



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114807769 A

(43) 申请公布日 2022.07.29

(21) 申请号 202210717477.6

(22) 申请日 2022.06.23

(71) 申请人 科华控股股份有限公司

地址 213354 江苏省常州市溧阳市竹箦镇  
余桥开发区永康路63号

(72) 发明人 王寅杰 宫高全 陈小华

(51) Int. Cl.

C22C 38/02 (2006.01)

C22C 38/04 (2006.01)

C22C 38/44 (2006.01)

F01D 25/00 (2006.01)

F01D 25/14 (2006.01)

F01N 13/10 (2010.01)

F01N 13/16 (2010.01)

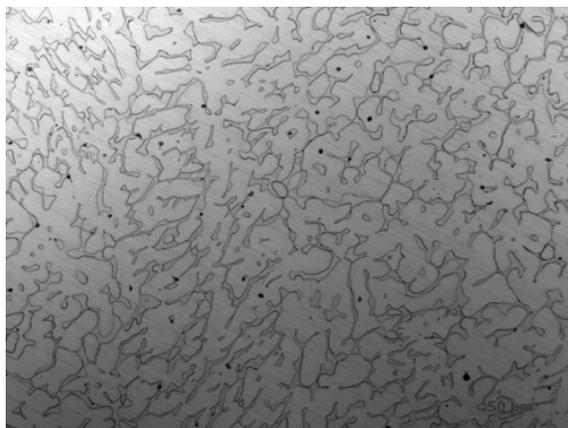
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

### (54) 发明名称

一种TCP相分布可控的双相耐热钢及其应用

### (57) 摘要

本发明属于不锈钢-耐热钢材料冶金技术领域,具体涉及一种TCP相分布可控的双相耐热钢及其应用,包括以下质量百分比的各组分:C:0.2%~0.6%;Si:0.5%~1.0%;Mn<2.0%;Cr:20%~24%;Ni:1.5%~4%;P≤0.04%;S≤0.3%;W+Mo:0.5%~2%;N:0.1%~0.25%;余量为铁及其他不可避免的杂质元素;本发明制得的TCP相分布可控的双相耐热钢通过铸态下的铁素体相来控制高温下长时间使用时TCP相的分布,双相耐热钢在铸态下就有20%-50%体积百分比的岛状分布的铁素体相,在高温使用时,TCP相在铁素体-奥氏体相界面处析出,其分布是孤立的球面,对材料的抗蠕变性能及疲劳性能影响很小。



1. 一种TCP相分布可控的双相耐热钢,其特征在于,包括以下质量百分比的各组分:C:0.2%~0.6%;Si:0.5%~1.0%;Mn<2.0%;Cr:20%~24%;Ni:1.5%~4%;P≤0.04%;S≤0.3%;W+Mo:0.5%~2%;N:0.1%~0.25%;余量为铁及其他不可避免的杂质元素。

2. 如权利要求1所述的双相耐热钢,其特征在于,所述双相耐热钢在900℃下单铸试棒的抗拉强度不低于110MPa,屈服强度不低于80MPa,断后延伸率不低于25%。

