权利要求1的合金，其中，两步热处理是在不超过50小时内完成的。

11、一种处理合金的方法，合金的组成包括下述元素：12%-23.5%的铬，13%-23%的钼，最高约0.5%的铝，最高0.02%的碳，最高约1.5%的锰，最高约3%的铁，最高约2.5%的钴，最高约4.5%的钨，最高约0.015%的硼，最高约1.25%的铌，最高约0.75%的硅，最高约2.2%的钽，最高约0.7%的钛，和余量的镍及杂质，其中，合金的P值为31.2-35.9，P值定义为：

$$P=2.46Al+0.19Co+0.83Cr-0.16Cu+0.39Fe+0.59Mn+1.0Mo+0.81Zr+2.15Si+1.06V+0.39W+0.68Nb+0.52Hf+0.45Ta+1.35Ti$$

该方法包括：

在约691℃至约760℃下将该合金时效硬化处理至少8小时；

将合金冷却到约538℃至约718℃；

合金在此温度下停留至少8小时；然后

将合金冷却至室温。

12、根据权利要求11的方法，其中，两步热处理是在不超过50小时内完成的。

13、根据权利要求11的方法，其中，在约704℃-760℃下将该合金时效硬化处理16小时，将合金冷却至约593℃至约621℃，合金在此温度下停留32小时，然后将合金冷却至室温。

14、根据权利要求11的方法，其中，合金随炉冷却至约538℃至约718℃。

15、根据权利要求11的方法，其中，将合金冷却至至少538℃是通过先将合金冷却至室温，然后再将合金加热到约538℃至约718℃进行的。

16、根据权利要求11的方法，其中，合金还含有最高约1.25%的铌和最高约0.015%的硼。

## 镍-铬-钼合金的两步时效处理

### 发明领域

本发明涉及对铬含量为 12-23.5 重量%的镍-铬-钼合金的热处理工艺。

### 发明背景

众所周知，铬能使镍基合金抗腐蚀。因此，在如化学和石化工业中遇到的腐蚀性环境中普遍使用 Ni-Cr-Mo 合金，特别是铬含量为 15-24%的 Ni-Cr-Mo 合金。

时效硬化是冶金工业中使用的一种工艺，可以使合金成分具有更高的强度，这可用本领域常用的屈服强度，抗拉强度及缺口应力断裂试验测定。许多应用领域需要高抗拉强度和低热膨胀性能的结合。其中的一个领域是航空航天工业。另一个领域是固定式燃汽轮机中使用的密封环。高抗拉强度和延展性的结合对于螺栓是非常有用的。因为在这些领域中要求金属制品多种操作条件和性能参数，所以使用了各种时效硬化方法。一种常用的技术是将合金加热到选择的高温，使合金在该温度下保持一段时间，然后将合金冷却到室温。对于某些合金组合物，可以将合金加热到一定温度，冷却，再加热到第二个温度，再冷却。美国专利 3871928 中公开了这些工艺的一些例子。合金时效硬化的温度和时间取决于合金的组成。对于所有可时效硬化的工业合金，工业上已经将时效硬化的温度和时间标准化，因为大家已经知道，这样的温度和时间能够使其达到所要求的性能。对于高铬含量，即铬含量大于 12%的 Ni-Cr-Mo 合金，本领域中一般的观点是：除初次退火外进行热处理以改善其机械性能是不实际的，因为需要的时间长(几百至几千小时)，并且仅仅还没有进行过这样的处理。

固溶体强化的镍-铬-钼(Ni-Cr-Mo)合金和镍-钼(Ni-Mo)合金在工业领域如化学工业中得到了广泛应用。扣除存在的少量碳化物相，一般可以认为这些合金是单相材料，通常认为这些合金不响应热处理，因此在退火条件下使用。例外情况是一些特殊合金具有工业上可利用的时效硬化反应。但是，在这些情况下，观察到的时效硬化反应归因于其它元素，如合金组合物中存在的铌，铝和钛。例外情况是将在后面讨论的 HAYNES® 242™ 合金。Ni-Cr-Mo 和 Ni-Mo 合金在

工业上不能时效硬化这一事实并不意味着它们对中温热暴露 (heat exposure) 没有任何冶金反应。实际上, 当这种合金处于约 538°C-871°C 的温度下时, 这些合金能够发生复杂的二次相反应。不幸的是, 这些形成的相对于合金延展性及其它使用性能方面经常是有害的。特别是在含约 25-30%钼的 Ni-Mo 合金中能够观察到这一现象。在这样的材料中, 处于约 538°C-871°C 的温度下将在显微结构中迅速形成脆性  $Ni_3Mo$  或  $Ni_4Mo$  相。这对于合金组件的生产及组件性能都是一个问题。

