(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118140003 A
(43)申请公布日 2024.06.04

(21)申请号 202280074039.0
(22)申请日 2022.11.10
(30)优先权数据
2130303-7 2021.11.11 SE
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/SE2022/051052 2022.11.10
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/086006 EN 2023.05.19
(71)申请人 康泰尔有限公司
地址 瑞典
(72)发明人 马茨·哈特斯特兰德
马丁·奥斯特伦德
罗杰·贝里隆德
(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
专利代理师 刘慧 金海霞
(51)Int.Cl.
C22C 38/28(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

铁素体铁-铬-铝粉末和由其制成的无缝管

(57)摘要

本公开涉及一种铁素体铁-铬-铝(FeCrAl)粉末,其将提供所述粉末的无缝管,并因此将具有良好的可成形性和形状稳定性、良好的抗氧化性和抗蠕变性的组合。本公开还涉及一种包含所述FeCrAl合金的无缝管。FeCrAl粉末按重量%计包括以下元素:其余为Fe和不可避免的杂质,Al为4.0至6.0,Y为0.01至0.10,Hf为0.05至0.25,O为0.01至0.04,Cr为19.0至23.0,Ta为0.01至0.40,Ti为0.01至0.15,C为0.01至0.05,N为0.01至0.10,Si为最大0.50,Mn为最大0.30,Zr为0.05至0.20,满足下述条件:2*[Y]-3*[O]＜0,其中[Y]和[O]的数量以原子%计。

CN 118140003 A

1.一种FeCrAl粉末,其包含以重量%计的下述元素:

其余为 Fe和不可避免的杂质

Al 4.0至6.0

Y 0.01至0.10

Hf 0.05至0.25

O 0.01至0.04

Cr 19.0至23.0

Ta 0.01至0.40

Ti 0.01至0.15

C 0.01至0.05

N 0.01至0.10

Si 最大0.50

Mn 最大0.30

Zr 0.05至0.20

满足下述要求:

2*[Y]-3*[O]＜0,其中[Y]和[O]的数量以原子%计。

2.根据权利要求1所述的粉末,其具有下述组成:

其余为 Fe和不可避免的杂质

Al 4.0至6.0

Y 0.01至0.10

Hf 0.05至0.25

O 0.01至0.03

Cr 19.0至23.0

Ta 0.01至0.20

Ti 0.01至0.10

C 0.01至0.05

N 0.01至0.10

Si 最大0.50

Mn 最大0.30

Zr 0.05至0.20

并满足下述要求:

2*[Y]-3*[O]＜0,其中[Y]和[O]的数量以原子%计。

3.根据权利要求1或2所述的粉末,其中Cr含量为20重量%至22重量%。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的粉末,其中Al含量为4.5重量%至5.5重量%。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的粉末,其中Y的含量为最大0.07重量%,例如最大0.05重量%。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的粉末,其中N的含量为0.02重量%至0.08重量%,例如0.02重量%至0.06重量%。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的粉末,其中Ta的含量为0.01重量%至0.20重量%,

例如0.01重量%至0.10重量%。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的粉末,其中2*Y-3*O＜-0.10,例如＜-0.15。

9.一种物体,其包含具有根据权利要求1至8中任一项所述的元素范围的合金。

10.根据权利要求9所述的物体,其中所述物体是管,例如无缝管。

铁素体铁-铬-铝粉末和由其制成的无缝管

技术领域

[0001] 本公开涉及一种铁素体铁-铬-铝(FeCrAl)粉末,其将为由所述粉末构成物体提供良好的可成形性、形状稳定性、抗氧化性和抗蠕变性的组合。本公开还涉及一种无缝管,其包含由所述粉末制成的FeCrAl合金。

背景技术

[0002] 众所周知,由铬(Cr)含量为15重量%至25重量%并且铝(Al)含量为3重量%至6重量%的FeCrAl粉末制成的铁-铬-铝(FeCrAl)合金,当暴露于900至1300℃之间的温度时,能够形成保护性的α-氧化铝(Al_2O_3),即氧化铝皮。这些合金非常适合需要良好抗氧化性的应用。