3. 如权利要求1所述的双相耐热钢,其特征在于,所述双相耐热钢在900℃、30MPa下的蠕变断裂时间不小于60h。

4. 如权利要求1所述的双相耐热钢,其特征在于,所述双相耐热钢的TCP相沿着铸态铁素体-奥氏体界面以球面分布析出。

5. 一种如权利要求1所述的TCP相分布可控的双相耐热钢在汽车发动机排气歧管及涡轮增压器壳体中的应用。

6. 如权利要求5所述的双相耐热钢在汽车发动机排气歧管及涡轮增压器壳体中的应用,其特征在于,所述双相耐热钢的工作温度上限为950℃。

## 一种TCP相分布可控的双相耐热钢及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于不锈钢-耐热钢材料冶金技术领域,具体涉及一种TCP相分布可控的双相耐热钢及其应用。

### 背景技术

[0002] 双相不锈钢是在其固溶组织中铁素体相与奥氏体相约各占一半,一般量少相的含量也需要达到30%。在含C较低的情况下,Cr含量在18%~28%,Ni含量在3%~10%。有些钢还含有Mo、Cu、Nb、Ti,N等合金元素。该类钢兼有奥氏体和铁素体不锈钢的特点,与铁素体相比,塑性、韧性更高,无室温脆性,耐晶间腐蚀性能和焊接性能均显著提高,同时还保持有铁素体不锈钢的475℃脆性以及导热系数高,具有超塑性等特点。与奥氏体不锈钢相比,强度高且耐晶间腐蚀和耐氯化物应力腐蚀有明显提高。双相不锈钢具有优良的耐孔蚀性能,也是一种节镍不锈钢。

[0003] 但双相不锈钢仍具有高铬铁素体不锈钢的各种脆性倾向,不宜用在高于300℃的工作条件下。

### 发明内容

[0004] 本发明提供了一种TCP相分布可控的双相耐热钢及其应用,以解决双相不锈钢不宜在高温环境下工作的技术问题。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种TCP相分布可控的双相耐热钢,包括以下质量百分比的各组分:C:0.2%~0.6%;Si:0.5%~1.0%;Mn<2.0%;Cr:20%~24%;Ni:1.5%~4%;P≤0.04%;S≤0.3%;W+Mo:0.5%~2%;N:0.1%~0.25%;余量为铁及其他不可避免的杂质元素。

[0006] 又一方面,本发明还提供了一种如前所述的TCP相分布可控的双相耐热钢在汽车发动机排气歧管及涡轮增压器壳体中的应用。

[0007] 本发明的有益效果是,本发明制得的TCP相分布可控的双相耐热钢通过铸态下的铁素体相来控制高温下长时间使用时TCP相的分布,双相耐热钢在铸态下就有20%-50%体积百分比的岛状分布的铁素体相,在高温使用时,TCP相在铁素体-奥氏体相界面处析出,其分布是孤立的球面,对材料的抗蠕变性能及疲劳性能影响很小。

[0008] 本发明的其他特征和优点将在随后的说明书中阐述,并且,部分地从说明书中变得显而易见,或者通过实施本发明而了解。

[0009] 为使本发明的上述目的、特征和优点能更明显易懂,下文特举较佳实施例,并配合所附附图,作详细说明如下。

### 附图说明

[0010] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的

附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0011] 图1是本发明的TCP相分布可控的双相耐热钢的实施例1的铸态图;图2是本发明的TCP相分布可控的双相耐热钢的实施例1的球面分布析出图;图3是本发明的TCP相分布可控的双相耐热钢的对比例2的铸态图;图4是本发明的TCP相分布可控的双相耐热钢的对比例2的网状分布析出图。

### 具体实施方式

[0012] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0013] 双相不锈钢是铁素体与奥氏体相约各占一半的不锈钢。该钢种兼具铁素体不锈钢和奥氏体不锈钢的优点,具有较好的焊接性能、常温强度及耐氯化物应力腐蚀性能。目前双相不锈钢的连续使用温度范围是 $-50\sim 250^{\circ}\text{C}$ ,最高使用温度为甲醇合成反应器中,温度 $< 300^{\circ}\text{C}$ ,这是由于铁素体相存在低温脆性转变及 $475^{\circ}\text{C}$ 脆性。

[0014] 铁基奥氏体不锈钢/耐热钢中,镍是主要的奥氏体化元素,其主要作用是形成并稳定奥氏体,使得耐热钢获得良好的高温机械性能及抗氧化、耐腐蚀性能,既避免冷却到室温时出现相变又抑制高温下长时间使用时析出TCP相。镍是一种贵重的金属元素,属于战略资源,奥氏体耐热钢中镍的质量百分比通常 $> 9\%$ ,造成产品价格居高不下。而双相不锈钢中镍含量通常小于 $7\%$ ,还可以通过添加少量氮、碳元素进一步降低镍的加入量,达到降低原材料成本的目的。