对于含约 16 重量%钼和 16 重量%铬的低钼含量、高铬含量的 Ni-Cr-Mo 合金, 在短期热暴露后通常观察不到这些特殊的金属间相的产生。在约 538°C-649°C 的温度下长期热暴露时, 会有独特的冶金响应。热暴露约 500-1000 小时后, 在显微结构中明显存在有  $Ni_2(Mo, Cr)$  相。长程有序相  $Ni_2(Mo, Cr)$  的结构类似于  $Pt_2Mo$  的结构, 能够大大提高这些材料的强度, 并且不会对其延展性有大的破坏。一个主要缺点是生成该相所需要的时效时间长。

有几篇美国专利公开了 Ni-Cr-Mo 合金。美国专利 4818486 公开了一种低热膨胀性的镍基合金, 该合金含有 5%-12%的铬和 10%-30%的钼。该专利指出: 对于大多数 Ni-Mo-Cr 合金, 在不形成有害相的条件下达到所需硬度一般需要在 649°C-816°C 的温度下时效处理 1000 小时以上。但是, 该专利公开的合金组合物只是在 649°C 下时效处理低至 24 小时。该专利的合金已经在市场上销售, 商标为 242 合金和 HAYNES 242 合金。HAYNES 242 合金已售往需要高抗拉强度和低热膨胀系数的领域。242 合金的其它有益性能包括良好的热稳定性, 良好的低周期疲劳强度及由于其抗拉强度和延展性所产生的优秀的收容能力。HAYNES 242 合金由下述元素组成: 约 8%(重量)的铬, 约 20-30%的钼, 约 0.35%至约 0.5%的铝, 最高 0.03%的碳, 最高约 0.8%的锰, 最高约 0.8%的硅, 最高约 2%的铁, 最高约 1%的钴, 最高约 0.006%的硼, 和余量的镍。

对于高 Cr 含量 (>12%Cr) 的 Ni-Mo-Cr 合金, 目前需要一种比美国专利 4818486 公开的工艺时间更短的在工业上可利用的时效硬化工艺, 这种工艺能够避免生成有害的  $Ni_3Mo$  和  $Ni_4Mo$  相及  $\mu(\mu)$  相的产生。

授权于 Crum 等人的美国专利 5019184 公开了另一种 Ni-Cr-Mo 合金。该合金含有 19%-23%的铬和 14%-17%的钼。该专利公开了在 1149°C-1260°C 下对该合金均匀热处理 5-50 小时。热处理的目的是生产具有所需显微结构的抗腐蚀合金,

而不是为了强化合金。该专利没有给出这些样品的抗拉强度数据。运用该专利生产的合金已经工业化，名称为 INCONEL<sup>®</sup>合金 686。

授权于 Heubner 等人的美国专利 4906437 公开了另一种 Ni-Cr-Mo 合金。该合金含有 22%-24%的铬和 15%-16.5%的钼。该专利没有公开对该合金进行了任何热处理或时效硬化。该专利公开的合金已经工业化，名称为 VDM NICROFER 923h Mo 或合金 59。

授权于 Matthews 等人的美国专利 4129464 公开了一种高屈服强度的 Ni-Cr-Mo 合金。该合金含有 13%-18%的铬和 13%-18%的钼。该专利声称可用单个时效处理步骤对该合金进行了时效处理，在 482℃-593℃下至少处理 50 小时，但是所有的实施例都处理了 168 小时或更长时间。至少需要 50 小时是 168 小时时效处理结果的外推结论。该专利报道了三种标号为 1, 2, 3 的合金的数据。合金 1 可以商购，商标为 HASTELLOY C-276 合金。合金 2 可以商购，商标为 HASTELLOY C-4 合金。合金 3 可以商购，商标为 HASTELLOY S 合金。

### 发明概述

我们提供一种改进的对某些含 12%-23.5%铬的 Ni-Cr-Mo 合金进行两步时效硬化的工艺，与本领域目前使用的时效硬化工艺相比，该工艺能使处理的合金具有更高的屈服强度，高的抗拉强度和其它可比的机械性能，这些性能在室温下通过屈服强度，抗拉强度和拉伸延展性试验测定。该工艺只适用于那些其中的其它合金元素的存在量使合金组合物的 P 值为 31.2-35.9 的合金，用下等式定义 P 值：

$$P=2.46Al+0.19Co+0.83Cr-0.16Cu+0.39Fe+0.59Mn+1.0Mo+0.81Zr+2.15Si+1.06V+0.39W+0.68Nb+0.52Hf+0.45Ta+1.35Ti$$