[0003] 然而,尽管可以获得这些粉末组合物的管,但由于可成形性的问题,获得无裂纹无缝管的过程是非常繁琐的。

[0004] 因此,本公开的一个方面是提供一种FeCrAl粉末,当其用于制造物体例如无缝管的过程中时,将为所述物体提供良好的可成形性、形状稳定性、抗氧化性和抗蠕变性的组合,并因此还减少或甚至消除制造过程中裂纹的形成。

发明内容

[0005] 因此,本公开提供了一种具有优化组成的铁素体铁-铬-铝(FeCrAl)粉末,用于为物体(例如管,例如无缝管)提供优异的机械性能、良好的抗蠕变强度、良好的抗氧化性,并且确保在制造过程中基本上不形成裂纹。这是可能的,因为本发明的粉末将为由其制成的任何物体提供优异的延展性,例如优异的热延展性和冷延展性,从而提供优异的可成形性。

[0006] 根据本公开的FeCrAl粉末的特征在于,它具有下述组成(以重量%计):

[0007] 其余为 Fe和不可避免的杂质

[0008] Al 4.0至6.0

[0009] Y0.01至0.10

[0010] Hf 0.05至0.25

[0011] O 0.01至0.04

[0012] Cr 19.0至23.0

[0013] Ta 0.01至0.40

[0014] Ti 0.01至0.15

[0015] C 0.01至0.05

[0016] N 0.01至0.10

[0017] Si 最大0.50

[0018] Mn 最大0.30

[0019] Zr 0.05至0.20

[0020] 并满足下述要求:

[0021] 2*[Y]-3*[O]＜0,其中[Y]和[O]的数量以原子%计。

[0022] 通过满足这些元素范围和上述要求,将避免钇相对于氧的任何过量,从而将避免有害相的形成,例如对热延展性有害的$Fe_{17}Y_2$的形成。

[0023] 此外,已表明,如果满足该要求,则从所述粉末获得的物体将具有优异的热延展性和冷延展性。

具体实施方式

[0024] 本公开涉及一种FeCrAl粉末,其特征在于,它具有以重量%计的下述组成:

[0025] 其余为 Fe和不可避免的杂质

[0026] Al 4.0至6.0

[0027] Y 0.01至0.10

[0028] Hf 0.05至0.25

[0029] O 0.01至0.04

[0030] Cr 19.0至23.0

[0031] Ta 0.01至0.40

[0032] Ti 0.01至0.15

[0033] C 0.01至0.05

[0034] N 0.01至0.10

[0035] Si 最大0.50

[0036] Mn 最大0.30

[0037] Zr 0.05至0.20

[0038] 并满足下述要求:

[0039] 2*[Y]-3*[O]＜0,其中[Y]和[O]的数量以原子%计。

[0040] 本公开还涉及一种FeCrAl粉末,其特征在于,它具有以重量%计的下述组成:

[0041] 其余为 Fe和不可避免的杂质

[0042] Al 4.0至6.0

[0043] Y 0.01至0.10

[0044] Hf 0.05至0.25

[0045] O 0.01至0.03

[0046] Cr 19.0至23.0

[0047] Ta 0.01至0.20

[0048] Ti 0.01至0.10

[0049] C 0.01至0.05

[0050] N 0.01至0.10

[0051] Si 最大0.50

[0052] Mn 最大0.30

[0053] Zr 0.05至0.20

[0054] 并满足下述要求:

[0055] 2*[Y]-3*[O]＜0,其中[Y]和[O]的数量以原子%计。

[0056] 本公开还涉及一种物体,其包含具有以重量%计的下述组成的合金:

