



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108950404 A

(43)申请公布日 2018.12.07

(21)申请号 201810921402.3

(22)申请日 2018.08.13

(71)申请人 广东省材料与加工研究所

地址 510000 广东省广州市天河区长兴路
363号

(72)发明人 郑开宏 王帅 王娟 王海艳
郑志斌 龙骏

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理
事务所(普通合伙) 11371

代理人 余剑琴

(51)Int.Cl.

G22C 38/02(2006.01)

G22C 38/04(2006.01)

G22C 38/50(2006.01)

G22C 33/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种含锆的奥氏体耐热钢及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种含锆的奥氏体耐热钢及其制备方法,属于钢铁材料技术领域。一种含锆的奥氏体耐热钢,包括C:0.06~0.2%,Si:0.4~1.0%,Mn:0.5~1.5%,Cr:16~22%,Ni:28~34%,Zr:0.2~0.35%,余量的Fe和杂质元素。该耐热钢具有良好的高温力学性能和高温抗氧化能力,适用于高温环境下服役的耐热设备等材质。一种含锆的奥氏体耐热钢的制备方法,包括:按配比将原料混合熔化、浇注成形,再进行后处理。该制备方法操作简单,可控性强,易于工业化生产。

1. 一种含锆的奥氏体耐热钢,其特征在于,按质量百分比计,包括C:0.06~0.2%,Si:0.4~1.0%,Mn:0.5~1.5%,Cr:16~22%,Ni:28~34%,Zr:0.2~0.35%,余量的Fe和杂质元素。

2. 根据权利要求1所述的含锆的奥氏体耐热钢,其特征在于,按质量百分比计,所述C为0.1~0.2%,所述Si为0.5~0.7%,所述Mn为0.8~1.5%,所述Cr为16.5~20%,所述Ni为30~33%,所述Zr为0.2~0.32%。

3. 根据权利要求1所述的含锆的奥氏体耐热钢,其特征在于,按质量百分比计,所述含锆的奥氏体耐热钢还包括:S \leq 0.03%,P \leq 0.03%。

4. 一种如权利要求1至3任一项所述的含锆的奥氏体耐热钢的制备方法,其特征在于,包括:按配比将原料混合熔化、浇注成形,再进行后处理。

5. 根据权利要求4所述的含锆的奥氏体耐热钢的制备方法,其特征在于,包括:按配比称重废钢、硅铁、锰铁、铬铁、镍铁和锆铁合金;

将所述废钢在电炉中加热熔化,待第一钢水溶清后与所述硅铁、所述锰铁混合得第二钢水,待所述第二钢水熔清、脱氧后,与所述铬铁、所述镍铁混合得第三钢水,经过脱氧、除渣后,将所述第三钢水与所述锆铁合金混合,静置后将混合得到的第四钢水倒入铸型浇注成形;

浇注完成后取出铸件,对所述铸件进行冷却、清砂、打磨处理。

6. 根据权利要求5所述的含锆的奥氏体耐热钢的制备方法,其特征在于,所述废钢在所述电炉中加热熔化的温度为1440~1460℃。

7. 根据权利要求5或6所述的含锆的奥氏体耐热钢的制备方法,其特征在于,所述第一钢水与所述硅铁、所述锰铁混合的方法包括:将所述硅铁、所述锰铁加至所述第一钢水,并升高温度至1510~1530℃。

8. 根据权利要求5所述的含锆的奥氏体耐热钢的制备方法,其特征在于,所述第二钢水与所述铬铁、所述镍铁混合的方法包括:将所述铬铁、所述镍铁加至所述第二钢水,并升高温度至1600~1630℃。

9. 根据权利要求5所述的含锆的奥氏体耐热钢的制备方法,其特征在于,所述第三钢水与所述锆铁合金混合的方法包括:经过除渣后,将所述第三钢水迅速出炉倒入底端放置所述锆铁合金的浇包中,此时所述浇包中的所述第四钢水温度为1560~1580℃。

10. 根据权利要求5所述的含锆的奥氏体耐热钢的制备方法,其特征在于,静置至所述第四钢水的温度为1530~1550℃,再将所述第四钢水倒入所述铸型浇注成形。

一种含锆的奥氏体耐热钢及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钢铁材料技术领域,且特别涉及一种含锆的奥氏体耐热钢及其制备方法。

