

· 产品研发 ·



CNRE 超高温稀土耐热钢的研发与应用

胡小强, 郑雷刚, 夏立军, 袁 麟, 李殿中

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家研究中心, 沈阳 110016)

摘要:传统高 Cr-高 Ni 型耐热钢在 1 000 °C 以上超高温服役时, 由于内氧化严重和高温强度不足, 难以满足耐热部件严苛的选材要求, 成为制约高温装备发展的瓶颈。针对传统高 Cr-高 Ni 型耐热钢存在的上述问题, 本研究基于 C+N+RE 共合金化的设计思想, 开发了自主特色品种——CNRE 超高温稀土耐热钢。CNRE 超高温稀土耐热钢的合金设计思想是, 在 Mn、N 代 Ni 显著降低合金成本的基础上, 借助 C+N 共合金化, 调控晶界析出相, 抑制沿晶内氧化, 并提高初始强度; 利用稀土微合金化, 稳定高温组织, 提升高温性能。CNRE 超高温稀土耐热钢的 $w[\text{Ni}]$ 均不超过 5%, 合金成本较 HK40(ZG40Cr25Ni20) 等传统高 Cr-高 Ni 型耐热钢降低 50% 以上, 高温性能达到甚至超过传统高 Cr-高 Ni 型耐热钢水平。采用 CNRE 超高温稀土耐热钢研制的热等静压料筐组件等耐热部件, 完全能够满足 1 250 °C/138 MPa 的服役工况要求, 成功替代了原有昂贵的进口钼合金选材; 研制的连续热处理炉的炉底辊耐热部件, 使用寿命与 HP40(ZG40Cr25Ni35NbM) 耐热钢相当, 并且有效解决了炉底辊表面结瘤等技术难题。目前, CNRE 超高温稀土耐热钢已应用于制造冶金机械、石油化工、能源环保等领域的诸多耐热部件, 为高温装备的成本控制、性能优化和自主可控提供了强有力的技术支撑。CNRE 超高温稀土耐热钢的研发, 也为少合金化钢种的开发提供了新的思路。

关键词:耐热钢; 稀土; 耐热部件; 高温性能; 成本控制

DOI:10. 20057/j. 1003-8620. N250524 **中图分类号:**TG142

CNRE Heat-Resistant Steels for Components in Ultra-High Temperature

Hu Xiaoqiang, Zheng Leigang, Xia Lijun, Yuan Lin, Li Dianzhong

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Under the ultra-high temperature service conditions above 1 000 °C, the traditional high Cr-Ni heat-resistant steels struggle to meet the rigorous material requirements for heat-resistant components due to their severe internal oxidation and insufficient high-temperature strength, becoming a bottleneck restricting the development of high-temperature equipment. To address those critical issues of current traditional high Cr-Ni heat-resistant alloys, the present work has innovated CNRE heat-resistant steels for components in ultra-high temperature, synchronously alloyed with carbon, nitrogen and rare earth elements. Firstly, the alloy costs of CNRE heat-resistant steels have been significantly reduced by substituting Mn and N for Ni. Secondly, intergranular oxidation of CNRE heat-resistant steels has been suppressed by C+N co-alloying to control grain boundary precipitates during sevicing at ultra-high temperature for long term, while the initial strength has enhanced through solution and precipitation strengthening effects. Additionally, the high-temperature microstructure of CNRE heat-resistant steels has been stabilized with rare earth elements, and then the elevated-temperature strength of those steels could be enhanced. Compared to the typical traditional high Cr-Ni heat-resistant steel of HK40 (ZG40Cr25Ni20), CNRE heat-resistant steels with less than 6% Ni have reduced the alloy costs by over 50%, but could still achieve the comparable or superior high-temperature performance. At present, CNRE heat-resistant steels have been adopted to make a lot of components for metallurgical machinery, petrochemicals, energy and power plants. It provides strong technical support for cost control, performance optimization and independent control of high-temperature equipments. For example, containers made by CNRE heat-resistant steels instead of the expensive imported molybdenum alloy have completely met service condition requirements of 1 250 °C/138 MPa in hot isostatic pressing (HIP) equipments. Also, bottom rollers made by CNRE heat-resistant steels, substituting the traditional high Cr-Ni heat-resistant steel of HP40 (ZG40Cr25Ni35NbM), have effectively resolved the surface nodulation issue in continuous heat treatment furnaces. Meaningfully, those novel CNRE heat-resistant steels has enlightened a new concept on the steels with less content of alloying elements.

Key Words: Heat-Resistant Steel; Rare Earth; Component; Elevated Temperature Properties; Cost Control

基金项目:福建省科技计划 STS 配套项目(2023T3062), 辽宁省揭榜挂帅项目(2023 JH1/10400053), “兴辽英才计划”青年拔尖人才项目(XLYC2203158)

作者简介: 胡小强(1983—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师; **E-mail:** xqhu@imr.ac.cn; **收稿日期:** 2025-08-22

Editorial Office of Special Steel. OA under CC BY-NC-ND 4.0

耐热钢是冶金机械、石油化工、能源电力等重点领域关键耐热部件的重要选材,年均消耗量超过百万吨。近年来,随着上述领域关键装备的大型化或高效化,其核心耐热部件的服役温度不断提升。甚至,很多耐热部件的受热温度已经超过1 000 °C,达到了超高温条件的服役要求,给耐热部件选材的综合高温性能提出了极大挑战。由于组织稳定性好、热强性能高等特点,奥氏体耐热钢被视为超高温条件下服役部件的首选材料。目前,超高温耐热部件的现有传统选材多为高Cr-高Ni型耐热钢。这类耐热钢Cr、Ni含量高,同时,还有适量的固溶强化元素(W、Mo等)、碳化物形成元素(V、Nb、Ti等)和微量合金化元素(B、Zr、RE等)^[1-2]。显然,此类耐热钢合金成本较高,然而,通过W、Mo等置换型金属原子固溶强化提升高温强度的效果并不明显^[3]。此外,在超高温条件下,高Cr-高Ni型耐热钢抗局部氧化性能不佳,易沿晶界产生内氧化^[4],极易造成服役时开裂和剥落,大幅降低实际使用寿命,致使综合高温性能并不理想。