[0057] 其余为 Fe和不可避免的杂质

[0058] Al 4.0至6.0

[0059] Y 0.01至0.10

[0060] Hf 0.05至0.25

[0061] O 0.01至0.04

[0062] Cr 19.0至23.0

[0063] Ta 0.01至0.40

[0064] Ti 0.01至0.15

[0065] C 0.01至0.05

[0066] N 0.01至0.10

[0067] Si 最大0.50

[0068] Mn 最大0.30

[0069] Zr 0.05至0.20

[0070] 并满足下述要求：

[0071] 2*[Y]-3*[O]＜0,其中[Y]和[O]的数量以原子%计。

[0072] 本公开还涉及一种物体,其包含具有以重量%计的下述组成的合金：

[0073] 其余为 Fe和不可避免的杂质

[0074] Al 4.0至6.0

[0075] Y 0.01至0.10

[0076] Hf 0.05至0.25

[0077] O 0.01至0.03

[0078] Cr 19.0至23.0

[0079] Ta 0.01至0.20

[0080] Ti 0.01至0.10

[0081] C 0.01至0.05

[0082] N 0.01至0.10

[0083] Si 最大0.50

[0084] Mn 最大0.30

[0085] Zr 0.05至0.20

[0086] 并满足下述要求：

[0087] 2*[Y]-3*[O]＜0,其中[Y]和[O]的数量以原子%计。

[0088] 所述物体可以是管,例如无缝管。

[0089] 因此,发明人令人吃惊地发现,满足要求2*[Y]- 3*[O]＜0是至关重要的,因为如果这个要求与上述元素范围一起得到满足,则相对于钇而言氧会过量,这将确保物体或由所述粉末制造的物体具有优异的延展性,包括热延展性和冷延展性。这将导致物体例如无缝管非常容易制造,因为它将具有良好的可成形性和形状稳定性的组合,并且所述获得的物体将基本上没有裂纹,并且具有良好的抗氧化性和抗蠕变性。

[0090] 现在将更详细地描述根据本公开的合金元素。术语“重量%”和“wt%”可互换使用。此外,针对特定元素提及的性质或贡献的列举不应被视为是详尽无遗的。

[0091] 铁(Fe)

[0092] 在所述FeCrAl粉末中,铁的主要作用是补足所述组成。

[0093] 铬(Cr) 19.0重量%至23.0重量%

[0094] 铬是一种重要元素,因为它将提高耐腐蚀性,并提高抗拉强度和屈服强度。此外,铬通过所谓的第三元素效应,即通过在瞬态氧化阶段中形成氧化铬,促进在表面上形成Al_2O_3层。铬含量过低将导致耐腐蚀性的丧失。因此,铬应当以至少19.0重量%、例如至少20.0重量%的量存在。过多的铬将导致α分解成α'并导致475℃脆化,并且还会导致对铁素体结构的固溶硬化效应增加。因此,铬的最大含量被设定为23.0重量%,例如最大22.0重量%。根据实施方式,Cr含量为19至23重量%,例如20至22重量%。

[0095] 铝(Al) 4.0重量%至6.0重量%

[0096] 铝是一种重要元素,因为铝当在高温下暴露于氧时,将在表面上形成致密且薄的Al_2O_3层,这将保护下方的表面免于进一步氧化。此外,铝提高电阻率。在铝的量过低的情况下,电阻率将会降低,并且将失去形成Al_2O_3层的能力,因此抗氧化性将会降低。因此,铝应以至少4.0重量%,例如至少4.5重量%的量存在。铝含量过高会导致低温下的脆性,也会增加不想要的脆性铝化物的形成。因此,铝的最大值被设置为6.0重量%,例如最大5.5重量%。根据实施方式,Al含量为4.0至6.0重量%,例如4.5至5.5重量%。

[0097] 肽(Ti) 0.01 - 0.15重量%

[0098] 添加钛是为了结合任何游离的碳或氮。含量为0.01至0.15重量%,例如0.01至0.10重量%。

[0099] 氮(N) 0.01 - 0.10重量%

[0100] 加入氮是为了通过沉淀硬化来提高强度。在氮含量过高的情况下,可能对耐腐蚀性产生负面影响。因此,氮的最大量为0.10重量%。根据实施方式,N的含量为0.02 - 0.08重量%,例如0.02至0,06重量%。

[0101] 锆(Zr) 0.05-0.20重量%

[0102] 锆是一种重要元素,因为锆会通过形成ZrC或ZrN沉淀物而降低C和N的活性。锆还可以提高高温抗蠕变强度。Zr的量过低将增加形成不想要的碳化物的风险。因此,锆应以至少0.05重量%,例如至少0.08重量%,例如至少0.10重量%的量存在。另一方面,锆的含量过高可能对Al_2O_3的形成产生负面影响。由于这些原因,锆的最大含量被设定为0.20重量%,例如最大0.17重量%。