改进的时效硬化工艺包括：在约 704℃下将具有该 P 值的合金时效硬化处理至少 8 小时，优选约 12-20 小时，随炉冷却至约 538℃至约 718℃，合金在此温度下停留至少 8 小时，优选约 28-36 小时，然后用空气冷却至室温。铬含量为 12%-23.5%且经过该两步热处理或时效硬化工艺处理的 Ni-Cr-Mo 合金与标准时效处理工艺处理的低铬含量的 242 合金相比，其具有改进的或可比的抗拉强度。因为具有高的屈服强度和延展性的组合性能，所以这种合金和两步时效工艺能够大大增加该合金对需要这些性能的领域的成本效益。

近来我们观察了在 10-20 小时的总时间内进行两步热处理工艺，能够提供

可接受的机械性能。但是，当尝试将类似的两步工艺用于高铬含量的 Ni-Cr-Mo 合金时，一些合金具有可接受的性能，而另一些则不具有可接受的性能。对于在化学工业中想用作抗腐蚀合金的合金，需要使用更高铬含量的合金。因此，我们需要确定是否存在一类可定义的高铬含量的合金，该合金进行时间较短的两步时效工艺处理后具有可接受的机械性能。

#### 附图说明

图 1 是基于合金的 P 值和铬含量的试验合金的图。

#### 优选实施方案的说明

我们提供一种对含 12%-23.5% 铬的 Ni-Cr-Mo 合金进行两步时效处理的工艺，生产的合金适用于需要抗腐蚀、高抗拉强度和优良拉伸延展性的领域。该时效硬化工艺包括：在约 691℃ 至约 760℃ 下将合金时效硬化处理 8-20 小时，将合金冷却至约 538℃ 至约 718℃，合金在此温度下停留至少 8 小时，优选 24-36 小时，然后将合金冷却至室温。但是，我们发现该工艺只能使那些其中的合金元素的含量使 P 值为 31.2-35.9 的合金具有可接受的机械性能，P 值定义为：

$$P=2.46Al+0.19Co+0.83Cr-0.16Cu+0.39Fe+0.59Mn+1.0Mo+0.81Zr+2.15Si+1.06V+0.39W+0.68Nb+0.52Hf+0.45Ta+1.35Ti$$

我们测试了 20 种镍基试验合金和 5 种商购的 Ni-Cr-Mo 合金，其组成示于表 1。商购合金是 HASTELLOY S 片，HASTELLOY C-276 板，HASTELLOY C-4 板，合金 59 片和 INCONEL 合金 686 片。表 1 中的符号“n.m.”表示没有测定到该元素的存在。表 1 还示出了每一种合金的 P 值。

试验合金的铬含量从合金 H 的 11.56% 至合金 P 的 26.06%。钼含量从合金 G 的 9.91% 至合金 S 的 23.89%。所有这些合金都含有近似量的铝，钴，铁和锰。钨含量为 0.11%-0.34%。这些合金还含有少量硼、碳、铈、铜、镁、磷、硫、硅和钒。这些试验合金热轧成 12.7mm 的板后在 1038℃-1093℃ 的退火温度下退火 30 分钟。商购合金是从生产商购来的片或板上切割下来的。片的厚度是 3.2mm，板的厚度是 9.5mm。在第一个实验系列中，所有的合金都进行两步时效处理，首先在 704℃ 下时效处理 16 小时。最后用空气将其冷却至室温。