为了降低合金成本和提升服役寿命,Mn、N代Ni型奥氏体耐热钢一直备受关注。早在20世纪中叶,北京钢铁学院的肖纪美研究团队和中国科学院金属研究所的师昌绪研究团队通过对此类耐热钢的系统研究,自主研发了无Ni型Cr17Mn14Mo2N耐热钢^[5-6]。他们的研究结果显示,此类耐热钢的中温脆性严重,而且较高的Mn含量将降低材料的抗高温氧化性能。由此认为,该类耐热钢的使用温度不宜超过750 °C。此后,国内外针对高N的Cr-Mn-N型耐热钢在高温氧化、高温强度、析出相特征等诸多方面开展了大量的研究工作。结果表明,在600~1 000 °C温度范围内,Cr-Mn-N型耐热钢的氧化动力学遵循抛物线规律,氧化膜外层形成了富Mn的尖晶石氧化物^[7-8];在200~600 °C温度范围内,Cr-Mn-N型耐热钢的强度随温度升高缓慢降低,对温度的敏感性较小^[9-11],而在700~900 °C的中温区保温时,Cr-Mn-N型耐热钢中析出大量Cr₂N氮化物,导致强度和韧性大幅下降^[12-15]。然而,在超高温条件下,Cr-Mn-N型耐热钢的合金设计、材料研究与性能评价却鲜有关注。

本研究针对耐热部件传统选材使用寿命短和合金成本高等工程应用实际问题,基于C+N+RE共合金化的设计思想,开发了系列成本可控、性能优异的CNRE超高温稀土耐热钢。系统研究了CNRE

超高温稀土耐热钢的材料特性,并在冶金机械、能源环保、特种设备等领域实际应用,研究结果为超高温条件下新型耐热钢,乃至合金化特殊钢品种的合金设计提供了新思路,也为高温装备的成本控制、性能优化和自主可控提供了强有力的技术支持。

1 试验方法

借助Thermo-Calc热力学平衡相图计算软件,优化设计超高温稀土耐热钢的合金成分。通过真空感应炉熔炼和气氛保护浇注,制备25 kg试验铸锭,经950~1 200 °C温度范围内空气锤锻造,制成40 mm×40 mm的方棒。沿方棒纵向切取力学性能测试试样,所有试样经1 150 °C保温60 min后水淬固溶处理,消除制备过程中产生的析出相。将试样加工成标准的 ϕ 5 mm拉伸和蠕变试样,采用拉伸试验机和蠕变试验机进行高温力学性能测试。

在锻棒上线切割切取15 mm×12 mm×9 mm的高温氧化试样,经砂纸将试样打磨至2000#后,先后通过水、酒精清洗,最后吹干。通过不连续称重法进行氧化增重实验,将处理好的氧化试样置于Al₂O₃坩埚中,采用精密电子天平称量氧化前的坩埚和试样的总质量。在箱式热处理实验炉内进行1 000 °C大气恒温氧化实验,氧化时间分别为1、5、10、30、70、200、300、500 h。当试样保温至预定时间后,取出试样,冷却至室温,并将试样连同坩埚一起称重,记录总质量的变化。借助XRD(D/Max-2500 PC)分析表面氧化膜的组成,利用扫描电镜(SEM, Hitachi S-3400N)观察氧化膜截面的显微结构。

超高温稀土耐热钢部件主要采用中频感应电炉进行熔炼。熔炼过程中,选择耐高温、抗侵蚀的耐火材料制作炉衬和钢包,选用低磷、低硫的优质废钢作为主要原料,并采用铝线和硅钙等脱氧剂进行充分脱氧。在脱氧良好和温度合适的高温钢液中,分批次加入氮化铬铁进行N的合金化;将高纯稀土金属事先放置于钢包底部,在出钢过程中,利用高温钢液的冲刷和搅拌作用,进行稀土合金化并促进稀土元素的均匀分布。之后,采用砂型铸造或离心铸造等方式,制备不同领域高温装备用耐热部件。

2 试验结果与讨论

2.1 合金设计

基于C+N+RE共合金化的设计思想,采用C+N

共合金化,调控晶界析出相,抑制沿晶内氧化;利用稀土微合金化,稳定高温组织,提升高温强度;通过 Mn、N 代 Ni,保证奥氏体组织,降低 Ni 含量,从而降低合金成本,设计成本可控、性能优异的 CNRE 超高温稀土耐热钢^[16]。图 1 为 CNRE 超高温稀土耐热钢的热力学平衡相图,计算时采用的具体化学成分为 0.30C-20Cr-11Mn-2Si-2Ni-1Mo-0.1Nb-0.3N。由图 1 可知,在 600~1 100 °C 范围内,CNRE 超高温稀土耐热钢的平衡相为单一奥氏体组织和第二相,主要的第二相为 $M_{23}C_6$ 、 Cr_2N 和 Sigma 相。在 600~1 500 °C 温度范围内,当 $w[C]$ 为 0.3% 时,CNRE 超高温稀土耐热钢合金体系中共有 7 种平衡相,分别为液相(L), δ -铁素体(δ),奥氏体(γ),MX 相,氮化铬(Cr_2N), $M_{23}C_6$ 和 Sigma 相(σ)。在凝固冷却过程中,各平衡相的转变规律如下:(1)液相区为 1 500~1 384 °C;(2)L+ δ + γ +MX 为 1 384~1 297 °C,此温度区间为固液两相区,此时 MX 相开始析出,能够对合金的铸态组织起到良好的细化作用;(3) δ + γ +MX 为 1 297~1 200 °C;(4) γ +MX 为 1 200~1 133 °C,在此温度范围内进行热处理,能够得到奥氏体基体上弥散分布第二相的组织;(5) γ + Cr_2N + $M_{23}C_6$ +MX 为 1 133~1 092 °C, Cr_2N 和 $M_{23}C_6$ 几乎同时析出;(6) γ + Cr_2N + $M_{23}C_6$ 为 1 092~760 °C,此时发生 MX 向 $M_{23}C_6$ 的转变;(7) γ + Cr_2N + $M_{23}C_6$ + σ 为 760~633 °C, σ 相开始析出;(8) γ + Cr_2N + $M_{23}C_6$ + σ +MX 为 633~600 °C,二次 MX 在此温度区间内析出。

由以上分析可知,CNRE 超高温稀土耐热钢符合设计要求,成分规范见表 1。在热力学计算结果

的指导下,采用真空感应炉进行熔炼,在氮气保护气氛中进行浇注,制备了 CNRE 超高温稀土耐热钢试验铸锭,其铸态组织和经 1 150 °C 固溶处理后的微观组织如图 2 所示。CNRE 超高温稀土耐热钢铸态组织为奥氏体基体和枝晶间少量的 δ -铁素体,固溶处理后为完全奥氏体组织。

