



## 改进型 YUS701 钢用于高放废玻璃固化体罐的 试验研究

于明明<sup>1,2</sup>, 敬仕煜<sup>1,2</sup>, 高淼淼<sup>1,2</sup>

(1 东方锅炉股份有限公司, 自贡 643001; 2 机械工业高温高压材料与焊接重点实验室, 自贡 643001)

**摘要:**核放射性废物处理中的高放废物玻璃固化容器储罐用 1.4833 奥氏体耐热钢, 在高温下长期使用存在安全风险, 且无法满足下一代储罐用钢更高的高温强度、更好的高温韧塑性的需求。根据储罐的应用工况, 在硅钢环形罩式退火炉内罩用钢 YUS701 原成分 25Cr-13Ni-2Si-0.8Mo-0.25N 基础上, 添加 0.12% 的  $w[\text{Nb}]$ , 适当降低 C 和 Si 含量, 采用电渣重熔冶炼工艺, 锻轧过程中控制变形速率和温度, 最终在 1150 °C 进行固溶热处理, 制备了改进型 YUS701 钢的实物锻件。试验结果表明, 改进型 YUS701 钢具有良好的室温力学性能; 1000 °C 下屈服强度超过 65 MPa, 抗拉强度达到 100 MPa 左右; 经过模拟高温玻璃固溶体浇注热循环后, 冲击吸收功达到 155 J, 可满足下一代储罐用钢的性能需求。

**关键词:**高放废; 玻璃固化体; 耐热钢; 改进型 YUS701 钢

**DOI:**10.20057/j.1003-8620.2024-00153 **中图分类号:**TG142.73

## Experimental Study on Improved YUS701 Steel Used for High Level Waste Storage Tanks

Yu Mingming<sup>1,2</sup>, Jing Shiyu<sup>1,2</sup>, Gao miaomiao<sup>1,2</sup>

(1 Dongfang Boiler Co., Ltd., Zigong 643001, China; 2 Key Laboratory of High Temperature and High Pressure Materials and Welding in the Mechanical Industry, Zigong 643001, China)

**Abstract:** Type 1.4833 austenitic heat-resistant steel used in glass curing container storage tank of high level nuclear radioactive waste treatment has safety risks in long-term use at high temperature condition, and can not meet the needs of higher strength and better toughness and plasticity at high temperature condition of steel used in next generation storage tank. According to the application conditions of the storage tank, 0.12% Nb element is added to the original composition of YUS701 steel 25Cr-13Ni-2Si-0.8Mo-0.25N for the inner cover of the silicon steel ring cover annealing furnace, appropriately reduce the content of C and Si elements. Electroslag remelting smelting process is adopted to control the deformation rate and temperature during forging and rolling. Finally, solid solution heat treatment at 1150 °C is carried out to prepare the forgings of the improved YUS701 steel. The experimental results show that the improved YUS701 steel has good mechanical properties at room temperature. At 1000 °C, the yield strength exceeds 65 MPa and the tensile strength reaches about 100 MPa. After thermal cycle of simulated high temperature glass solid solution pouring, the impact absorption energy reaches more than 155 J, which can meet the performance requirements of the next generation of steel for storage tanks.

**Key Words:** High-level Radioactive Waste; Glass Curing Body; Heat Resistant Steel; Improved YUS701 Steel

目前核放射性废物处理中的高放废物处置以固化后深地质处置为主, 玻璃固化技术是核废料固化领域较为成熟的技术。玻璃固化体储罐作为核废料的第一道屏障极其重要, 在灌装、搬运、运输、贮存和最终处置等过程中有着非常高的安全性和功能性要求<sup>[1-4]</sup>。

国内现有且仅有一种高放废物玻璃固化体储罐用材 X12CrNi23-13 钢, 数字牌号为 1.4833 即改进型 309S 奥氏体耐热钢, 选材范围单一。1.4833 耐热

钢在 800 °C 时效后析出了大量的  $\sigma$  相和碳化物, 导致材料发生严重的晶间腐蚀, 并降低钢的高温强度及冲击韧性。由于国内对下一代储罐用耐热钢的室温力学性能、短时高温力学性能提出了更高的要求, 1.4833 耐热钢已无法满足需求。

