

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷
C22C 38/50

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98123173. X

[45]授权公告日 2002 年 11 月 6 日

[11]授权公告号 CN 1093887C

[22]申请日 1998. 12. 7 [21]申请号 98123173. X
[30]优先权
[32]1997. 12. 5 [33]SE [31]9704538 - 9
[73]专利权人 桑德维克公司
地址 瑞典桑德维肯
[72]发明人 约翰·林登
审查员 王怀东

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 林晓红

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54]发明名称 具有良好抗氧化性的奥氏体不锈钢
[57]摘要

提供了一种新的按如下分析组分的奥氏体不锈钢：
C: <0. 12, Si: <1. 0, Cr: 16 - 22, Mn: <2. 0, Ni: 8 - 14, Mo: <1. 0, Ti: >4 倍的 C% (重量) 并且 <0. 8, 或者 Nb: 8 倍于 C% (重量) 并且 <1. 0, S: <0. 03, O: <0. 03, N: <0. 05, La: ≥0. 02 和 ≤0. 11, 余量为 Fe 和正常出现的杂质。该新型钢特别合于用作过热器钢和换热器钢。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、按如下分析成分（%重量）的奥氏体不锈钢：

C: <0.12,

Si: <1.0,

Cr: 16—22,

Mn: <2.0,

Ni: 8-14,

Mo: <1.0,

Ti: >4 倍的 C%（重量）并且<0.8, 或者 Nb: 8 倍的 C%（重量）并且<1.0,

S: <0.03,

O: <0.03,

N: <0.05,

La: ≥ 0.02 并 ≤ 0.11 ,

余量为 Fe 和正常出现的杂质。

2、如权利要求 1 的钢，其中，碳含量在 0.04-0.08%（重量）之间。

3、如权利要求 1 或 2 的钢，其中，硅含量在 0.3-0.7%（重量）之间。

4、如权利要求 1 或 2 的钢，其中，铬含量在 17-20%（重量）之间。

5、如权利要求 1 或 2 的钢，其中，锰含量在 1.3-1.7%（重量）之间。

6、如权利要求 1 或 2 的钢，其中，镍含量在 9.0-13.0%（重量）之间。

7、如权利要求 1 或 2 的钢，其中，La 含量 $\geq 0.05\%$ （重量）且 $\leq 0.10\%$ （重量）。

- 8、如权利要求 1—7 之中任一项的钢作为过热器钢的应用。
- 9、如权利要求 8 的应用，用于燃煤锅炉中的过热器钢。
- 10、如权利要求 1—7 之中任一项的钢作为热交换器钢的应用。
- 11、如权利要求 10 的应用，用于乙烯炉的对流部件。

具有良好抗氧化性的奥氏体不锈钢

本发明涉及按照权利要求 1 的奥氏体不锈钢。在用作过热器钢方面，举例而言，诸如在常用燃煤锅炉中，它具有特别良好的抗氧化性。

对被用于高温场合的材料，要求在升温下有良好的抗氧化和抗腐蚀性、强度以及结构稳定性。结构稳定性意指的是，在使用期间材料结构不应变坏，形成引起脆性的相。材料的选择要依赖于温度、载荷，以及必然考虑的费用而定。

对本发明十分重要的在高温范围的抗氧化性意指的是，该材料在所受的环境之中的抗氧化能力。在氧化条件下，也即在包含有氧化气体（主要是氧和水蒸气）的气氛中，在该钢的表面生成氧化层。当该氧化层达到一定厚度，氧化物鳞片脱离该表面，即一种被称为起鳞的现象。由于起鳞，新的金属表面被曝置，这些表面也氧化。按此，由于钢不断地转变成氧化物的事实，其载荷能力逐步变坏。

起鳞也产生其它问题。在过热器的管中，氧化物鳞片由蒸汽带出，并且，如果这些鳞片积累起来（例如，在弯头处），可能会堵塞管中的蒸汽流动，并且，会因过热而引起破裂。再有，氧化物鳞片在透平机系统中可能会引起所谓的固体颗粒腐蚀。起鳞也可能在锅炉中造成表现为低效率、难以预测的检修停运和高检修费用的大问题。起鳞问题较小可以使运行的锅炉有较高的蒸汽温度，它有助于提高动力经济性。

按此，具有良好抗氧化性的材料所形成的氧化物，应当具有缓慢生长并对金属表面有强附结力的能力。材料所受的温度越高，氧化物的形成就越强烈。材料的抗氧化性的度量是所谓的起鳞温度。它被定义为，与氧化相关的材料损耗量等于某一定值（举例而言：