表 1 CNRE 超高温稀土耐热钢的成分规范(质量分数)
Table 1 Composition specification of a novel CNRE heat-resistant steel

							%	
C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	RE	N	
0.2~0.4	1.0~2.0	8.0~12.0	18.0~22.0	≤5.0	0.5~1.5	0.01~0.05	0.2~0.4	

注:超高温稀土耐热钢 CNRE 中含有 V、Nb 等微合金化元素

2.2 高温力学性能

CNRE 超高温稀土耐热钢和传统高 Cr-高 Ni 型耐热钢的高温瞬时拉伸强度如图 3 所示,当温度为 700 °C 时,CNRE 超高温稀土耐热钢的拉伸强度均在 400 MPa 以上,最高可达 505 MPa。随着温度的升高,耐热钢强度不断降低。当温度为 1 200 °C 时,CNRE 超高温稀土耐热钢的拉伸强度可达到 32 MPa,即使温度升高至 1 300 °C 时,其拉伸强度仍在 20 MPa 以上。对比 CNRE 超高温稀土耐热钢和传统高 Cr-高 Ni 型耐热钢的高温强度可知,在 1 000~1 200 °C 温度范围内,CNRE 超高温稀土耐热钢的强度普遍高于 310S、HK40(ZG40Cr25Ni20Si2) 和 TP321 传统耐热钢,与 HR3C 的强度相当。

图 4 为 CNRE 超高温稀土耐热钢与传统高 Cr-高 Ni 型耐热钢的高温长时蠕变 Larson-Miller 参数曲

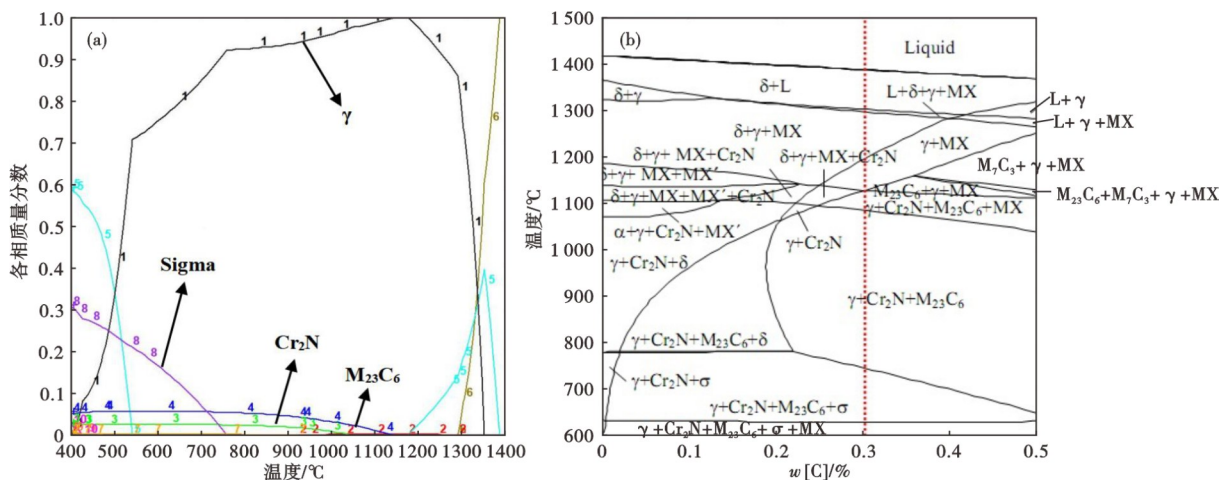


图 1 热力学平衡状态下,CNRE 超高温稀土耐热钢的相图:(a) 各相的质量分数与温度的关系,(b) M-C 伪二元相图
Fig. 1 Mass fraction of various phases in a novel CNRE steel as a function of temperature (a) and M-C pseudo-binary phase diagram (b) under thermodynamic equilibrium state

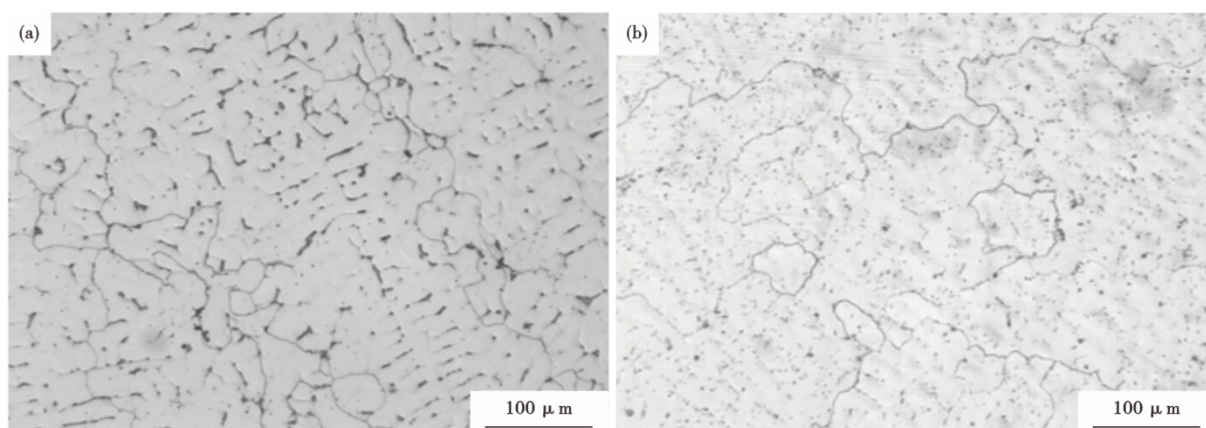


图2 CNRE 超高温稀土耐热钢铸态时的显微组织和1 150 °C固溶处理后的显微组织:(a)铸态组织,(b)1 150 °C固溶水淬后组织

Fig. 2 Optical micrographs of a CNRE in casting (a) and after annealing at 1 150 °C subsequently quenched in water (b)