[0015] 铁基奥氏体耐热钢/高温合金中,镍的电子空位数是0.66,是最主要的降低基体平均电子空位数的元素,对抑制高温下TCP相的析出起着关键作用。单纯降低铁基奥氏体耐热钢/高温合金中的镍,并以锰、氮等元素补充镍当量,虽然可以在铸态下形成完全奥氏体基体,但在高温使用时,TCP相会以网状析出,严重降低材料的蠕变性能及疲劳性能。

[0016] 氮、碳作为强烈的奥氏体形成元素,在作为间隙型固溶元素时,其稳定奥氏体的作用是镍的30倍左右,可以大幅降低奥氏体耐热钢中镍的使用量,从而降低原材料成本。但是在实际生产中,氮的加入往往使铸件产生氮气孔缺陷,并且严重影响材料加工切削性能,碳在过量时也会形成碳化物从而增加加工刀具成本,造成生产综合成本上升,得不偿失。目前量产的双相不锈钢中碳含量通常 $< 0.03\%$ ,因为其服役条件为低温耐腐蚀,碳化物的析出会降低材料的常温耐腐蚀性能。

[0017] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种TCP相分布可控的双相耐热钢,包括以下质量百分比的各组分:C:0.2%~0.6%;Si:0.5%~1.0%;Mn $< 2.0\%$ ;Cr:20%~24%;Ni:1.5%~4%;P $\leq 0.04\%$ ;S $\leq 0.3\%$ ;W+Mo:0.5%~2%;N:0.1%~0.25%;余量为铁及其他不可避免的杂质元素。

[0018] 如图1和图2所示,具体的,本发明的双相耐热钢通过铸态下的铁素体相来控制高温下长时间使用时TCP相的分布,双相耐热钢在铸态下就有20%-50%体积百分比的岛状分布的铁素体相,在高温使用时,TCP相在铁素体-奥氏体相界面处析出,其分布是孤立的球面,

对材料的抗蠕变性能及疲劳性能影响很小,避免了TCP相在奥氏体中的网状析出,从而提升了高平均电子空位数(低镍低成本)耐热材料的奥氏体高温稳定性即高温机械性能的稳定性的,消除了析出型氮气孔缺陷;优化氮、碳元素的加入范围,加入适量易切削元素,使得铸件加工成本低于普通铬镍奥氏体耐热钢;900℃抗拉强度为D5S奥氏体耐热球铁的2倍,30MPa蠕变断裂时间为D5S奥氏体耐热球铁的20倍,而原材料成本大幅降低。

[0019] 在本实施例中,具体的,在本发明所述双相耐热钢中,C可与Cr、W元素在晶界处形成热稳定性高的碳化物,对晶界起到沉淀强化的作用,降低晶界蠕变速度,从而提高零件使用寿命。同时在本发明中,C与N一同取代贵重金属Ni,起到稳定奥氏体基体并降低原材料成本的作用。在本发明规定成分下,C在小于0.2%时,铸态下铁素体相的体积分数超过50%,破坏奥氏体的网状分布从而严重降低材料的高温机械性能。如图3和图4所示,当C含量超过0.6%时铸态下铁素体相体积分数小于5%,900℃以上长期使用TCP相会在奥氏体相中网状析出,而不是在铁素体-奥氏体界面析出,严重破坏材料的抗蠕变性能及疲劳性能。基于此,在本发明所述的奥氏体耐热钢中C的质量百分比控制在0.2-0.6%。

[0020] 在本实施例中,具体的,在本发明所述双相耐热钢中,Si的作用是熔炼时的辅助脱氧以改善钢水流动性,减少铸造渣孔缺陷,并略微改善高温抗氧化性能及耐腐蚀性能。由于Mn元素被认为是有害元素而受到限制,Si是熔炼时钢水中唯一的强脱氧元素,可以减少其他贵重合金的烧损,并控制熔渣的酸碱性。在 $>1.0\%$ 或 $<0.5\%$ 时钢水流动性大幅下降,铸造渣孔缺陷急剧增加。Si是主要的铁素体形成元素,且电子空位数高达6.66,Si含量过高会使铸态下铁素体相含量增大而降低材料900℃以上的强度,并降低奥氏体基体及碳化物的高温稳定性,促进有害的TCP相析出而降低零件使用寿命。在本发明所述奥氏体耐热钢中,Si的质量百分比控制住0.5-1.0%。