表 1  
测试样品的组成

合金	Al	B	C	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Mo	Nb	Ni	P(磷)	S	Si	V	W	"P 值"
A	0.15	0.002	0.003	0.008	0.05	12.79	0.04	1.11	<0.002	0.33	21.58	n.m.	余量	<0.004	0.001	<0.01	0.01	0.19	33.3
B	0.15	0.002	0.002	0.007	0.04	15.26	0.01	1.13	<0.002	0.34	19.92	n.m.	余量	<0.004	0.002	<0.01	0.02	0.34	33.8
C	0.12	0.003	0.006	0.008	0.05	14.99	0.03	1.05	<0.002	0.32	18.78	n.m.	余量	0.002	0.001	0.01	<0.01	0.15	32.2
D	0.12	0.005	0.002	<0.005	0.08	17.36	0.03	1.08	0.003	0.32	17.21	n.m.	余量	0.003	0.001	0.02	<0.01	0.14	32.7
E	0.17	0.003	0.002	<0.005	0.06	19.88	0.02	1.05	<0.002	0.32	15.40	n.m.	余量	0.005	0.001	0.03	<0.01	0.14	33.1
F	0.14	0.002	0.003	0.007	0.06	22.18	0.02	1.09	<0.002	0.31	13.32	n.m.	余量	0.002	0.001	0.01	<0.01	0.14	32.8
G	0.13	0.005	0.002	0.005	0.07	25.48	0.02	1.12	0.003	0.32	9.91	n.m.	余量	0.002	0.001	0.02	<0.01	0.18	32.2
H	0.15	<0.002	0.003	0.007	0.05	11.56	0.06	1.17	0.003	0.34	19.75	n.m.	余量	<0.004	0.001	0.15	0.02	0.15	30.8
I	0.14	0.002	0.004	0.005	0.06	16.57	0.04	1.08	0.004	0.31	15.60	n.m.	余量	<0.002	0.003	0.07	0.02	0.15	30.6
J	0.14	0.002	0.005	0.004	0.06	21.28	0.04	1.07	<0.002	0.31	11.79	n.m.	余量	<0.002	0.004	0.07	0.02	0.14	30.7
K	0.16	0.002	0.004	0.009	0.06	12.58	0.04	1.17	0.003	0.30	22.48	n.m.	余量	<0.004	<0.001	0.15	0.02	0.22	34.4
L	0.13	0.002	0.003	0.004	0.06	17.53	0.04	1.11	0.002	0.31	18.63	n.m.	余量	<0.004	0.003	0.11	0.02	0.15	34.5
M	0.17	0.002	0.006	0.005	0.06	22.28	0.01	1.17	0.002	0.30	14.73	n.m.	余量	0.005	0.001	0.16	0.02	0.18	34.7
N	0.14	<0.002	0.007	0.004	0.05	19.92	0.01	0.98	<0.002	0.29	17.38	0.03	余量	<0.002	0.001	0.05	0.03	0.13	35.1
O	0.13	<0.002	0.007	0.003	0.06	21.13	0.01	1.00	<0.002	0.30	15.62	0.03	余量	<0.002	0.002	0.04	0.03	0.13	34.3
P	0.13	<0.002	0.006	0.003	0.07	26.06	<0.01	1.02	<0.002	0.29	11.82	0.03	余量	0.003	0.001	0.06	0.04	0.13	34.6
Q	0.13	<0.002	0.009	0.002	0.07	23.03	<0.01	1.02	<0.002	0.28	16.66	0.03	余量	0.003	0.001	0.05	0.03	0.13	36.9
R	0.13	<0.002	0.007	0.005	0.06	17.92	0.01	1.04	0.002	0.27	20.08	0.03	余量	0.005	0.001	0.04	0.03	0.14	36.1
S	0.14	<0.002	0.006	0.006	0.06	13.45	<0.01	1.00	0.002	0.27	23.89	0.03	余量	0.002	0.001	0.04	0.03	0.15	36.2
T	0.14	<0.002	0.009	0.002	0.06	23.97	<0.01	0.99	<0.002	0.30	13.60	0.03	余量	0.003	0.001	0.06	0.04	0.11	34.7
Has-telloy S	0.22	0.008	0.010	n.m.	0.09	15.35	n.m.	1.12	0.03	0.59	14.80	n.m.	余量	n.m.	0.005	0.48		0.23	30.0
C-276	0.30	n.m.	0.003	n.m.	0.76	15.76	0.06	5.48	0.05	0.51	15.43	0.09	余量	0.007	0.002	n.m.	0.12	3.39	33.3
C-4	0.34	n.m.	0.002	Ti 0.23	n.m.	15.54	0.02	1.01	0.05	0.18	15.41	n.m.	余量	n.m.	n.m.	0.04	0.02	n.m.	30.1
59	0.30	n.m.	0.002	n.m.	0.08	22.75	0.01	0.65	n.m.	0.17	15.45	n.m.	余量	0.002	0.002	0.05	n.m.	n.m.	35.6
686	n.m.	n.m.	0.005	Ti 0.07	n.m.	20.17	n.m.	0.21	n.m.	0.23	16.08	n.m.	余量	0.002	0.001	0.01	n.m.	3.94	34.7