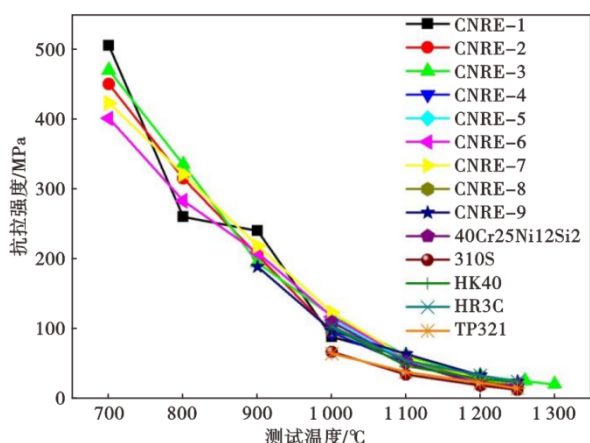


图3 CNRE 超高温稀土耐热钢与高Cr-高Ni型耐热钢的高温拉伸强度对比

Fig. 3 The high-temperature tensile strength comparison between that of the CNRE and traditional high Cr-Ni heat-resistant steels

线 (PLM), 其中, HK40 (ZG40Cr25Ni20Si2) 和 HP40 (ZG40Cr25Ni35Nb) 的蠕变性能数据来自现有文献资料^[17-20]。由图4可知, CNRE 超高温稀土耐热钢的蠕变强度明显高于 HK40 (ZG40Cr25Ni20Si2) 耐热钢, 与 HP40 (ZG40Cr25Ni35Nb) 耐热钢相当; 尤其是在高温低应力条件下, CNRE 超高温稀土耐热钢的强度衰减速率更低。一般认为, 在高温长时间加载过程中, 耐热钢的蠕变是蠕变空洞吸收空位不断长大的过程^[21-22]。空位优先在晶界产生并沿晶界扩散到空洞, 因此, 空洞长大速率取决于空位在晶界的扩散系数 D_{GB} 。李殿中研究团队发现^[23-24], 钢中稀土易偏聚于晶界, 与空位形成稳定的稀土-空位对, 能够减缓空位扩散, 延缓空洞长大, 从而降低耐热钢的蠕变速率, 提高蠕变寿命。由此可见, CNRE 超高

温稀土耐热钢具有与传统高Cr-高Ni型耐热钢相当, 甚至更高的高温力学性能。

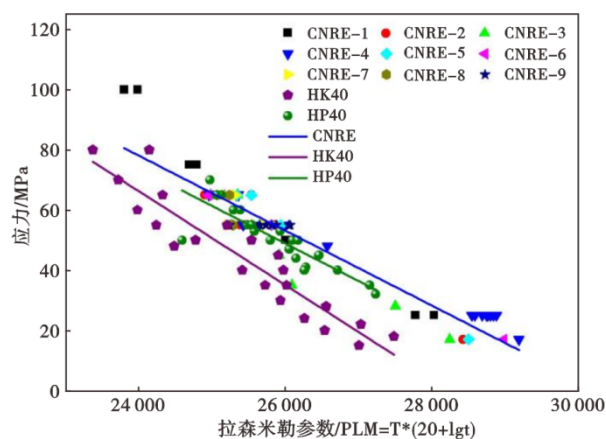


图4 CNRE 超高温稀土耐热钢与高Cr-高Ni型耐热钢的高温蠕变性能对比

Fig. 4 Comparison of high temperature creep performance between CNRE and high Cr-Ni heat-resistant steel

2.3 高温氧化性能

图5为CNRE超高温稀土耐热钢和传统高Cr-高Ni型耐热钢ZG40Cr25Ni12Si2在1 000 °C下的氧化增重曲线。由图5可知, CNRE超高温稀土耐热钢与ZG40Cr25Ni12Si2耐热钢的氧化动力学均符合抛物线规律。在氧化初始阶段, 氧化物首先在晶界等缺陷处形核并快速长大^[25], 氧化膜开始形成, 氧化速率较大。随着氧化时间的延长, 氧化物逐渐在表面形成一层连续的氧化膜, 氧化过程由形成阶段转变为生长阶段, 即由表面生成反应控制转变为扩散控制。此时, 氧化速率不断减小, 氧化增重趋于平缓。这种动力学特征表明, 在实验条件下, 表面形

成了连续致密的保护性氧化膜,能够有效阻碍氧原子和金属离子的扩散。在 1 000 °C氧化 500 h后,X射线衍射分析结果如图 6 所示,CNRE 超高温稀土耐热钢和 ZG40Cr25Ni12Si2 耐热钢的氧化膜主要为 M_2O_3 和 M_3O_4 尖晶石型氧化产物,其中 ZG40Cr25Ni12Si2 出现了较强的 γ 峰,表明此时的氧化膜已变得非常疏松,并且部分区域剥落严重,已露出奥氏体基体。

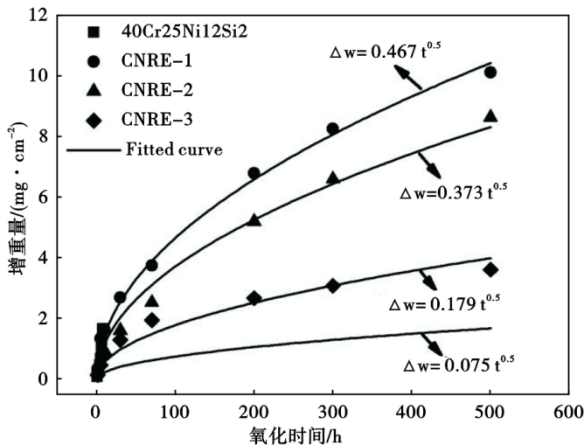


图5 CNRE 超高温稀土耐热钢与高 Cr-高 Ni 型耐热钢在 1 000 °C 时的高温氧化增重曲线
Fig. 5 High temperature oxidation weight curve of CNRE and high Cr-Ni heat-resistant steel at 1 000 °C

大气环境中 1 000 °C氧化 500 h后,CNRE 超高温稀土耐热钢与高 Cr-高 Ni 型耐热钢的氧化膜截面形貌如图 7 所示,可以看出,ZG40Cr25Ni12Si2 耐热钢和 CNRE 超高温稀土耐热钢均出现了含 Si 的内氧化产物,而且表现出不同的内氧化行为。其中,

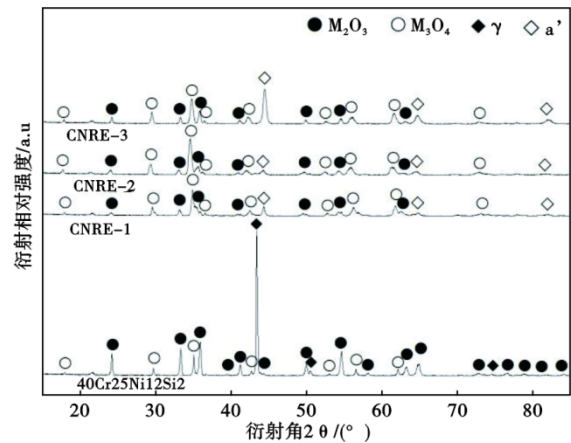


图6 1 000 °C氧化 500 h后,CNRE 超高温稀土耐热钢与高 Cr-高 Ni 型耐热钢氧化膜的 XRD 图谱
Fig. 6 The oxide scale XRD spectra of CNRE and high Cr-Ni heat-resistant steels after oxidation at 1 000 °C for 500 h