背景技术

[0002] 奥氏体不锈钢具有优良的耐腐蚀性、焊接性及综合力学性能,在航空航天、化工、原子能等行业中得到了广泛应用。但普通耐热钢工作温度超过900℃,强度开始明显下降,氧化速度也明显加快。由于技术的发展,耐热材料所服役的温度越来越高,使用条件更加的复杂,所以超高温条件下工作设备的增多,高温氧化问题已成为制约其应用于高温环境的重要因素。因此,开发适合超高温条件下工作的耐热钢材料越来越显得紧迫。目前关于提高耐热钢的使用寿命,国内、外学者及生产企业进行了诸多研究和探索。实际上,国内外关于新型耐热钢材质的开发在高温性能(力学性能及抗氧化性能)方面并没有实质性突破。

[0003] 在高温合金中,一些微量元素可以以很低的含量显著影响其力学性能,成为高温合金领域的研究热点。但微量元素对高温合金的影响往往具有多样性,一些通常认为是有害或者有益的元素,在不同条件下,其作用可以发生较大地甚至是相反的转化,不同的合金体系下,不同的微量元素对合金的作用和规律和作用机理不尽相同。因此具有良好性能的耐热钢对于钢材的发展具有重要的意义。

发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种含锆的奥氏体耐热钢,该耐热钢具有良好的高温力学性能和高温抗氧化能力,适用于高温环境下服役的耐热设备等材质。

[0005] 本发明的另一目的在于提供上述含锆的奥氏体耐热钢的制备方法,该制备方法操作简单,可控性强,易于工业化生产。

[0006] 本发明解决其技术问题是采用以下技术方案来实现的。

[0007] 本发明提出一种含锆的奥氏体耐热钢,按质量百分比计,包括C:0.06~0.2%,Si:0.4~1.0%,Mn:0.5~1.5%,Cr:16~22%,Ni:28~34%,Zr:0.2~0.35%,余量的Fe和杂质元素。

[0008] 本发明提出一种含锆的奥氏体耐热钢的制备方法,包括:按配比将原料混合熔化、浇注成形,再进行后处理。

[0009] 本发明的有益效果包括:

[0010] 本发明通过加入锆元素,并合理控制碳、硅、锰、铬、镍以及锆的含量,通过本发明提供的制备方法,得到具有良好高温力学性能和高温抗氧化能力的奥氏体耐热钢。700℃时材料的抗拉强度和伸长率分别为大于290MPa和大于30%;在1000℃氧化150h单位面积的氧化增重小于28.3g/m²。适用于高温环境下服役的耐热设备等材质。该制备方法操作简单,可控性强,易于工业化生产。

具体实施方式

[0011] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0012] 下面对本发明实施例的一种含锆的奥氏体耐热钢及其制备方法进行具体说明。

[0013] 本发明实施例提供了一种含锆的奥氏体耐热钢,按质量百分比计,包括C:0.06~0.2%,Si:0.4~1.0%,Mn:0.5~1.5%,Cr:16~22%,Ni:28~34%,Zr:0.2~0.35%,余量的Fe和杂质元素。

[0014] 在上述化学成分上,碳是有效地赋予耐热钢所需的适宜的拉伸强度和高温持久强度的组分。然而,如果碳含量过高,将使得合金的韧性降低并可能破坏焊接性。为此,本发明中碳含量限定为0.06~0.2%。碳含量可以为0.07%、0.08%、0.09%。优选地,碳含量可以为0.1~0.2%,其中,碳含量可以为0.11%、0.13%、0.15%、0.16%、0.19%。

[0015] 硅有利于改善耐热钢的抗高温氧化性,但过量的硅将破坏合金的焊接性能,如果长期暴露在高温环境下容易形成 σ 相破坏合金的延展性和韧性。为此,硅含量限定为0.4~1.0%,硅含量可以为0.42%、0.45%、0.48%、0.71%、0.77%、0.79%、0.81%、0.82%、0.84%、0.88%、0.90%、0.94%、0.97%。优选地,硅含量可以为0.5~0.7%,其中,硅含量可以为0.51%、0.53%、0.58%、0.62%、0.67%、0.69%。