1.5g/m²·h) 时的温度。

提高抗氧化性的常用方法是添加铬，通过使材料产生一保护性氧化物层提高抗氧化性。在升温下，材料要受到蠕变变形。通过添加奥氏体稳定物质（诸如：镍）所制得的奥氏体基质，由于极小二次相沉积（例如，碳化物），对蠕变强度产生有利的影响。进入钢中铬的合金化增加了析出所谓 σ 相的趋势。如上所述，此点可通过添加奥氏体稳定化物质镍来抵消。

锰和镍两者对该材料的结构稳定性都有正面影响。这些元件都起稳定奥氏体元素的作用，也即，它们抵消在操作期间造成脆性 σ 相的析出。通过与硫的结合，锰也提高了在焊接期间的抗热裂性(heat check resistance)。良好的可焊接性构成该材料的一个重要性质。

18Cr—10Ni 型奥氏体不锈钢具有这些性质的优良结合，因此，常常应用于高温场合。频繁使用的这类合金是 SS2337 (AISI 321 型)，相当于 Sandvik 8R30。该合金由于钛的添加具有良好的强度，并且具有良好抗腐蚀性能，所以多年以来它一直被用于例如动力厂过热器管一类材料中。然而，这种合金的弱点是有限的抗氧化性，形成了对工作寿命和最高使用温度的限制。

苏联发明者证书 SU1038377 揭示了据称有抗应力腐蚀能力的合金钢，主要用于含氯环境。然而，这类问题主要与低温场合而不是与过热场合有关。它包含（按重量%）0.03-0.08C，0.3-0.8Si，0.5-1.0Mn，17-19Cr，9—11Ni，0.35-0.6Mo，0.4-0.7Ti，0.008-0.02N，0.01-0.2Ce，余两为 Fe。此外，举例而言，它的抗热裂性和可焊接性也是不能令人满意的。

按此，本发明的主要目的将是提供在高温场合、主要在一种蒸汽环境下具有非常良好的抗氧化性的 18Cr—10Ni 型钢，并因此有较长的寿命。

本发明的第二个目的将是提供具有较高的最高使用温度的 18Cr

—10Ni 型钢。

按在权利要求 1 中所规定的分析组分提供的钢类，可以令人惊奇地达到上述和其它的目的。

大体上，本发明是由经调整和改进的 SS2337 变种组成的，它的分析成分如下（%重量）：

C: 0.04-0.08

Si: 0.3-0.7

Mn: 1.3-1.7

P: 最大值 0.040

S: 最大值 0.015

Cr: 17.0-17.8

Ni: 10.0-11.1

Mo: 最大值 0.7

Ti: 最大值 0.6

Cu: 最大值 0.6

Nb: 最大值 0.05

N: 最大值 0.050

本发明的主要特点是，把稀土金属，即纯镧，添加到基本上相当于上述 SS2337 的合金中，然而，不同之点是其中某些元素的范围加宽了。纯镧的添加产生了在空气中和水蒸汽中令人惊异的优良的抗氧化性，并保持良好的强度和腐蚀性。广泛的研究已经表明，就氧化性和热加工性而言，该含量的最佳范围是：0.02%（重量）<La ≤0.11%（重量）。不受任何基本理论之束缚，认为氧化性质的提高依赖于被溶解在钢中的稀土元素含量，因此，降低诸如 S，O 和 N 类元素含量是重要的。

下面列举了每一元素优选选用范围：

碳与 Ti 一起给材料提供足够的蠕变强度。过高量会造成碳化铬

沉积，产生两方面负效应：

a) 碳化物在晶粒界面上的析出，增加了晶间腐蚀的危险，也即，该材料被敏化了。

b) 碳化铬与铬结合，会使材料抗氧化性变劣。

由于这些原因，所选用的碳含量最大值为 0.12%（重量），优选的最大值为 0.10%（重量），特别是在 0.04—0.08%（重量）。

硅提供优良的可焊接性和可浇铸性。过高的硅含量会造成脆性。因此，适用的硅含量为最大值 1.0%（重量），优选的最大值为 0.75%（重量），特别是 0.3-0.7%（重量）。

铬提供优良抗腐和抗氧化性。然而，铬是铁素体稳定元素，由于产生所谓的 σ 一相，过高的铬含量会增加脆性的危险。由于这些原因，选用的铬含量范围在 16—22%（重量），优选范围在 17—20%（重量），特别是 17—19%（重量）。