对所有样品进行测试，确定其抗拉性能。用下述标准 ASTM E-8 实验程序对这些合金进行测试，确定其屈服强度，极限抗拉强度及百分延伸率。第一系列测试结果示于表 2。

表 2  
室温下的抗拉性能

合金	0.2%屈服强度		极限抗张强度		百分延伸率
	MPa	ksi	MPa	ksi	
A	816	118.3	1306	189.4	40.1
B	823	119.3	1300	188.5	40.7
C	723	104.8	1229	178.3	43.4
D	709	102.9	1222	177.3	43.5
E	690	100.0	1198	173.7	44.1
F	508	73.7	962	139.5	47.6
G	324	47.0	738	107.1	61.8
H	359	52.0	841	122.0	65.1
I	341	49.5	806	116.9	64.3
J	304	44.1	743	107.8	64.1
K	822	119.2	1338	194.0	41.1
L	659	95.6	1170	169.7	47.9
M	663	96.1	1166	169.1	45.8
N	644	93.4	1158	168.0	47.3
O	629	91.2	1145	166.1	47.3
P	343	49.8	761	110.4	60.7
Q	747	108.4	1227	177.9	34.5
R	809	117.4	1305	189.3	32.4
S	962	139.5	1473	213.6	28.0
T	409	59.3	825	119.7	57.8
HASTELLOY S	465	67.5	918	133.1	47.1
C-276	369	53.5	803	116.4	56.7
C-4	497	72.1	947	137.4	47.6
合金 59	594	86.2	1066	154.6	47.3
INCONEL 合金 686	682	98.9	1169	169.6	45.0

只有试验合金 A-F 和 K-O 及商购合金 INCONEL 合金 686 和合金 59 具有可接受的抗拉性能。合金 G, H, I, J, P 和 T 及除 INCONEL 合金 686 和合金 59 外的商购合金具有不可接受的低屈服强度。可以接受的合金的、延伸率大于 40%，屈服强度大于 500MPa。合金 Q, R 和 S 不具有足够的用百分延伸率量度的拉伸延展性。显微结构的分析结果证明这是由于存在有未知相的不希望的析出物。因为商购合金和合金 H, I, J, Q 和 R 的铬含量和钼含量都在可接受的合金的铬含量和钼含量范围内，所以，在这类合金中，铬含量和钼含量明显不是可接受的抗拉性能的唯一预测指标。我们推论几乎所有合金元素的相互作用才是该性能的预测指标。事实上，我们发现：当合金的 P 值为 31.2-35.9 时，用这种两步时效处理工艺才能得到可接受的抗拉性能。这一性质的例外情况是 HASTELLOY C-276 合金，其 P 值在要求范围内，但不具有足够高的屈服强度。但是，该合金中的铁含量为 5.48%，这足以将其称为 Ni-Cr-Mo-Fe 合金。因此，我们认为应当将上述关系式中的铁含量上限设定为约 3%。

图 1 是基于合金的 P 值和铬含量的试验合金的图。具有可接受的抗拉性能的每种合金用黑点表示。X 表示经过两步骤时效处理后其抗拉性能不能被接受的那些合金。在可接受的合金周围画一个框。从图 1 可清楚地看出：可接受的合金的铬含量为 12%-23.5%，P 值为 31.2-35.9。

本领域普通技术人员将会认识到：虽然铬和钼的含量必须处于试验样品包括的范围内，但是其它合金元素则没有这样限制。事实上，这些元素含量可以处在 UNS 说明书为可商购的 Ni-Cr-Mo 合金所设定的范围内，可商购的 Ni-Cr-Mo 合金包括本申请中测试的那些合金和诸如 C-2000<sup>®</sup>合金，C-22<sup>®</sup>合金，SM 2060 Mo 合金和 MAT-21 合金的合金。更具体地说，合金中可以有最高 0.05% 的铝，0.015% 的硼，0.02% 的碳，2.5% 的钴，2.0% 的铜，3.0% 的铁，1.5% 的锰，1.25% 的铌，0.04% 的磷，0.03% 的硫，0.75% 的硅，2.2% 的钽，0.7% 的钛，0.35% 的钒，4.5% 的钨和 0.1% 的稀土元素。