[0021] 在本实施例中,具体的,在本发明所述双相耐热钢中,Mn是有害元素,需要控制其含量 $<2.0\%$ 。通常来说Mn具有取代Ni降低原材料成本的作用,也可以与有害元素S反应生成球形MnS,降低晶界FeS的热脆性。但在本发明中当其质量百分比大于2.0%时,析出性气孔缺陷显著增加,钢渣碱性增强,加快了炉衬的腐蚀。根据Pauling理论,Mn的电子空位数是3.66,高于主要成分Fe元素的2.66,在奥氏体形成元素中最高,在镍当量较低的双相耐热钢中会促进TCP相的形成,降低奥氏体基体的稳定性,使得蠕变速度增加。Mn由原材料带入,严禁使用高猛废钢。

[0022] 在本实施例中,具体的,在本发明所述双相耐热钢中,Cr的主要作用是提供900-950℃的抗氧化性及耐腐蚀性,以及提高钢水中N的溶解度,从而提高含N合金加入时N的吸收率,减少高温下钢水的沸腾现象,减少铸造气孔缺陷。但Cr是铁素体形成元素,含量过高会使铸态下出现铁素体相,铁素体在900℃以上是抗拉强度不足奥氏体的十分之一,严重降低零件的高温机械性能。Cr也是TCP相形成元素,电子空位数达到4.66,当Cr质量百分比小于20%时,N在钢水中的溶解度小于0.15%,导致铸态组织出现TCP相,铸造气孔缺陷增大。当Cr质量百分比大于24%时,在其余合金元素含量满足要求时,铸态下铁素体相的体积分数超过50%,破坏奥氏体的网状分布从而严重降低材料的高温机械性能。基于此,在本发明所述的技术方案中,控制Cr的质量百分比在20-24%。

[0023] 在本实施例中,具体的,在本发明所述双相耐热钢中,Ni是主要的奥氏体形成元素,电子空位数是0.66,是铁基耐热钢主要合金元素中最强的抑制TCP相的元素。Ni是原材

料成本中占比最高的合金元素。Ni也会降低N的溶解度,在这两种元素含量都较高时,会增加铸造气孔缺陷。在其余合金元素含量满足要求时,Ni质量百分比小于1.5%时,铸态下铁素体相的体积分数超过50%,破坏奥氏体的网状分布从而严重降低材料的高温机械性能。当Ni含量超过4%时,铸态下铁素体相体积分数小于20%,900℃以上长期使用时TCP相会在奥氏体相中网状析出,而不是在铁素体/奥氏体界面析出,严重破坏材料的抗蠕变性能及疲劳性能。基于此,在本发明所述的技术方案中,控制Ni的质量百分比在1.5-4%。

[0024] 在本实施例中,具体的,在本发明所述双相耐热钢中,W和Mo的主要作用是与C形成碳化物起到沉淀强化的作用,固溶在基体中的W可以起到固溶强化的作用,提高蠕变断裂时间及抑制氮气孔缺陷。W和Mo也可增强材料在高温下抵抗Cl<sup>-</sup>离子的孔蚀性能。当W和Mo的加入量超过2%时,蠕变断裂时间并不随加入量增加,材料铬当量及平均电子空位数却增加,基于此,在本发明所述的技术方案中,控制W+Mo的质量百分比在0.5-2%。

[0025] 在本实施例中,具体的,在本发明所述双相耐热钢中,N是主要的奥氏体形成元素,固溶的N可以取代约30倍的Ni从而降低原材料成本。N也可增强材料在高温下抵抗Cl<sup>-</sup>离子的孔蚀性能。N在铁素体相中固溶含量极少,在奥氏体相中的固溶度也<0.5%,所以当铁素体、奥氏体相各占50%左右的双相耐热钢中,N的质量百分比应<0.25%,来避免析出型氮气孔缺陷。基于此,在本发明所述的技术方案中,控制N的质量百分比在0.1-0.25%。