锰对硫有高的亲和力，生成 MnS 。在制作时，这点改善了可加工性，并且在焊接时，提高了对热裂纹形成的抗性。再有，锰是奥氏体稳定剂，它对任何脆性起抵消作用。另一方面，Mn 成为高合金成本的原因之一。由于这些理由，适用的锰含量的选定在最大值 2.0%（重量），优选的范围为 1.3%-1.7%（重量）。

镍是奥氏体稳定剂，添加镍以获得奥氏体结构，提高强度，抵消脆性。然而，镍形成高合金成本，这点与锰相同。由于这些理由，合适的镍含量范围选定在 8—14%（重量），优选范围为 9.0—13.0%（重量），特别是在 9.5—11.5%（重量）。

钼会促进脆性 σ 一相析出。因此，Mo 的含量不应当超过 1.0%（重量）。

钛对碳有高亲和力，通过碳化物形成，提高蠕变强度，在固溶体中的钛也提供良好的蠕变强度。Ti 与碳结合的事实也降低了在晶粒界面析出碳化铬（所谓敏化）的危险。另一方面，过高的钛含量

会产生脆性。由于这些原因，Ti 含量不应当低于碳含量的 4 倍，并且，不超过 0.80%（重量）。

另一可选择方法，可以用铌而不是用钛使该钢稳定化。按与对钛相同理由，适用的铌含量不应当低于碳含量的 8 倍，并且不应当超过 1.0%（重量）。

氧、氮和硫一般以氧化物、氮化物和硫化物形式与所选用的稀土金属相结合。因此，这些元素不会提高抗氧化性。由于这些原因，S 和 O 两元素之中每一元素的含量不应超过 0.03%（重量），N 元素含量不应超过 0.05%（重量）。优选的 S 和 O 含量不应超过 0.005%（重量），N 含量不应超过 0.02%（重量）。

铈如上所述可提高抗氧化性，也以小量方式添加。低于某一浓度，这种提高效果不明显。在添加量超过某一限度后，抗氧化性不会进一步提高。由于这些理由，合适的铈含量选定在 0.02-0.11%（重量）之间，优选范围为 0.05-0.10%（重量）。

以下结合附图详细说明本发明。附图中：

图 1 显示在 700℃水蒸气中氧化试样 3000 小时的试验结果；

图 2 显示铈对试样加工性的影响。

通过在 HF 炉中熔融制备具有不同稀土金属含量的 SS2337 熔体，并浇铸成锭。其化学组分示于下表 1 中。从该锭横截锯切 10mm 厚的板，其后，将其热轧成大约 4mm 厚度的板。这一步骤的目的将是粉碎铸造结构，获得一种大小均匀的粒径。同时，获得该合金热加工性的指标。其后，根据这类钢的实际用途，使该热轧板退火，也即在 1055℃下保持 10 分钟，随后进行水淬火。

表 1

		批号					
		654629	654695	654699	654705	654710	654696
C	%	0.078	0.063	0.067	0.064	0.063	0.063
Si	%	0.39	0.40	0.42	0.42	0.40	0.40
Mn	%	1.49	1.44	1.53	1.51	1.46	1.48
P	%	0.023	0.024	0.025	0.024	0.023	0.023
S	ppm	6	12	10	5	9	5
Cr	%	17.32	17.42	17.34	17.31	17.51	17.47
Ni	%	10.11	10.26	10.17	10.17	10.15	10.19
Mo	%	0.19	0.26	0.26	0.25	0.25	0.26
Ti	%	0.51	0.42	0.45	0.41	0.43	0.41
N	%	0.008	0.009	0.010	0.010	0.011	0.011
Ce	%	<0.01	<0.01	<0.01	0.11	<0.01	0.05
La	%	<0.005	<0.005	0.11	<0.005	0.05	<0.005
Nd	%	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Pr	%	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
REM*	%	<0.01	<0.01	0.11	0.11	0.05	0.05
O	ppm	22	31	31	29	54	62

为进行氧化试验，切成 $15 \times 30\text{mm}$ 大小的所谓氧化试样的矩形条，用 200 目砂纸研磨表面。其后，在 700°C 水蒸气中氧化试样 3000 小时。在图 1 中可见该试验结果。在该图中已经描出了在水蒸气中氧化期间的重量变化对试验时间的函数曲线。

在图 1 中，可以见到无任何稀土金属的 SS2337 试样（批号 654695），在 700°C 蒸汽中 1000 小时后重量减少，此点意味着材料

剥落，也即，氧化物鳞片的掉落。对已与纯镧和与其它稀土金属合金化的批号，仅发生稍微的重量增加。此点表明，该金属形成了具有良好粘附力的氧化物。如上所述，这是一种适用于过热器管的合金的理想性质。