ZG40Cr25Ni12Si2 耐热钢的 M_2O_3 氧化膜下方产生了大量的 SiO_2 内氧化产物,并沿晶界或相界深入到基体内部。CNRE 超高温稀土耐热钢的内氧化程度较轻,只在 M_2O_3 氧化膜与基体的界面出现少量的 SiO_2 内氧化产物。根据 Wagner 的氧化模型^[26], SiO_2 的内氧化过程由氧和金属原子向氧化前沿的扩散控制。Ul-Hamid 等^[27]指出,内氧化产物优先在晶界或相界面等缺陷处形核,并沿界面向基体内部生长,这与氧化过程中耐热钢的组织变化息息相关。

图 8 为 1 000 °C氧化 500 h后,ZG40Cr25Ni12Si2 耐热钢和 CNRE 超高温稀土耐热钢的微观组织 SEM 形貌。图 8 中显示,ZG40Cr25Ni12Si2 耐热钢中含有大量铁素体,并且在铁素体周围析出了大量颗粒状 $M_{23}C_6$ 碳化物。铁素体与奥氏体的相界面和奥氏

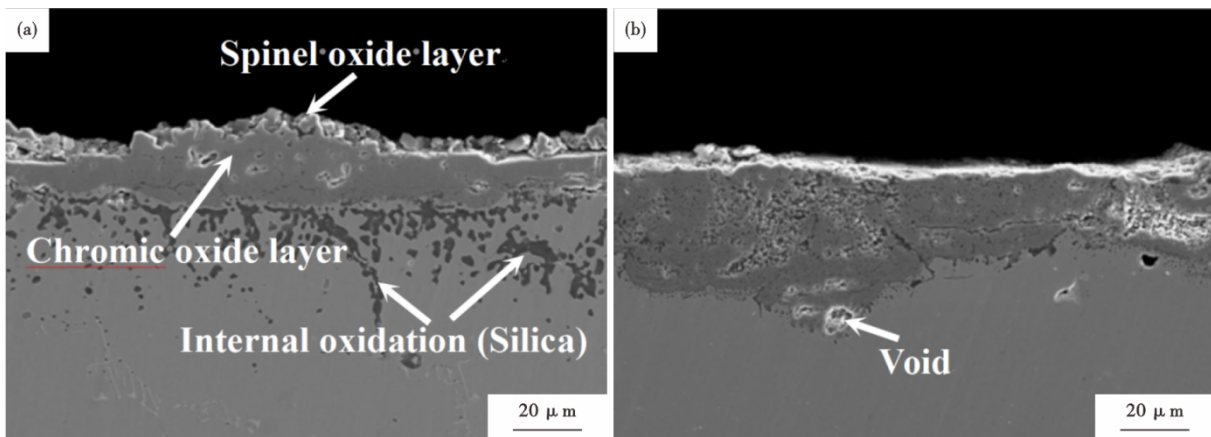


图7 1 000 °C氧化 500 h后,(a)高 Cr-高 Ni 型耐热钢和(b)CNRE 超高温稀土耐热钢的氧化膜截面形貌
Fig. 7 The cross-sectional morphology of oxide scales on high Cr-Ni heat-resistant steel (a) and CNRE (b) at 1 000 °C oxidation for 500 h

体晶界均为O和Si的快速扩散通道,为 SiO_2 的形成提供了有利位置,导致 SiO_2 沿着界面向基体内部生长,从而产生了图7(a)所示的内氧化。CNRE超高温稀土耐热钢的晶界及晶内析出了大量 M_{23}C_6 析出相,其中,晶界上的 M_{23}C_6 呈连续膜状分布^[28],一侧与基体共格的膜状 M_{23}C_6 能够有效阻碍O和Si在晶界的扩散,从而抑制了 SiO_2 沿晶界的生长^[29-30]。由此可见,CNRE超高温稀土耐热钢比传统高Cr-高Ni型耐热钢具有较好的抗内氧化性能,能够有效延缓长时间服役过程中耐热部件发生内氧化造成局部提前失效,从而促使服役寿命的提高。

2.4 CNRE超高温稀土耐热钢的工程应用

目前,CNRE超高温稀土耐热钢已应用于制造冶金机械、石油化工、能源环保、特种设备等领域的篦板、侧板、炉底辊、辐射管、托盘、耙篦、风帽、料框、导流筒等二十余类耐热部件,为高温装备的成本控制、性能优化和自主可控提供了强有力的技术支撑。以氧化球团干燥用链篦机的篦板、辊底式连续热处理炉的炉底辊和热等静压设备的料框为例,简要介绍CNRE超高温稀土耐热钢的工程应用情况。

链篦机是铁矿石氧化球团干燥系统的关键设备,要求在 $-30\sim 1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内的潮湿条件下长期循环交替承载、烘焙、输运铁矿石氧化球团。篦板是链篦机的核心耐热部件,传统选材多为中碳高Cr-高Ni型耐热钢,如HK40(ZG40Cr25Ni20Si2)、ZG40Cr25Ni12Si2等,合金成本较高,耐热疲劳性能和高温耐磨性能较差,服役不超过6个月时经常出现开裂、变形、剥落和掉块等问题如图9(a)所示,难以满足预设的12个月服役寿命的要求,严重影响生

产效率。采用CNRE超高温稀土耐热钢试制的篦板耐热部件^[31],在线服役15个月后表面质量仍然保持完好,并未发生变形、开裂等问题,如图9(b)所示,大幅延长了篦板耐热部件的实际使用寿命,降低了链篦机的维修频次、显著提高了氧化球团的生产效率。