[0026] 其中,所述双相耐热钢在900℃下单铸试棒的抗拉强度不低于110MPa,屈服强度不低于80MPa,断后延伸率不低于25%。

[0027] 所述双相耐热钢在900℃、30MPa下的蠕变断裂时间不小于60h。

[0028] 所述双相耐热钢的TCP相沿着铸态铁素体-奥氏体界面以球面分布析出。

[0029] 又一方面,本发明还提供了一种如前所述的TCP相分布可控的双相耐热钢在汽车发动机排气歧管及涡轮增压器壳体中的应用。

[0030] 具体的,所述双相耐热钢的工作温度上限为950℃。

[0031] 参照表1中的各组分及比例制备双相耐热钢。

[0032] 表1 各实施例及对比例中双相耐热钢的元素组成及比例

	C	Si	Mn	P	S	W+Mo	Ni	N	Cr
实施例1	0.41	0.8	1.21	0.014	0.01	1.31	2.25	0.18	22.4
实施例2	0.24	0.82	1.21	0.015	0.011	1.28	2.31	0.18	22.4
实施例3	0.58	0.84	1.19	0.015	0.009	1.22	2.19	0.17	22.9
实施例4	0.44	0.8	1.31	0.015	0.01	0.52	2.31	0.19	22.7
实施例5	0.45	0.85	1.38	0.014	0.009	1.91	2.33	0.18	22.9
对比例1	0.18	0.79	1.21	0.013	0.008	1.33	2.21	0.19	22.6
对比例2	0.69	0.87	1.22	0.016	0.009	1.31	2.24	0.18	23.1
对比例3	0.55	0.61	1.31	0.011	0.015	1.16	4.5	0.19	21.8
对比例4	0.32	1.5	1.24	0.015	0.015	1.85	1.55	0.11	25.4
对比例5	2.01	5.1	0.65	0.016	0.008	0	35.4	0.01	1.89

对表1中各实施例及对比例中相关性能测试后,数据汇总于表2。

	900℃力学性能			(900℃30MPa) 蠕变断裂时间 (h)
	抗拉强度 (MPa)	屈服强度 (MPa)	延伸率 (%)	
实施例 1	120	85	28	60
实施例 2	113	81	41	62
实施例 3	170	135	29	67
实施例 4	112	80	31	61
实施例 5	131	91	27	64
对比例 1	92	64	45	31
对比例 2	210	161	19	40
对比例 3	185	136	28	42
对比例 4	95	59	41	30
对比例 5	56	46	46	3

[0033] 其中,对比例5为D5S耐热球铁。

[0034] 由图1和图2以及表2中的数据可知,本发明的双相耐热钢通过铸态下的铁素体相来控制高温下长时间使用时TCP相的分布,使其沿着铸态铁素体/奥氏体界面以球面分布析出,提高了高温稳定性,消除了析出型氮气孔缺陷;同时因优化了氮、碳元素的加入范围和易切削元素的加入,大大提升了双相耐热钢的力学性能。

[0035] 由对比例1可知,当C元素低于0.2%时,铸态下铁素体相的体积分数超过50%,破坏奥氏体的网状分布从而严重降低材料的高温机械性能,故而其各项性能均明显低于实施例数据。

[0036] 由对比例2与图3和图4可知,当C含量超过0.6%时铸态下铁素体相体积分数小于5%,900℃以上长期使用TCP相会在奥氏体相中网状析出,而不是在铁素体/奥氏体界面析出,严重破坏材料的抗蠕变性能及疲劳性能,虽然C含量过量时抗拉强度与屈服强度均明显提示,但延伸率与蠕变断裂时间均受到影响。