对可用该两步时效硬化工艺改进的合金定义之后，我们考虑对于每一个步骤来说什么样的时间和温度范围可以接受。对合金 M 进行一系列时效处理。进行时效处理后测定其硬度，以确定这些样品是否已经时效硬化。结果示于表 3。如果一个样品的洛氏硬度 C (Rc) 值大于 20.0，则确定其进行了时效硬化。处于未进行时效硬化状态的样品开始时的硬度低于 20.0。合金 M 的实验结果表明：

第一步应当在约 691℃ 至约 760℃ 下处理至少约 8 小时，第二步应当在约 538℃ 至约 691℃ 下处理至少约 24 小时。实验数据还表明：当第一步使用较高温度时，第二步可以使用较低温度。我们发现：虽然在时效硬化合金时的第一步中可以使用最高为 927℃ 的温度，但是显微结构检验结果表明：当第一步的温度是 760℃ 或更高时，会产生不希望的晶界沉淀。这种沉淀将降低合金的抗腐蚀性。

如本领域所公知的那样， $\text{Ni}_2(\text{Mo}, \text{Cr})$  时效硬化开始时是短程有序化，然后产生能使合金具有硬化性能的沉淀物。持续加热到溶解温度，在溶解温度下沉淀物又溶解到固溶体中。短程有序性也与时间和温度相关。短程有序性和溶解温度都随合金组成的不同而变化。为了进行时效硬化，任何两步时效处理必须选择好时间和温度，以在第一步中达到必需的短程有序性或硬化相的初始沉淀并且在第二步中能够避免溶解。这可从表 3 的合金 M 的数据看出。当第一步的温度为 704℃ 或 732℃，时间为 16 小时时，不能产生足够的短程有序性以支持第二步的 538℃，虽然溶解温度达到 621℃。当第一步的温度为 760℃，时间为 16 小时时，能产生足够的短程有序性以支持第二步的 538℃，虽然溶解温度又达到了 621℃。

评述完合金 M 的数据后，我们时效处理合金 N 和 O，第一步时效的温度为 704℃，时间为 16 小时，然后进行第二步时效，温度为 593℃，621℃ 或 649℃。我们还对合金 K 进行时效处理，在第一步时效中，温度为 760℃、时间为 8 或 16 小时，温度为 732℃、时间为 16 或 32 小时，或者温度为 704℃、时间为 16 小时；在第二步中，温度为 593℃-621℃，时间为 8, 12, 16 或 32 小时。处理条件和实验结果示于表 4。对合金 N 和 O，采用第二步的温度为 593℃ 或 621℃ 的时效处理时，合金 N 和 O 发生了硬化，但不是温度为 649℃。合金 N 和 O 能够在 621℃ 下成功硬化而合金 M 在此温度下不能硬化这一事实应归因于合金 N 和 O 与合金 M 相比钼含量高而铬含量低。

合金 K 与合金 M, N 和 O 相比，钼含量高而铬含量低。表 4 示出了合金 K 的实验条件：在 704℃，732℃ 和 760℃ 下时效处理 8, 16 和 32 小时。实验数据显示：当第二步是在 704℃ 或 718℃ 而不是在 732℃ 下处理 40 小时时，第一步处理可以是在 760℃ 下处理 8 小时。当第一步是在 732℃ 下处理 32 小时时，第二步处理可以在 704℃ 下处理 8 小时。从这些数据我们可以推论：对于高钼含量和低铬含量的合金，可以在第二步中使用较高的温度。另外，当一个步骤是 32-40

小时时，另一个步骤的时间可以短至8小时。

对于其它Ni-Cr-Mo合金，虽然温度的组合可以不同，但是我们能够看到类似的结果。另外，可用的所述组合与合金中的铬含量和钼含量有关。但是，对于铬含量为12%-23.5%且P值为31.2-35.9的合金，当第一步是在约691℃至约760℃下处理至少约8小时，第二步是在约538℃至约718℃下处理至少约8小时时，能够得到可接受的时效硬化作用。