辊底式连续热处理炉是广泛应用于钢板、钢管、型钢、线材等金属材料进行退火、正火、高温回火、淬火等热处理工艺加热的重要设备。炉底辊是辊底式连续热处理炉的核心耐热部件,服役时在炉膛内连续旋转带动金属材料以设定的速度进行移动,从而实现金属材料的加热和保温控制。炉底辊在炉膛内的最高温度可达 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$,而且设计使用寿命通常要求为3~5年。长期在高温条件下,炉底辊表面需要承受金属材料的较大压应力之外,还需承受连续旋转带动金属材料移动产生的摩擦力,这要求炉底辊的选材具有较高的高温强度和较好的高温耐磨性能。同时,在连续热处理过程中,金属材料表面的氧化皮易于在炉底辊辊身表面的缺陷位置局部粘结,形成积瘤,影响金属材料的表面质量,这要求炉底辊的选材还应该具有优异的抗结瘤能力。目前,辊底式连续热处理炉的炉底辊的选材为HK(ZG40Cr25Ni20Si2)、HP40(ZG40Cr25Ni35NbM)等传统高Cr-高Ni型耐热钢^[32]。传统高Cr-高Ni型耐热钢中 $w[\text{Ni}]$ 通常超过20%,合金成本很高;在实际服役过程中,传统高Cr-高Ni型耐热钢炉底辊经常发生变形、鼓包,甚至断裂等问题;辊身表面结瘤较为严重,需要经常停产清理或更换。针对炉底辊传统选材合金成本高、高温强度不足、辊身表

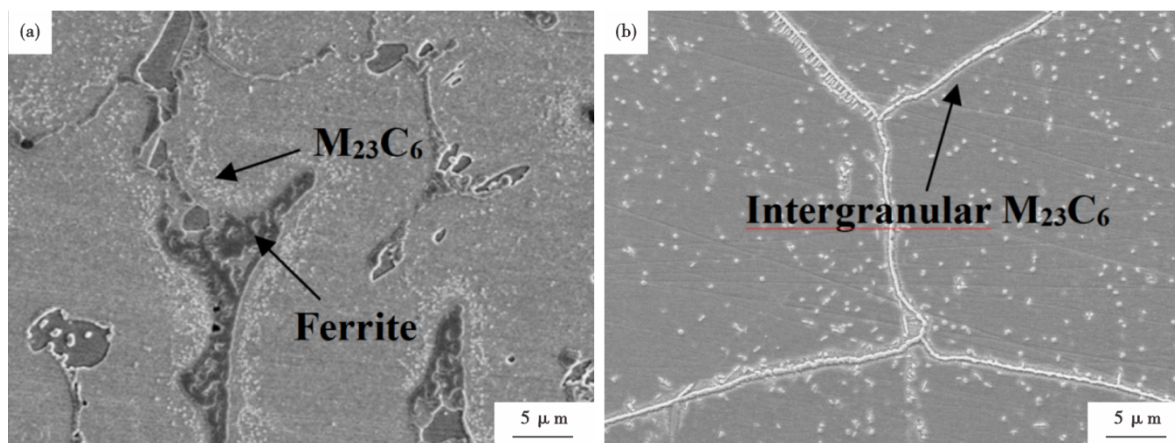


图8 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化500 h后,(a)高Cr-高Ni型耐热钢和(b)CNRE超高温稀土耐热钢的微观组织

Fig. 8 Microstructure of high Cr-Ni type heat-resistant steel (a) and CNRE ultra-high temperature rare earth heat-resistant steel (b) after oxidation at $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ for 500 h

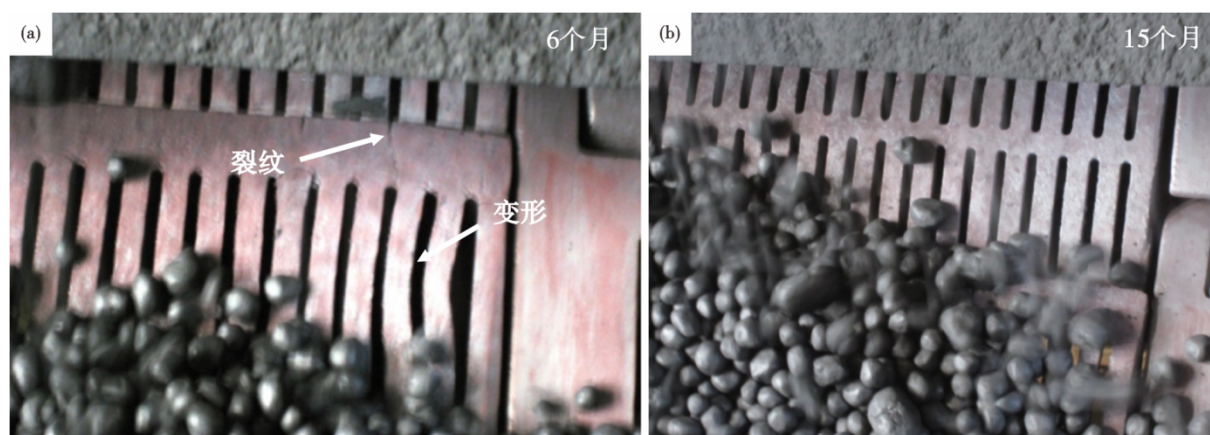


图9 40Cr25Ni12Si2耐热钢篦板(a)和CNRE超高温稀土耐热钢篦板(b)在线服役情况对比

Fig. 9 Comparison of online service of 40Cr25Ni12Si2 heat-resistant steel grate plate (a) and CNRE ultra-high temperature rare earth heat-resistant steel grate plate (b)

面结瘤严重等技术难题,借助C+N+RE共合金设计思想,开发了适用于炉底辊应用场景的CNRE超高温稀土耐热钢。CNRE超高温稀土耐热钢中 $w[\text{Ni}]$ 不超过5%,远低于HK40(ZG40Cr25Ni20Si2)中的20%和HP40(ZG40Cr25Ni35NbM)中的35%,CNRE超高温稀土耐热钢的合金成本较HK40(ZG40Cr25Ni20Si2)等传统高Cr-高Ni型耐热钢至少降低50%,如图10(a)所示。在1050℃、25MPa的实验条件下,CNRE超高温稀土耐热钢的高温持久断裂时间达到115h,与HP40(ZG40Cr25Ni35NbM)高温持久断裂时间121h相当,约为HK40(ZG40Cr25Ni20Si2)高温持久断裂时间36h的3倍,完全满足炉底辊现有选材性能要求,如图10(b)所示。以鞍山中厚板厂连续退火炉产线使用的CNRE超高温稀土耐热钢炉底辊为例^[33],如图11所示,其尺寸规格为 $\phi 380\text{ mm} \times 4\ 220\text{ mm}$,目前在线运行4年,并未出现