[0037] 由对比例3可知,当Ni含量超过4%时,铸态下铁素体相体积分数小于20%,900℃以上长期使用TCP相会在奥氏体相中网状析出,而不是在铁素体-奥氏体界面析出,严重破坏材料的抗蠕变性能及疲劳性能。

[0038] 由对比例4可知,在Si>1.0%时钢水流动性大幅下降,铸造渣孔缺陷急剧增加。Si是主要的铁素体形成元素,且电子空位数高达6.66, Si含量过高会使铸态下铁素体相含量增大而降低材料900℃以上的强度,并降低奥氏体基体及碳化物的高温稳定性,促进有害的TCP相析出而降低零件使用寿命;当Cr质量百分比大于24%时,在其余合金元素含量满足要求时,铸态下铁素体相的体积分数超过50%,破坏奥氏体的网状分布从而严重降低材料的高温机械性能。

[0039] 综上所述,本发明制得的TCP相分布可控的双相耐热钢通过铸态下的铁素体相来控制高温下长时间使用时TCP相的分布,双相耐热钢在铸态下就有20%-50%体积百分比的岛状分布的铁素体相,在高温使用时,TCP相在铁素体-奥氏体相界面处析出,其分布是孤立的球面,对材料的抗蠕变性能及疲劳性能影响很小,避免了TCP相在奥氏体中的网状析出,从而提升了高平均电子空位数(低镍低成本)耐热材料的奥氏体高温稳定性即高温机械性能的稳定性的稳定性,消除了析出型氮气孔缺陷;优化氮、碳元素的加入范围,加入适量易切削元素,使

得铸件加工成本低于普通铬镍奥氏体耐热钢;900℃抗拉强度为D5S奥氏体耐热球铁的2倍,30MPa蠕变断裂时间为D5S奥氏体耐热球铁的20倍。

[0040] 以上述依据本发明的理想实施例为启示,通过上述的说明内容,相关工作人员完全可以在不偏离本项发明技术思想的范围内,进行多样的变更以及修改。本项发明的技术性范围并不局限于说明书上的内容,必须要根据权利要求范围来确定其技术性范围。