[0016] 锰能稳定奥氏体,并能增加氮在奥氏体中的溶解度,锰含量过高会有损于抗氧化性,降低合金的蠕变极限。为此,锰含量不应超过1.5%,本发明中锰含量为0.5~1.5%。锰含量可以为0.55%、0.6%、0.65%、0.7%、0.75%。优选地,锰含量为0.8~1.5%。其中,锰含量可以为0.85%、0.9%、1.0%、1.05%、1.1%、1.3%。

[0017] 铬能提高耐热钢的抗氧化性和耐蚀性,在氧化的介质中能形成致密的含铬的氧化膜,能组织金属基体的继续破坏。就这方面而言,为了达到足够的耐蚀性,要求铬含量至少20%。然而如果铬含量过高,为了稳定奥氏体并抑制 σ 相的形成就需要增加镍的含量,基于这些考虑,铬含量限制在16~22%。铬含量可以为20.5%、21%、21.5%。优选地,铬含量为16.5~20%。其中,铬含量可以为17%、17.5%、18%、19%、19.5%。

[0018] 镍是强烈形成并稳定奥氏体且扩大奥氏体相区的元素,在特定的铬含量下,增加镍含量抑制氧化物生长速度并增加形成连续氧化铬层的趋势。因此,镍含量优选在28~34%。镍含量可以为28.5%、29%、33.5%。优选地,镍含量为30~33%。其中,镍含量可以为30.5%、31%、31.5%、32%。

[0019] 微量元素不仅能净化钢液,而且能细化钢的凝固组织,改变夹杂物的性质、形态和分布,从而提高钢的各项性能。作为表面活性元素,其能增加晶界扩散激活能,既能阻碍晶界滑动,又增大晶界裂纹的表面能,对提高持久强度十分有效;另外,微量钒可使耐热钢在高温状态下的氧化层生长速度受到抑制,所形成的氧化层与基体结合良好,在高温循环作用下能保护基体不被进一步氧化。

[0020] 锆在一些高温合金中被看做一个清洁元素,通过与C和S的结合形成碳化物和碳硫化合物,并降低这些元素在晶界的固溶浓度,因此加入锆有助于净化晶界,增强晶界结合

力,进而有利于保持合金的高温强度和持久塑性。本发明锆含量为0.2~0.35%。可以为0.33%、0.34%。优选地,锆含量为0.2~0.32%。其中,锆含量可以为0.21%、0.22%、0.23%、0.26%、0.27%、0.29%。

[0021] 进一步地,在本发明较优的实施例中,奥氏体耐热钢含有少量的硫和磷,需要说明的是, $S \leq 0.03\%$, $P \leq 0.03\%$ 。硫和磷的含量较多会影响奥氏体耐热钢的高温力学性能和高温抗氧化能力,因此需控制其含量。

[0022] 本发明实施例提供了上述含锆的奥氏体耐热钢的制备方法,包括:按配比将原料混合熔化、浇注成形,再进行后处理。

[0023] 具体的,本发明以废钢、锰铁和硅铁、铬铁、镍铁和锆铁为原材料,按照锆改性耐热钢的各成分重量百分比,计算并称重各原材料,进行配料。

[0024] 将废钢在电炉中加热至 $1440^{\circ}\text{C} \sim 1460^{\circ}\text{C}$ 熔化成第一钢水,待第一钢水熔清后,依次加入锰铁和硅铁熔清得第二钢水,使温度达到 $1510^{\circ}\text{C} \sim 1530^{\circ}\text{C}$,并采用铝丝脱氧。再依次加入镍铁、铬铁,升温至第三钢水温度达到 $1600^{\circ}\text{C} \sim 1630^{\circ}\text{C}$,再次采用铝丝脱氧。

[0025] 对第三钢水液面除渣后,将第三钢水迅速出炉倒入底端放置锆铁的浇包中,此时包中第四钢水温度控制在 $1560^{\circ}\text{C} \sim 1580^{\circ}\text{C}$,静置一段时间使第四钢水温度降为 $1530^{\circ}\text{C} \sim 1540^{\circ}\text{C}$ 时,将第四钢水倒入铸型浇注成形,即得到铸态耐热钢件。浇注完成10小时后打箱取出铸件。本发明中的第一钢水、第二钢水、第三钢水以及第四钢水是为了明确原料的混合顺序,在具体实施例中对其命名不做强制要求。本发明的实施例采用铝丝脱氧,铝丝脱氧为本技术领域的通用技术,在本发明的其他实施例中,可以采用其他的脱氧方法,本发明对其不做限定。