变形、鼓包、结瘤等问题。

热等静压设备是在保护气氛中通过高温高压共同作用,实现材料与构件均匀、致密的特种设备。料框是热等静压设备的核心耐热部件,在高温高压条件下,需要承受烧结或者致密化材料与构件的重量之外,还需满足热等静压设备交替变温和变载的工况要求。2015年,针对最高服役工况为1300℃、150MPa热等静压设备进口钼基合金料框耐热部件面临的成本高昂和高温脆化等问题,开发了CNRE超高温稀土耐热钢料框耐热部件如图12(a)所示,完全满足钹材烧结、叶片致密化在1250℃/138MPa的使用要求;并且,经1290℃/15MPa试用后,外形完好,如图12(b)所示。目前,CNRE超高温稀土耐热钢已经作为相关型号热等静压设备的定型选材^[34]。

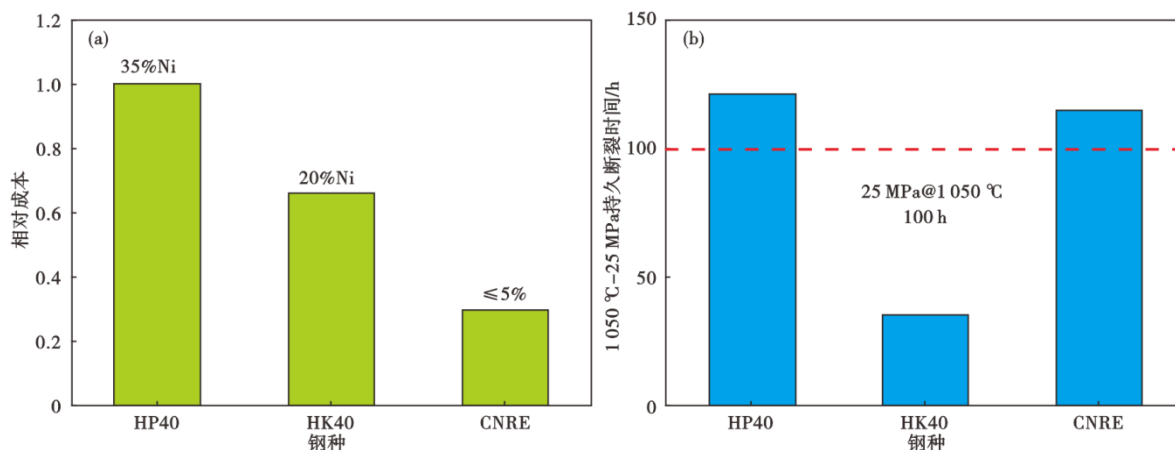


图10 (a)CNRE超高温稀土耐热钢与(b)传统高Cr-高Ni型耐热钢成本和高温持久寿命对比

Fig. 10 Comparison of cost and high temperature durability between CNRE (a) and traditional high Cr-Ni heat-resistant steel (b)



图11 CNRE超高温稀土耐热钢炉底辊产品照片
Fig. 11 Photo of CNRE furnace bottom roller products

3 结语

1)采用“C+N+RE”共合金化设计思想,自主开发了CNRE超高温稀土耐热钢合金体系。与传统高Cr-高Ni型耐热钢体系相比,CNRE超高温稀土耐热钢的 $w[\text{Ni}]$ 降低至5%以下,合金成本大幅降低。1 050 °C/25 MPa条件下的持久断裂时间达到115 h,

与HP40(ZG40Cr25Ni35NbM)合金相当,约为HK40(ZG40Cr25Ni20Si2)耐热钢的3倍。同时,高温服役过程中,晶界形成了连续的膜状碳化物,能够有效抑制沿晶内氧化,提升抗高温氧化性能。

2)CNRE超高温稀土耐热钢解决了传统高Cr-高Ni型耐热钢合金成本高、内氧化严重、高温强度不足等问题,显著降低了耐热部件的合金成本、有效延长了耐热部件的实际使用寿命。目前,CNRE超高温稀土耐热钢已经应用于冶金机械、石油化工、能源环保、特种设备等领域的二十余类耐热部件制造,取得了良好工程效果,具有十分广阔的应用前景。

3)借助C、N等轻质元素和RE微量元素协同作用,通过成分设计、界面控制和组织调控相结合,开发的CNRE超高温稀土耐热钢,在提升高温性能的同时,大幅降低了Ni、Mo、W等贵重元素含量,为开发少合金化钢种,实现钢的“材料素化”提供了新思路。这对减少钢铁产业的资源消耗、提升市场竞争力、形成我国自主特色品种、实现可持续发展,均具有重要意义。

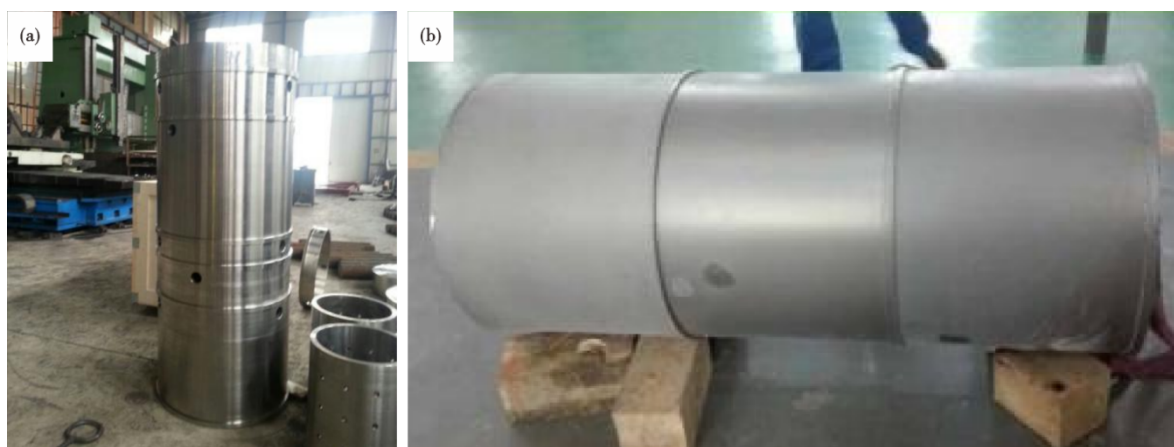


图12 热等静压设备用CNRE超高温稀土耐热钢料框组件(a)和服役后组件(b)
Fig. 12 CNRE frame assembly (a) and post-service assembly (b) for hot isostatic pressing equipment application