表3  
不同的时效处理对合金M硬度的影响

第一步的温度	第一步的时间 (h)	第二步的温度	第二步的时间 (h)	硬度 (Rc)
未时效处理	---	---	---	< 20.0
649°C/1200°F	16	538°C/1000°F	32	< 20.0
649°C/1200°F	16	566°C/1050°F	32	< 20.0
649°C/1200°F	16	593°C/1100°F	32	< 20.0
649°C/1200°F	16	621°C/1150°F	32	< 20.0
649°C/1200°F	16	649°C/1200°F	32	< 20.0
677°C/1250°F	16	538°C/1000°F	32	< 20.0
677°C/1250°F	16	566°C/1050°F	32	< 20.0
677°C/1250°F	16	593°C/1100°F	32	< 20.0
677°C/1250°F	16	621°C/1150°F	32	< 20.0
677°C/1250°F	16	649°C/1200°F	32	< 20.0
704°C/1300°F	16	538°C/1000°F	32	< 20.0
704°C/1300°F	16	566°C/1050°F	32	20.7
704°C/1300°F	16	593°C/1100°F	32	28.6
704°C/1300°F	16	621°C/1150°F	32	< 20.0
704°C/1300°F	16	649°C/1200°F	32	< 20.0
732°C/1350°F	16	538°C/1000°F	32	< 20.0
732°C/1350°F	16	566°C/1050°F	32	27.4
732°C/1350°F	16	593°C/1100°F	32	31.2
732°C/1350°F	16	621°C/1150°F	32	< 20.0
732°C/1350°F	16	649°C/1200°F	32	< 20.0
760°C/1400°F	16	538°C/1000°F	32	24.9
760°C/1400°F	16	566°C/1050°F	32	26.6
760°C/1400°F	16	593°C/1100°F	32	28.4
760°C/1400°F	16	621°C/1150°F	32	< 20.0
760°C/1400°F	16	649°C/1200°F	32	< 20.0
816°C/1500°F	16	593°C/1100°F	32	31.0
871°C/1600°F	16	593°C/1100°F	32	30.4
927°C/1700°F	16	593°C/1100°F	32	27.8
704°C/1300°F	4	593°C/1100°F	4	< 20.0
704°C/1300°F	4	593°C/1100°F	8	< 20.0
704°C/1300°F	4	593°C/1100°F	16	< 20.0
704°C/1300°F	4	593°C/1100°F	44	< 20.0
704°C/1300°F	8	593°C/1100°F	4	< 20.0
704°C/1300°F	8	593°C/1100°F	8	< 20.0
704°C/1300°F	8	593°C/1100°F	16	< 20.0
704°C/1300°F	8	593°C/1100°F	32	20.1
704°C/1300°F	8	593°C/1100°F	40	29.4
704°C/1300°F	16	593°C/1100°F	4	< 20.0
704°C/1300°F	16	593°C/1100°F	8	< 20.0
704°C/1300°F	16	593°C/1100°F	16	< 20.0
704°C/1300°F	16	593°C/1100°F	24	20.4