[0026] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0027] 实施例1

[0028] 本实施例提供了一种含锆的奥氏体耐热钢及其制备方法,包括:

[0029] 本实施例含锆的奥氏体耐热钢的化学成分(重量百分数):0.14%C,0.50%Si,0.82%Mn,19.8%Cr,33.6%Ni,0.2%Zr, $S \leq 0.03\%$, $P \leq 0.03$ 其余为Fe和不可避免的杂质元素。

[0030] 计算并称重上述熔炼所需的原材料:废钢、锰铁、硅铁、铬铁、镍铁和锆铁,进行配料。

[0031] 将废钢在电炉中加热至 1450°C 熔化,待钢水熔清后,依次加入锰铁和硅铁熔清后使温度达到 1520°C ,并采用铝丝脱氧后,依次加入镍铁、铬铁后使此时钢水温度达到 1610°C ,再次采用铝丝脱氧并在钢水液面除渣后,将钢水迅速出炉倒入底端放置锆铁的浇包中,此时包中钢水温度控制在 1570°C ,静置一段时间使钢水温度降为 1538°C ,将钢水倒入铸型浇注成形,即得到铸态耐热钢件。

[0032] 浇注完成10小时后打箱取出铸件;冷却后,经清砂、打磨等处理,获得含锆的奥氏体耐热钢铸件。铸件抗氧化性能测试结果为: 700°C 时材料的抗拉强度和伸长率分别为348MPa和36.7%;在 1000°C 氧化150h单位面积的氧化增重 $28.3\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0033] 实施例2

[0034] 本实施例提供了一种含锆的奥氏体耐热钢及其制备方法,包括:

[0035] 本实施例含锆的奥氏体耐热钢的化学成分(重量百分数):0.16%C,0.62%Si,

1.2%Mn, 18.4%Cr, 30.6%Ni, 0.26%Zr, $S \leq 0.03\%$, $P \leq 0.03\%$ 其余为Fe和不可避免的杂质元素。

[0036] 计算并称重上述熔炼所需的原材料:废钢、锰铁、硅铁、铬铁、镍铁和锆铁,进行配料。

[0037] 将废钢在电炉中加热至1455℃熔化,待钢水熔清后,依次加入锰铁和硅铁熔清后使温度达到1530℃,并采用铝丝脱氧后,依次加入镍铁、铬铁后使此时钢水温度达到1620℃,再次采用铝丝脱氧并在钢水液面除渣后,将钢水迅速出炉倒入底端放置锆铁的浇包中,此时包中钢水温度控制在1575℃,静置一段时间使钢水温度降为1525℃,将钢水倒入铸型浇注成形,即得到铸态耐热钢件。

[0038] 浇注完成10小时后打箱取出铸件;冷却后,经清砂、打磨等处理,获得含锆的奥氏体耐热钢铸件。铸件抗氧化性能测试结果为:700℃时材料的抗拉强度和伸长率分别为336MPa和38.7%;在1000℃氧化150h单位面积的氧化增重27.5g/m²。

[0039] 实施例3

[0040] 本实施例提供了一种含锆的奥氏体耐热钢及其制备方法,包括:

[0041] 本实施例含锆的奥氏体耐热钢的化学成分(重量百分数):0.19%C,0.59%Si,1.48%Mn,20.4%Cr,32.3%Ni,0.32%Zr, $S \leq 0.03\%$, $P \leq 0.03\%$ 其余为Fe和不可避免的杂质元素。

[0042] 计算并称重上述熔炼所需的原材料:废钢、锰铁、硅铁、铬铁、镍铁和锆铁,进行配料。

[0043] 将废钢在电炉中加热至1460℃熔化,待钢水熔清后,依次加入锰铁和硅铁熔清后使温度达到1530℃,并采用铝丝脱氧后,依次加入镍铁、铬铁后使此时钢水温度达到1630℃,再次采用铝丝脱氧并在钢水液面除渣后,将钢水迅速出炉倒入底端放置锆铁的浇包中,此时包中钢水温度控制在1575℃,静置一段时间使钢水温度降为1540℃,将钢水倒入铸型浇注成形,即得到铸态耐热钢件。