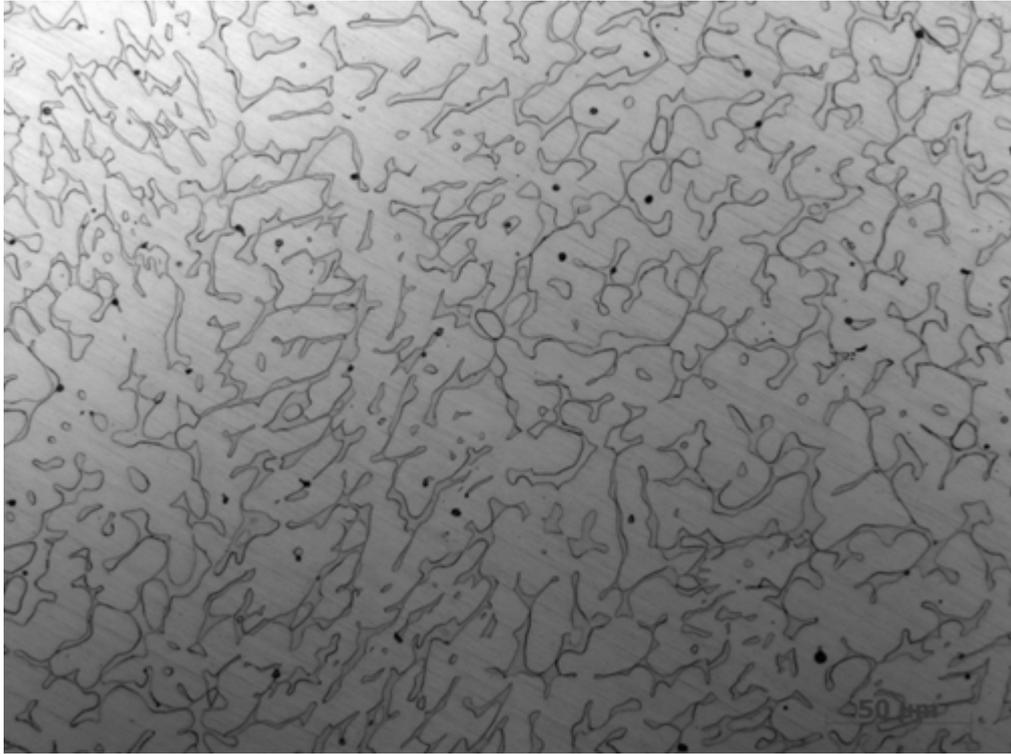


图1

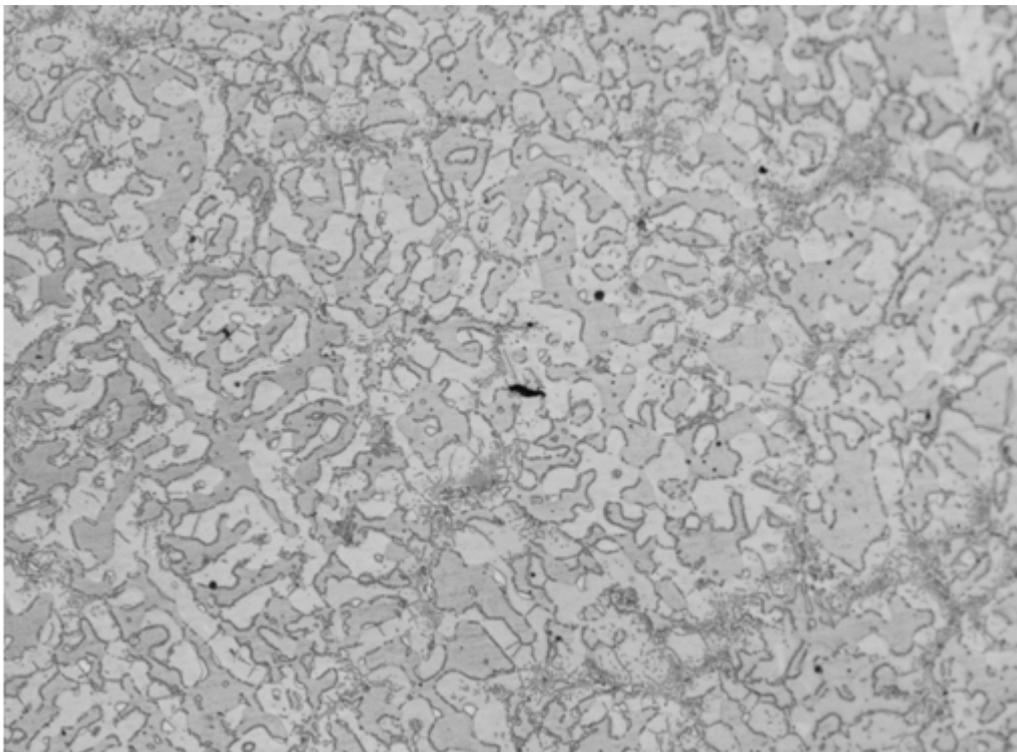


图2