参考文献

- [1] Jang M H, Moon J, Kang J Y, et al. Effect of tungsten addition on high-temperature properties and microstructure of alumina-forming austenitic heat-resistant steels[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 647: 163-169.
- [2] Ishikawa H, Zhang C, Chen S W, et al. Precipitate behavior in Fe-20Cr-30Ni-2Nb austenitic heat-resistant steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2015, 28(4): 424-429.
- [3] Reed R P. Nitrogen in austenitic stainless steels[J]. *JOM*, 1989, 41(3): 16-21.
- [4] Rosser J C, Bass M I, Cooper C, et al. Steam oxidation of super 304H and shot-peened super 304H[J]. *Materials at High Temperatures*, 2012, 29(2): 95-106.
- [5] 肖纪美. 铬锰碳氮奥氏体不锈钢耐热钢的研究[J]. *金属学报*, 1958, 3: 138-180.
- [6] 李有柯, 谢仰华, 郭蕴宜, 等. 铬-锰-氮奥氏体耐热钢的研究[J]. *金属学报*, 1966, 9: 33-41.
- [7] Douglass D L, Gesmundo F, Deasmundis, C. The air oxidation of an austenitic Fe-Mn-Cr stainless steel for fusion-reactor applica-

- tions[J]. *Oxidation of Metals*, 1986, 25(3): 235-268.
- [8] Pérez F J, Cristóbal M J, Arnau G, et al. High-temperature oxidation studies of low-nickel austenitic stainless steel. Part I: Isothermal oxidation[J]. *Oxidation of Metals*, 2001, 55(1): 105-118.
- [9] Byrnes M L G, Grujicic M, Owen W S. Nitrogen strengthening of a stable austenitic stainless steel[J]. *Acta Metallurgica*, 1987, 35(7): 1853-1862.
- [10] Ha H Y, Lee T H, Oh C S, et al. Effects of combined addition of carbon and nitrogen on pitting corrosion behavior of Fe-18Cr-10Mn alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2009, 61(2): 121-124.
- [11] Behjati P, Kermanpur A, Najafzadeh A, et al. Design of a new Ni-free austenitic stainless steel with unique ultrahigh strength-high ductility synergy [J]. *Materials & Design*, 2014, 63: 500-507.
- [12] Talha M, Behera C K, Sinha O P. Effect of nitrogen and cold working on structural and mechanical behavior of Ni-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2015, 47: 196-203.
- [13] Kartik B, Veerababu R, Sundararaman M, et al. Effect of high temperature ageing on microstructure and mechanical properties of a nickel-free high nitrogen austenitic stainless steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 642: 288-296.
- [14] Roach M D, Wright S I. Investigations of twin boundary fatigue cracking in nickel and nitrogen-stabilized cold-worked austenitic stainless steels [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 607: 611-620.
- [15] Kermanpur A, Behjati P, Han J, et al. A microstructural investigation on deformation mechanisms of Fe-18Cr-12Mn-0.05C metastable austenitic steels containing different amounts of nitrogen [J]. *Materials & Design*, 2015, 82: 273-280.
- [16] 郑雷刚. 新型 Cr-Mn-N 奥氏体耐热钢的材料研究与应用 [D]. 中国科学院大学, 2015.
- [17] Zhu S J, Wang Y, Wang F G. Comparison of the creep crack growth resistance of HK40 and HP40 heat-resistant steels [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1990, 9(5): 520-521.
- [18] Whittaker M., Wilshire B., Brear J. Creep fracture of the centrifugally-cast superaustenitic steels, HK40 and HP40 [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 580: 391-396.
- [19] 安俊超, 荆洪阳, 徐连勇, 等. 乙烯裂解炉管 HP40 合金的蠕变性能[J]. *天津大学学报*, 2011, 44(10): 930-935.
- [20] 徐自立, 原进秋, 李建平, 等. 国产 HP—Nb 合金离心铸管的持久性能[J]. *化工机械*, 1994, 21(2): 89-92+35.
- [21] 干勇, 田志凌, 董瀚, 等. 中国材料工程大典第 3 卷(下) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 980.
- [22] Zhang J. S. *High Temperature Deformation and Fracture of Materials* [M]. Woodhead Publishing, 2010: 384.
- [23] 杨仁贤, 马澍成, 蔡欣, 等. Ce 元素对 316 LN 奥氏体不锈钢高温蠕变性能的影响[J]. *材料研究学报*, 2024, 38(1): 23-32.
- [24] Li D Z, Wang P, Chen X Q, et al. Low-oxygen rare earth steels. *Nature Materials* [J]. 2022, 21(10): 1137-1143.
- [25] Peng X, Yan J, Zhou Y, et al. Effect of grain refinement on the resistance of 304 stainless steel to breakaway oxidation in wet air [J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(19): 5079-5088.
- [26] Wagner C. Theoretical analysis of the diffusion processes determining the oxidation rate of alloys [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1952; 99: 369-380.
- [27] Ul-Hamid A. TEM study of the effect of Y on the scale microstructures of Cr₂O₃- and Al₂O₃-forming alloys [J]. *Oxidation of Metals*, 2002; 58: 23-40.
- [28] 郑雷刚, 胡小强, 康秀红, 等. Cr-Mn-N 奥氏体耐热钢中 M₂₃C₆ 型碳化物析出特征及其对韧塑性的影响[J]. *金属学报*, 2013, 49(9): 1081-1088.
- [29] Zheng L G, Hu X Q, Kang X H, et al. Effect of intergranular precipitation on the internal oxidation behavior of Cr-Mn-N austenitic stainless steels[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2015, 28(8): 1008-1014.
- [30] Zheng L G, Hu X Q, Kang X H, et al. Precipitation of M₂₃C₆ and its effect on tensile properties of 0.3C-20Cr-11Mn-1Mo-0.35N steel[J]. *Materials & Design*, 2015, 78: 42-50.
- [31] 胡小强, 郑雷刚, 夏立军, 等. 一种链篦机篦板用高强度、抗氧化 CNRE 稀土耐热钢及其制备方法. 中国. ZL 202111233969. X [P], 授权日 2023. 03. 17.
- [32] 中华人民共和国工业和信息化部. 高温承压用离心铸造合金炉管: HG/T 2601—2011[S]. 化工出版社, 2012.
- [33] 鞍钢股份中厚板事业部鞍山中厚板厂. 炉底辊三新技术试用总结报告 [R]. 2022.
- [34] 四川航空工业川西机械有限公司. 高温高压下料框承揽应用证明 [R]. 2016.