YUS701 钢是日本新日铁发明生产的一种铬-镍奥氏体耐热不锈钢, 主要用于硅钢环形罩式退火炉内罩。其主要成分为 25Cr-13Ni-2Si-0.8Mo-0.25N, 新日铁公司将钢中的铬、镍及氮等成分有效地控制

**基金项目:** 钢铁研究总院有限公司特殊钢研究院自主投入研发专项基金(所 22T61240)

**作者简介:** 于明明(1982—), 女, 本科, 高级工程师; **E-mail:** yumm920@139.com; **收稿日期:** 2024-06-11

在相对合理的范围内,使内罩构件具有比较高的高温抗氧化能力、高温持久强度及在氧化介质中的耐腐蚀性<sup>[5-6]</sup>。有研究表明<sup>[7]</sup>,YUS701钢的高温强度明显高于近似钢种SUS309S和SUS310S。

由于YUS701耐热钢的高温抗氧化能力、抗蠕变性能、高温强度均优于SUS309S不锈钢,因此,该材料可以作为高放废物玻璃固化体储罐的备选材料,但根据硅钢环形罩式退火炉内罩的使用经验及储罐的实际应用工况,需在化学成分及制造工艺方面进一步优化。

## 1 试验材料及方法

采用电弧炉冶炼+炉外真空精炼+电渣重熔工艺冶炼试验材料,制得 $\phi 430$  mm的钢锭,再将钢锭锻造成 $\phi 450$  mm $\times$ 25 mm的筒形锻件,对锻件进行固溶热处理,热处理工艺为1 150 °C保温90 min。

所有试样取自筒形锻件的端部半厚度处,金相试样磨抛光亮后,采用1 mL HNO<sub>3</sub>+10 mL HCl+10 mL H<sub>2</sub>O溶液进行金相腐蚀。在Olympus GX51型图像分析仪下观察试样的显微组织,使用扫描电子显微镜(FEI Quanta 650)观察冲击试样的断口形貌。按照GB/T 11170—2008《不锈钢多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱法(常规法)》进行化学成分分析;利用万能试验机对试样进行拉伸性能测试,分别按照GB/T 228.1—2021《金属材料 拉伸试验 第1部分:室温试验方法》和GB/T 228.2—2015《金属材料 拉伸试验 第2部分:高温试验方法》进行室温、高温拉伸试验;利用摆锤冲击试验机,按照

GB/T 229—2020《金属材料 夏比摆锤冲击试验方法》进行室温冲击试验。

为便于描述,试验以YUS701代表传统YUS701耐热钢,以YUS701 mod钢代表改进型YUS701耐热钢。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 化学成分

1.4833耐热钢、YUS701与YUS701 mod钢的化学成分见表1。三种材料均属于高硅节镍型奥氏体耐热钢,通过成分比对可见,相比于1.4833耐热钢,YUS701钢中添加了一定量的Mo且Si和N含量更高,Mo元素的添加,提高了材料的耐蚀性。为了提高钢的高温蠕变性能、高温强度等,YUS701 mod钢在YUS701钢的合金成分分配比基础上,添加了一定量的Nb,同时降低C和Si含量。

### 2.2 力学性能

1.4833耐热钢、YUS701与YUS701 mod的室温性能对比见表2,对下一代高放废物玻璃固化体储罐用耐热钢的室温力学性能、短时高温力学性能期望值分别见表2和表3。

由表2可见,YUS701钢的室温强度和韧性远远超过1.4833耐热钢,也可以满足期望值的要求。YUS701 mod钢的室温强度较YUS701钢有一定程度的下降,但远超1.4833耐热钢,且可以满足期望值。其室温下韧性较好,尤其是在经历模拟浇注热循环后,其冲击吸收能量依然在150 J以上。

YUS701钢作为硅钢环形罩式退火炉内罩使用

表1 试验钢的化学成分(质量分数)