为了寻找出稀土金属 Ce 和 La 对热加工性能的影响，进行了这样的研究。根据上述步骤制作批样，其后，进行不同温度下热张力试验。图 2 的结果表明，镧对热加工性不会有负面影响，Ce 也是这种情况。

氧化性质的改进来自存在于钢溶体中的 La 量。诸如硫、氧和氮元素易于和已在钢熔体中的 La 反应，生成稳定的硫化物、氧化物和氮化物。因此，被结合在这些化合物中的 La，不再对氧化性产生影响。为此，应当保持 S，O，N 的低含量。

进行的蠕变试验证明稀土金属合金材料不会损害蠕变强度。

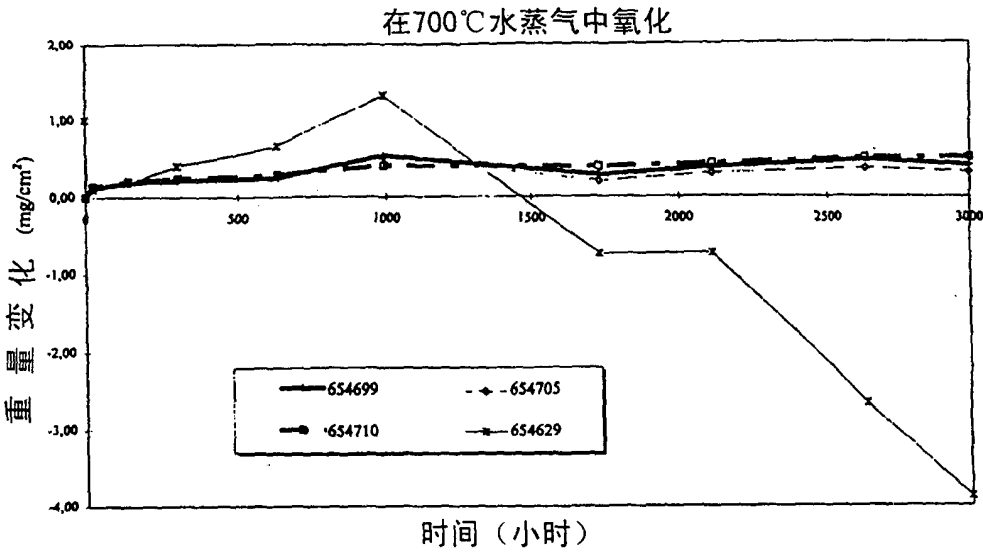


图1

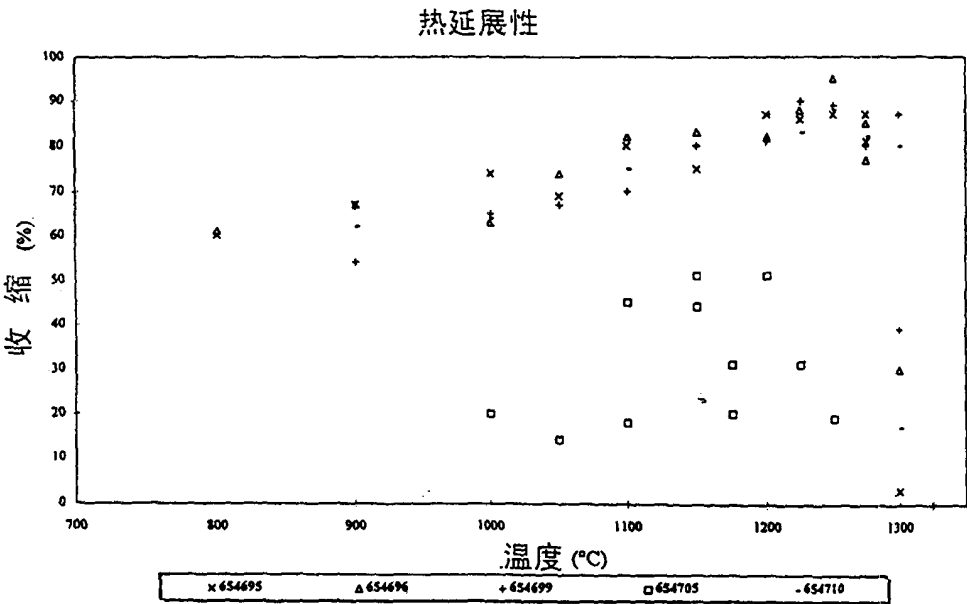


图2