[0044] 浇注完成10小时后打箱取出铸件;冷却后,经清砂、打磨等处理,获得含锆的奥氏体耐热钢铸件。铸件抗氧化性能测试结果为:700℃时材料的抗拉强度和伸长率分别为296MPa和30.8%;在1000℃氧化150h单位面积的氧化增重21.3g/m²。

[0045] 对比例1

[0046] 本对比例提供了一种奥氏体耐热钢及其制备方法,包括:

[0047] 本对比例中奥氏体耐热钢的化学成分(重量百分数):0.12%C,0.46%Si,0.51%Mn,17.5%Cr,29.8%Ni, $S \leq 0.03\%$, $P \leq 0.03\%$, 其余为Fe和不可避免的杂质元素。

[0048] 计算并称重上述熔炼所需的原材料:废钢、锰铁、硅铁、铬铁和镍铁,进行配料。

[0049] 将废钢在电炉中加热至1440℃熔化,待钢水熔清后,依次加入锰铁和硅铁熔清后使温度达到1510℃,并采用铝丝脱氧后,依次加入镍铁、铬铁后使此时钢水温度达到1610℃,再次采用铝丝脱氧并在钢水液面除渣后,将钢水迅速出炉倒入浇包中,此时包中钢水温度控制在1565℃,静置一段时间使钢水温度降为1530℃,将钢水倒入铸型浇注成形,即得到铸态耐热钢件。

[0050] 浇注完成10小时后打箱取出铸件;冷却后,经清砂、打磨等处理,获得的奥氏体耐热钢铸件。铸件抗氧化性能测试结果为:700℃时材料的抗拉强度和伸长率分别为265MPa和

25.6%；在1000℃氧化150h单位面积的氧化增重34.2g/m²。

[0051] 对比例2

[0052] 本对比例提供了一种含锆的奥氏体耐热钢及其制备方法,包括:

[0053] 本实施例含锆的奥氏体耐热钢的化学成分(重量百分数):0.12%C,0.45%Si,0.5%Mn,16.5%Cr,28.9%Ni,0.15%Zr,S≤0.03%,P≤0.03%,其余为Fe和不可避免的杂质元素。

[0054] 计算并称重上述熔炼所需的原材料:废钢、锰铁、硅铁、铬铁、镍铁和锆铁,进行配料。

[0055] 将废钢在电炉中加热至1445℃熔化,待钢水熔清后,依次加入锰铁和硅铁熔清后使温度达到1515℃,并采用铝丝脱氧后,依次加入镍铁、铬铁后使此时钢水温度达到1610℃,再次采用铝丝脱氧并在钢水液面除渣后,将钢水迅速出炉倒入底端放置锆铁的浇包中,此时包中钢水温度控制在1570℃,静置一段时间使钢水温度降为1530℃,将钢水倒入铸型浇注成形,即得到铸态耐热钢件。

[0056] 浇注完成10小时后打箱取出铸件;冷却后,经清砂、打磨等处理,获得含锆的奥氏体耐热钢铸件。铸件抗氧化性能测试结果为:700℃时材料的抗拉强度和伸长率分别为273MPa和26.6%；在1000℃氧化150h单位面积的氧化增重32.8g/m²。

[0057] 试验例

[0058] 分别对实施例1~3、对比例1~2制备的奥氏体耐热钢进行性能测试,由测试结果可知,相比与对比例,实施例制得的奥氏耐热钢的高温力学性能和高温抗氧化性能均较好,即未添加锆元素或者少量添加锆元素均会影响奥氏体耐热钢的性能。通过本发明提供的制备方法制得的耐热钢在700℃时的抗拉强度大于296MPa,最高可达到348MPa,伸长率大于30%,最高可达到38.7%,1000℃氧化150h单位面积氧化增重小于28.3g/m²,最小可达21.3g/m²。说明本发明提供的制备方法较为科学合理,可以制得具有良好的高温力学性能和高温抗氧化能力的奥氏体耐热钢。

[0059] 以上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。本发明的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本发明的范围,而是仅仅表示本发明的选定实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作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。