牌号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Nb
1.4833 EN10095	≤0.15	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.015	22.0~24.0	12.0~14.0	-	≤0.11	-
YUS 701	≤0.15	1.00~3.50	≤2.00	≤0.04	≤0.030	23.0~26.0	12.0~15.0	0.50~1.20	0.10~0.35	-
YUS 701 mod	0.04	1.54	1.52	0.010	0.005	23.6	14.3	0.72	0.21	0.12

表2 室温性能对比

牌号	R <sub>m</sub> /MPa	R <sub>p0.2</sub> /MPa	A/%	AKV/J	模拟浇注热循环 AKV/J
期望值	≥550	≥300	≥40	≥200	120
1.4833 EN10095	500~700	≥210	≥35	-	-
YUS701	≥690	≥345	≥40	-	-
YUS701 mod	686/712	348/354	47.5/42.5	228/230	198/155

表 3 规定温度下 YUS701 mod 的力学性能

Table 3 The mechanical properties of YUS701 mod at the set-up temperature

温度/ °C	$R_{p0.2}$ /MPa		$R_m$ /MPa		A/%
	期望 值	YUS701 mod	期望 值	YUS701 mod	
500	≥150	221/193	≥420	539/531	44/48
700	≥120	209/201	≥330	421/408	34/33
900	≥80	151/121	≥100	192/182	77/89
1 000	≥65	80/66	≥70	104/96	111/147

时,服役 20 850 h 前后的短时高温抗拉强度曲线如图 1 所示<sup>[7]</sup>,可见运行前后其高温抗拉强度均可满足期望值的要求,但冲击韧性尤其是模拟浇注热循环后的冲击韧性缺少数据支撑。

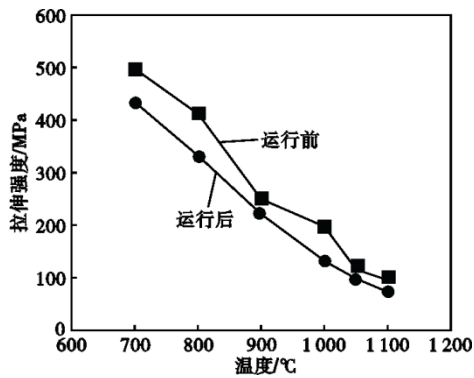


图 1 服役 20 850 h 前后 YUS701 钢板高温抗拉强度

Fig. 1 High temperature tensile strength of YUS701 steel plate before and after service for 20 850 hours

YUS701 mod 钢经模拟浇注热循环前后金相组织及冲击试样的断口形貌如图 2 所示。由图 2(a)(b)热循环前后的显微组织可知,材料在经历模拟浇注热循环后发生回复与再结晶,在组织中观测到数密度较高的黑色颗粒状 MX 析出相。由图 2(c)(d)热循环前后冲击断口表面宏观形貌可知,断口

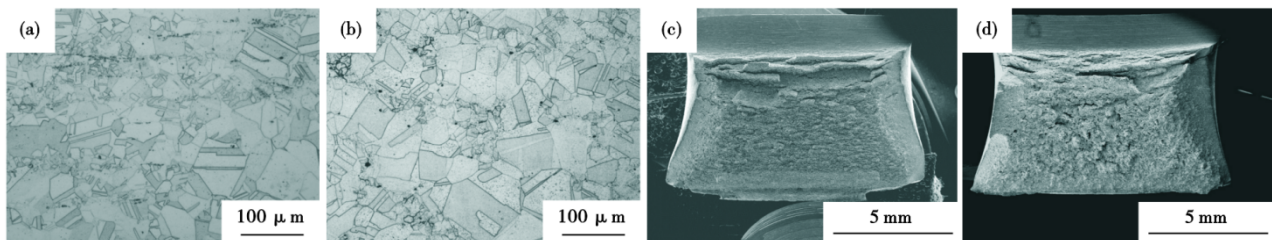


图 2 YUS701 mod 经模拟浇注热循环前后冲击试样金相组织及断口形貌:(a)热循环前组织,(b)热循环后组织,(c)热循环前表面宏观形貌,(d)热循环后表面宏观形貌