[0103] 钇(Y) 0.01重量%至0.10重量%

[0104] 添加钇是为了提高抗氧化性。然而,钇的含量过高将导致热脆化。此外,钇的含量过高将增加氧化钇簇的形成,这将导致脆化,从而导致热和冷可成形性变差。因此,钇的最大含量被设定为0.10重量%,例如最大0.07重量%,例如最大0.06重量%,例如最大0.05重量%。

[0105] 碳(C) 0.01重量%至0.05重量%

[0106] 添加碳是为了通过沉淀硬化来提高强度。碳的含量过高可能导致材料难以成形,并且还可能对耐腐蚀性产生负面影响。因此,碳的最大量为0.05重量%。

[0107] 硅(Si) ≤ 0.50重量%

[0108] 硅以≤ 0.50重量%的水平存在,以提高电阻率和耐腐蚀性。然而,高于该水平时,

硬度将增加,并且在低温下也将存在脆性。

[0109] 氧(O) 0.01 - 0.04重量%

[0110] 氧以氧化物的形式存在。允许的最大含量≤ 0.04重量%。根据实施方式,氧的最大含量≤ 0.03。本发明人意外地发现,通过使氧相对于Y过量,脆性相的形成将会减少,这将提高热延展性。

[0111] 铪(Hf) 0.05至0.30重量%

[0112] 在本发明的粉末中添加铪是为了结合任何游离的氮或碳,否则它们会对耐腐蚀性产生负面影响。根据实施方式,Hf的含量为0.05至0.30重量%,例如0.05至0.25重量%,例如0.15至0.25重量%。

[0113] 钽(Ta) 0.01重量%至0.30重量%

[0114] 加入钽是为了结合任何游离的氮或碳,否则它们会对耐腐蚀性产生负面影响。根据实施方式,Ta的含量为0.01至0.20重量%,例如0.01至0.20重量%。

[0115] 锰(Mn) 最大0.30重量%

[0116] 锰是一种任选的合金元素。过高的Mn含量将减少氧化铝层的形成。因此,Mn的含量被设定为最大0.30重量%。

[0117] 此外,本发明人已经发现,本发明的粉末还满足2*Y-3*O＜0的条件非常重要,其中所有值均以原子%计。本要求是重要的,因为通过满足该要求,将相对于钇来说氧就会过量。这种过量将确保无论热或冷都具有优异的延展性。此外,这将降低在所述物体中形成氧化钇簇和细脉的风险。根据实施方式,2*Y-3*O＜-0.10,例如＜-0.15。

[0118] 根据实施方式,所述粉末或物体还可以包含少量的一种或多种下述杂质元素,例如但不限于:镁(Mg)、镍(Ni)、铈(Ce)、钙(Ca)、磷(P)、钨(W)、钴(Co)、硫(S)、钼(Mo)、铌(Nb)、钒(V)和铜(Cu)。杂质元素是指它们因生产方法和/或制造过程中使用的材料而存在,但它们的存在量很小,不会影响性能。

[0119] 此外,上文或下文所定义的FeCrAl粉末或FeCrAl物体可以包含本文提及的任何范围内的本文提及的合金元素。

[0120] 根据一个实施方式,本发明的粉末或物体由在本文提及的任何范围内的本文提及的所有合金元素组成。

[0121] 此外,本公开的另一方面是提供管,例如无缝管,其具有良好的机械性能且基本上没有裂纹,并且可以通过轧制来制造。然而,如上文或下文所定义的本发明的粉末也可用于制造线材或片材或带材等。

[0122] 如上文或下文所定义的FeCrAl粉末可以通过不同的方法制造。例如但不限于:

[0123] - 直接通过气体雾化;

[0124] - 加热包含在上文或下文提及的范围内的所有合金元素的粉末;