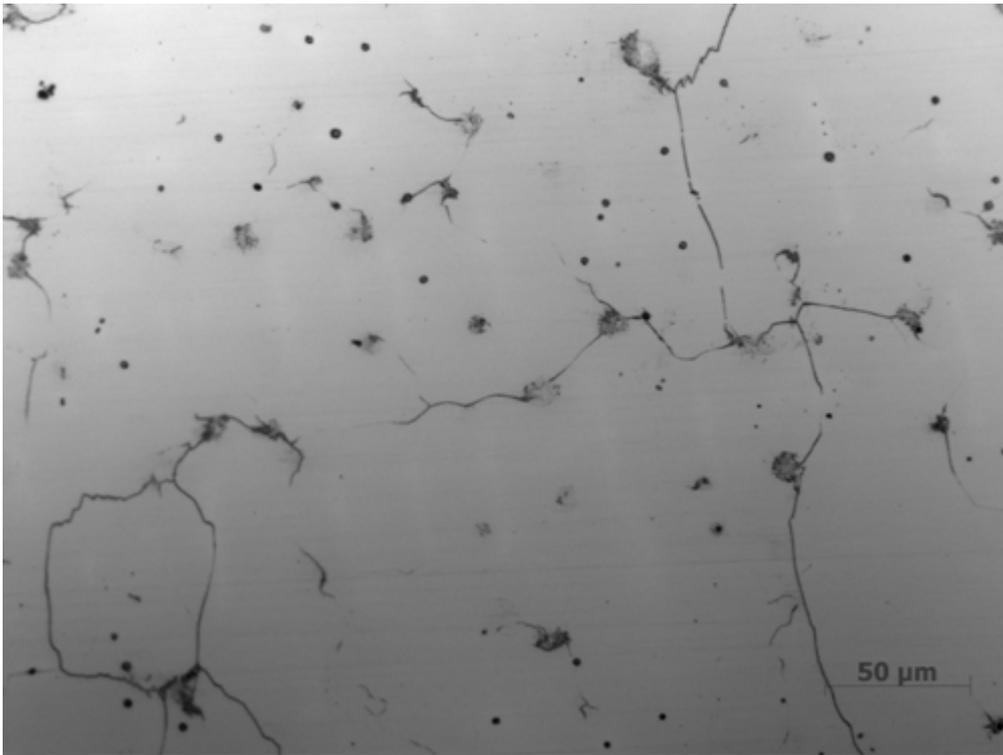


图3

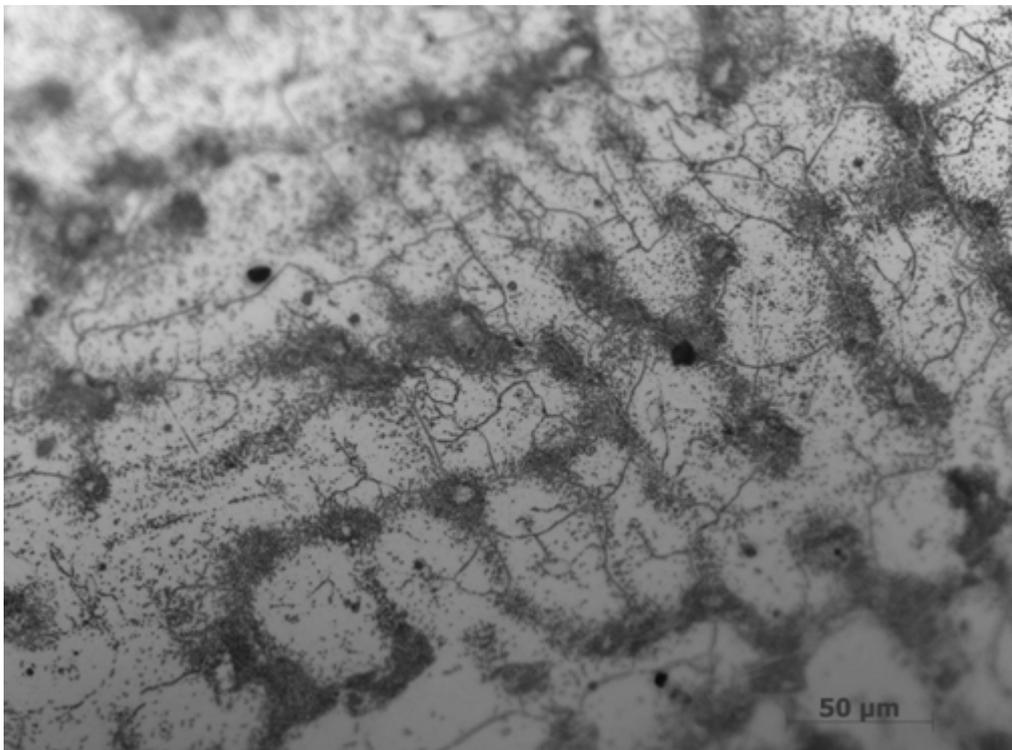


图4