Fig. 2 Fracture morphology and metallographic structure of YUS701 mod impact specimen after simulated casting thermal cycle : (a) microstructure before thermal cycling, (b) microstructure after thermal cycling, (c) surface macro-morphology before thermal cycling, (d) surface macro-morphology after thermal cycling

形貌表现出韧性断裂的特征,断口表面的剪切唇面积相差较小,说明 YUS701 mod 钢抵抗模拟浇注热循环能力较好,对材料的韧性影响较小。

## 2.3 分析讨论

### 2.3.1 YUS701 钢存在的问题

YUS701 耐热钢虽然高温抗氧化能力、抗蠕变性能、高温强度均优于 SUS309S 不锈钢,但在高温服役过程中与 1.4833 耐热钢类似,会析出大尺寸的  $M_{23}C_6$  相和  $\sigma$  相,这些硬脆相在晶界处偏聚形成贫铬层,导致材料的韧性和抗腐蚀性能严重恶化。硅钢环形炉内罩在服役过程中,其主要失效形式有两种:一为高温下自重造成的高温塌陷;二为密封处(即与白硅砂接触处)发生了严重氧化而引起的失效。王宇雁等<sup>[7-11]</sup>的研究表明,该钢长期服役后奥氏体晶粒发生严重长大,细晶强化作用减弱,晶界处析出大块的  $M_{23}C_6$  相,以及晶内析出长条状的  $\sigma$  相,降低了材料的高温强度、塑性和韧性。

### 2.3.2 储罐用钢的需求

高放废物浇注时玻璃体温度达到 1 100 °C 以上,浇注过程持续数小时,浇注后罐体需要进行长达数十年的暂存冷却。玻璃固化体储罐需要在承接 1 100 °C 高温玻璃时不发生变形,需要在高温下有足够的强度,同时在中低温阶段具有良好的抗蠕变性能。在浇注以及暂存冷却后,罐体需要进行长距离复杂的运输,在此过程中,可能会发生跌落或碰撞,需保证罐体不发生破裂,因此,还需要保证罐体材料在经历高温浇注、长时间中低温暂存后仍然具有较好的塑性和韧性。

通过对高放废物玻璃固化体储罐的服役条件分析可知,高放废物浇注对储罐用钢的高温强度、抗蠕变性能、抗腐蚀性能以及抗热冲击性能提出了更高的要求;为了保证储罐的安全性,储罐零件需

考虑采用一体化成型的制备工艺,因此,储罐用钢需要具有良好的韧性,保证零件变形过程中不发生开裂。

### 2.3.3 YUS701 mod 钢的特性

YUS701 mod 钢的成分设计在传统YUS701钢的成分基础上,通过添加一定量的Nb,并控制C的含量,使其在高温服役过程中会优先析出MX相,且该相粒径尺寸相对 $M_{23}C_6$ 相和 $\sigma$ 相较小,对晶界有较强的钉扎作用,防止服役后出现晶粒尺寸粗大的现象<sup>[12]</sup>;适当降低Si元素含量,保证抗氧化性能的同时改善焊接性能<sup>[13-14]</sup>。采用电弧炉冶炼+炉外真空精炼+电渣重熔工艺的冶炼工艺,可有效去除钢中的非金属夹杂物及其他杂质元素。

通过热变形分析可知,在变形温度为900~950℃且应变速率为0.01~0.1 s<sup>-1</sup>或变形温度>1100℃且应变速率为0.01~10 s<sup>-1</sup>,储罐用钢进行热加工较为安全。在该区间加工时,能量耗散效率高,热变形过程中消耗的总能量大部分用于材料的组织转变,可获得均匀的动态再结晶组织。由付颖等<sup>[15]</sup>研究可知,YUS701钢中 $\sigma$ 相在950℃以上保温8h可以达到完全固溶的效果。为减少组织中 $\sigma$ 相含量,YUS701 mod 钢选用变形温度>1100℃且应变速率为0.01~10 s<sup>-1</sup>的区间进行锻轧,可以细化晶粒尺寸进而提高钢的强度和韧性,防止锻轧过程中