[0125] - 将包含在上文或下文提及的范围内的所有合金元素的粉末混合。

[0126] 诸如管或无缝管的物体通过包括热加工和冷加工步骤在内的传统工艺来制造。在所述热加工和冷加工步骤之前,通过使用例如热等静压(HIP)方法来制造坯料。

[0127] 从上文或下文所定义的FeCrAl粉末获得的无缝管和其他物体将在高达1250℃的高温下运行良好。此外,本发明的物体将具有显著的高温耐腐蚀性和高的抗氧化性、抗硫化性和抗渗碳性。此外,所述管将具有显著的高温抗蠕变强度、形状稳定性以及高电阻率和延

展性。所述管作为电加热元件或作为高温应用中的组件特别有用。

[0128] 根据本公开,所述管可以是热加工管,也可以是热加工和冷加工管,例如热加工和冷轧管。

[0129] 本发明通过下述非限制性实施例进行进一步描述。

[0130] 实施例

[0131] 使用气体雾化产生了具有根据表1的以重量%计的化学组成的粉末(表1A),然后筛分至适合的级分,从而获得粒度小于750 μm的粉末。粉末1和粉末2是本公开范围内的粉末。

[0132] 表1A

[0133]

	粉末 1	粉末 2	参比粉末
C	0.031	0.034	0.035
Si	0.29	0.24	0.36
Mn	0.16	0.16	0.18
Cr	21.17	20.93	20.82
Ni	0.19	0.16	0.16
Ti	0.03	0.08	0.03
Al	4.90	4.84	5.08
Mo	0.03	0.01	2.94
Fe	补足	补足	补足
Ta	0.09	0.03	0.19
Nb	0.01	0.01	0.02
Zr	0.16	0.11	0.12
Y	0.06	0.02	0.15
Hf	0.19	0.19	0.23
O	0.025	0.020	0.025
N	0.054	0.056	0.054

[0134] 表1B 条件:2*[Y]-3*[O]＜0

[0135]

	Y [原子%]	O [原子%]	2*[Y]-3*[O]	＜ 0
粉末 1	0.033	0.080	-0.17	是
粉末 2	0.012	0.065	-0.17	是
参比粉末	0.089	0.082	-0.07	是

[0136] 将所述粉末(参见表1A)在1150℃和100 MPa压力下进行HIP,保持时间为3h,然后缓慢冷却成尺寸为ø121 mm的挤出坯料。从所述挤出坯料获取样品试件,用于Gleeble测试(参见表2)。

[0137] Gleeble测试如下进行：

[0138] 将拉伸实验样本按照特定的加热曲线/速率加热至设定温度，这通过Gleeble系统(Gleeble仪器)中的热电偶进行测量。可以通过加热至所需温度(ONH)或从较高温度冷却(ONC)来达到所述设定温度。在所需温度下经过指定的保持时间后，通过在具有40 mm长的缩减截面的圆柱形样本上施加50 mm/s的拉伸位移速率来进行拉伸试验。然后测量拉伸样本在断裂点处的面积减少，从而测量热延展性。结果示出在表2中。

[0139] 表2

[0140]

温度（℃）	模式	参比粉末面积减小（%）	粉末 1面积减小（%）	粉末 2面积减小（%）
1300	ONH	81.81	95.91	98.98
1250	ONH	84.17	92.52	97.24
1200	ONC	75.59	93.86	97.4
1150	ONC	72.44	92.52	96.54
1100	ONC	77.17	91.81	93.54
1050	ONC	72.36	88.43	92.05
1000	ONC	46.93	86.77	92.05
900	ONC	57.09	78.82	81.26
800	ONC	31.57	62.99	64.65
700	ONC	5.75	37.01	45.59
600	ONC		16.77	31.26
500	ONC		11.26	22.05
400	ONC		3.86	24.41

[0141] 对于所有评估的试验温度而言，所述在Gleeble系统中进行的热拉伸试验始终显示出改善的面积减小值。此外，本发明的粉末1和2在显著较低的温度下保持延展性。从这些结果得出的结论是，与参比粉末相比，本发明的粉末1和2的延展性大得多。这是非常令人吃惊的，因为不受任何理论的束缚，据信这是由钇与氧之间的关系造成的。此外，令人吃惊的是，尽管本发明的粉末1和2仅含有痕量的Mo作为杂质，但材料性能仍然良好。