表 4  
不同时效处理时合金 N 和 O 的硬度的影响

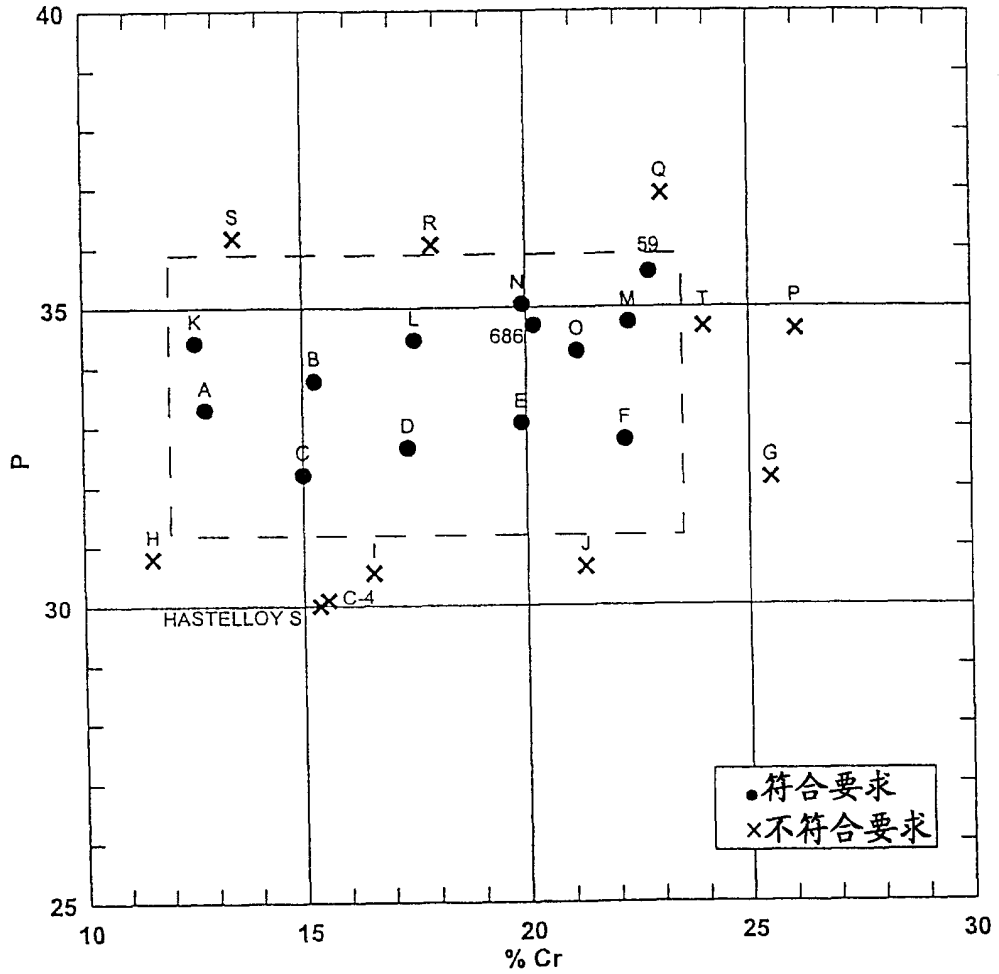
合金	第一步的温度	第一步的时间 (h)	第二步的温度	第二步的时间 (h)	硬度 (Rc)
K	未时效处理	—	—	—	<20
K	740℃/1300°F	16	593℃/1100°F	32	36.7
K	740℃/1300°F	16	649℃/1200°F	32	40.3
K	732℃/1350°F	16	677℃/1250°F	16	37.0
K	732℃/1350°F	32	704℃/1300°F	8	37.0
K	732℃/1350°F	16	704℃/1300°F	12	36.9
K	760℃/1400°F	16	704℃/1300°F	32	37.9
K	760℃/1400°F	8	704℃/1300°F	40	36.9
K	760℃/1400°F	16	718℃/1325°F	32	<20
K	760℃/1400°F	8	718℃/1325°F	40	30.7
K	760℃/1400°F	16	732℃/1350°F	32	<20
K	760℃/1400°F	8	732℃/1350°F	40	<20
N	未时效处理	—	—	—	<20
N	704℃/1300°F	16	593℃/1100°F	32	30.7
N	704℃/1300°F	16	621℃/1150°F	32	32.7
N	704℃/1300°F	16	649℃/1200°F	32	<20
O	未时效处理	—	—	—	<20
O	704℃/1300°F	16	593℃/1100°F	32	30.2
O	704℃/1300°F	16	621℃/1150°F	32	23.9
O	704℃/1300°F	16	649℃/1200°F	32	<20

本发明的工艺具有非常大的进步性。在出现本发明之前，不能在时效硬化条件下生产铬含量大于 12% 的 Ni-Cr-Mo 合金，这是因为需要的时效处理时间太长。因为这样长的处理时间使能量消耗大，所以高铬含量的时效硬化合金的预算成本太高，这样的合金没有市场。而本申请公开的两步时效硬化处理工艺全部完成时间低于 100 小时，优选低于 50 小时。事实上，我们优选在 40-48 小时

内完成该工艺。通过进行全部时间低于 100 小时, 优选不超过 50 小时的热处理, 能够生产具有所需抗拉性能的低成本的高铬 Ni-Cr-Mo 合金。虽然本申请公开的工艺的全部时效硬化时间也可以大于 100 小时, 但是, 这样处理时的能量消耗使得该工艺不受欢迎, 在工业上不易实际应用。

虽然我们已经描述了本发明合金及其生产方法的一些优选实施方案, 但是应当理解的是, 我们的发明并不局限于此, 而是可以在下面权利要求书的保护范围内进行各种变化。

Ni-Cr-Mo 基合金的时效硬化条件 @704°C/16h/FC to 593°C/32h/AC  
 (1300°F/16h/FC to 1100°F/32h/AC)



$$P = 2.64 \text{ Al} + 0.19 \text{ Co} + 0.83 \text{ Cr} - 0.16 \text{ Cu} + 0.39 \text{ Fe} + 0.59 \text{ Mn} + 1.0 \text{ Mo} + 0.81 \text{ Zr} + 2.15 \text{ Si} + 1.06 \text{ V} + 0.39 \text{ W} + 0.68 \text{ Nb} + 0.52 \text{ Hf} + 0.45 \text{ Ta} + 1.35 \text{ Ti}$$

方框范围: 12.0 < Cr < 23.5 和 31.2 < P < 35.9

图 1