出现裂纹。

为提高YUS701 mod 钢的室温、高温力学性能以及抗蠕变性能、抗腐蚀性能和抗热冲击性能,锻轧后进行固溶热处理,确保组织中的 $M_{23}C_6$ 相和 $\sigma$ 相等第二相完全固溶。第二相的固溶导致晶界的钉扎力减弱,在高温条件下,晶粒尺寸发生长大。较大的晶粒尺寸会恶化储罐用钢的强韧性,而较小晶粒会增大储罐用钢的晶界比面积,容易产生沿晶界粘性滑动、变形或破坏,不利于储罐用钢在服役环境中保持稳定的抗蠕变性能。为保证储罐用钢良好的力学性能,选择1150℃保温90min的固溶热处理参数,可以得到合适的晶粒尺寸并保持良好的力学性能。

### 3 结论

(1)通过查阅文献资料及成分性能对比,YUS701钢具备用于制造高放废物玻璃固化体储罐的可行性。

(2)改进型YUS701钢成分设计宜采用低碳含铌,需经电渣重熔,锻轧变形温度需高于1100℃且变形速率控制在0.01~10 s<sup>-1</sup>,固溶热处理参数宜选择1150℃保温90min。

(3)通过优化得到的YUS701 mod 钢,各项力学性能均可满足下一代储罐用钢期望值的要求。

### 参考文献

- [1] 王宇,邢庆立,孟保健,等.高放废物玻璃固化技术研究进展[J].中国建材科技,2020,29(4):26-28.
- [2] 徐潇潇,张建岗,汤荣耀,等.高放废物地质处置容器材料选择和腐蚀行为研究进展[J].辐射防护,2013,33(5):312-321.
- [3] 张琦超,蒋以山,赵欣,等.高放射性核废料辐射对深地质处置环境和储罐材料危害的研究进展[J].装备环境工程,2022,19(10):86-93.
- [4] 王驹,徐国庆,郑华铃,等.中国高放废物地质处置研究进展:1985~2004[J].世界地质科学,2005,22(1):5-16.
- [5] 卓均之.我国首座硅钢环形退火炉钢结构制造技术[J].施工技术,1997(7):34-35.
- [6] 吴佑明,范崇显,潘春旭,等.奥氏体不锈钢内罩高温腐蚀及其寿命研究[J].焊接技术,2001,30(1):40-41.
- [7] 王宇雁,李权,黎振华,等.ROF炉内罩用YUS701钢服役前后的对比分析[J].材料热处理学报,2017,38(5):93-98.
- [8] Maruyama K, Sawada K, Koike J I. Advances in physical metallurgy and processing of steels. strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel[J]. ISIJ International, 2001, 41(6): 641-653.
- [9] 冯仁辉,潘春旭,吴佑明,等.奥氏体不锈钢ROF内罩的失效机理分析[J].机械工程材料,2000,24(2):45-47.
- [10] 廖礼宝.高温环形热处理炉进口工艺罩失效机理分析[J].冶金设备,2023,285:98-103.
- [11] 范丽霞,潘春旭,蒋昌忠,等.奥氏体不锈钢超高温服役过程中组织转变和晶界特征的EBSD研究[J].中国体视学与图像分析,2005,10(4):233-236.
- [12] 杨洋,王成铎,王光辉,等.铌对奥氏体耐热钢组织和高温抗氧化性能的影响[J].铸造,2018,67(2):112-117.
- [13] 刘睿智,谭建兴,闫建新,等.253MA耐热不锈钢EAF-AOD-LF-板坯连铸生产工艺实践[J].特殊钢,2020,41(2):40-42.
- [14] 白晋钢,郭宏钢,王明涛.新型高硅奥氏体耐热不锈钢TD305B的高温抗氧化性[J].特殊钢,2012,33(6):43-45.
- [15] 付颖.不锈钢YUS701轧制表面裂纹研究及生产工艺优化[J].中国金属通报,2016,(07):85-86.